

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE



CNEN/SP

ipen

*Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares*

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO RADIOLÓGICA DE UM SOLO AGRÍCOLA NAS PROXIMIDADES DE UMA MINA DE URÂNIO

MARLENE SOTTO-MAYOR FLUES SZELES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dra. Barbara Paci Mazzilli

**São Paulo
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO RADIOLÓGICA DE UM SOLO AGRÍCOLA
NAS PROXIMIDADES DE UMA MINA DE URÂNIO

MARLENE SOTTO-MAYOR FLUES SZELES



TESE	APRESENTADA	COMO	PARTE	DOS		
REQUISITOS	PARA	OBTENÇÃO	DO	GRAU		
DE	"	DOUTOR	EM	CIÊNCIAS	"	NA
ÁREA	DE	TECNOLOGIA	NUCLEAR.			

Orientador : Dra. Barbara Paci Mazzilli

SÃO PAULO

1994

" Arbeite und strebe,
aber : lebe. "
C.F.

für meine besten Freunde
Barbara, Marina und Ivan

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças ao estímulo e colaboração de várias pessoas e instituições. Entre as instituições devo ressaltar o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP), Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (GSF-ISS) e o Conselho Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento (CNPq).

Inicialmente, gostaria de agradecer ao Dr. Bunzl pela oportunidade de realizar a parte experimental deste trabalho no Laboratório do Instituto de Proteção Radiológica (ISS) do Forschungszentrum GSF e de sua valiosa orientação para o trabalho.

Agradeço, também :

Ao Dr. Winkler, Herr Hötzel e Herr Kracke pela precisa orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório Frau Tschöpp, Herr Dietl, Herr Schultz e Frau Keusch pelo apoio e companherismo.

Ao Dr. Laércio Vinhas pela oportunidade da realização deste trabalho.

À Dra. Linda V.E. Caldas, chefe do Serviço de Proteção Radiológica, pela confiança expressada.

Aos amigos Dr. Goro Hiromoto e Dra. Ana Maria G. Figueiredo pelas discussões e sugestões em assuntos específicos.

Às amigas Celina, Sandra, Joselene e Iara pelo incentivo e ajuda durante a elaboração da tese.

À Dra. Barbara Mazzilli pela orientação, apoio e incentivo nas horas mais difíceis deste trabalho. Minha eterna gratidão e admiração.

Aos amigos da Divisão de Monitoração Ambiental.

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO RADIOLÓGICA DE UM SOLO AGRÍCOLA NAS PROXIMIDADES DE UMA MINA DE URÂNIO

Marlene Sotto-Mayor Flues Szeles

RESUMO

Estudou-se o efeito da contaminação de um solo agrícola sob influência de um sistema de exaustão de uma mina de urânio em descomissionamento. A técnica desenvolvida permitiu a avaliação da contaminação apesar da instalação não apresentar dados de monitoração pré-operacional e operacional.

A determinação da atividade dos radionuclídeos (^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{137}Cs e ^{40}K) em função da distância do sistema de exaustão permitiu verificar um aumento da concentração de todos os radionuclídeos no solo nas áreas próximas ao ventilador. Constatou-se que ^{210}Pb apresentou a maior contaminação e efeitos menores foram observados para ^{238}U e ^{226}Ra .

O cálculo das razões $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ e $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ apresentou um valor médio de 1,04 e 1,43, respectivamente, na área fora da influência do ventilador. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura.

Foi aplicada a função variograma nas amostras de solo fora da área de influência da mina e constatou-se que os resultados de ^{210}Pb e ^{226}Ra apresentaram uma correlação espacial para pontos distanciados de até 30 e 40m, respectivamente. O ^{40}K apresentou uma correlação espacial mais ampla, indicando uma influência adicional decorrente do uso de fertilizantes.

O processo de extração sequencial foi empregado para investigar a especiação e biodisponibilidade dos radionuclídeos e do chumbo estável nas várias camadas do solo (fração I dos íons trocáveis, fração II dos íons ligados ao carbonato e fração III dos íons ligados aos óxidos de Fe e Mn). Verificou-se pelos resultados dessas análises que no solo próximo ao sistema de exaustão os radionuclídeos mais extraídos foram ^{210}Pb , ^{238}U e ^{226}Ra . O ^{210}Pb foi mais extraído na fração I e III enquanto o ^{238}U e o ^{226}Ra foram igualmente extraídos na fração II e III. Observou-se, também, que o comportamento da extração sequencial do

^{210}Pb num solo arado e não arado, não é o mesmo. No solo arado o ^{210}Pb é mais extraído na fração II e III enquanto que no solo não arado a maior extração ocorre nas frações I e III. O chumbo estável apresentou um comportamento semelhante ao do ^{210}Pb somente nas frações I e II.

Concluindo, pode-se afirmar que o elemento mais crítico para a contaminação do meio ambiente sob influência da mina é o ^{210}Pb , não só pelo fato de ter apresentado as maiores concentrações no solo, como também, por ter sido o radionuclídeo mais extraído na fração dos íons trocáveis, que é a mais crítica para o meio ambiente.

Comparando-se os resultados obtidos para a concentração dos radionuclídeos no solo com os valores limites adotados para a liberação da área em questão verifica-se que somente o ^{210}Pb pode ser considerado crítico. Entretanto a sua contaminação se limita somente a uma dezena de metros. O restante da área pode ser liberado para uso irrestrito da população.

RADIOLOGICAL IMPACT EVALUATION OF AN URANIUM MINE IN AN AGRICULTURAL SOIL

Marlene Sotto-Mayor Flues Szeles

ABSTRACT

The contamination of a soil near an uranium mine exhaust ventilating shaft was evaluated. The methodology adopted proved to be successful even for facilities which do not present any preoperational or operational results.

The activity concentration of ^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{137}Cs and ^{40}K was measured along a transect of 200m on a field located in the exhaust air direction. The data showed that the activity increased due to the emissions from the mine. The largest effect was observed for ^{210}Pb , whereas smaller effects were observed for ^{238}U and ^{226}Ra .

The activity ratios of $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ in the soil for distances where the contamination was not detectable anymore, were 1,04 and 1,43 , respectively. These results are in good agreement with other data found in the literature.

The semivariograms of the activity concentration of the radionuclides at distances, where the effect of the emissions from the mine was not any longer observable, indicated for ^{210}Pb and ^{226}Ra the presence of a range (30m and 40m, respectively) within which the variance attains its maximum value. The semivariogram observed for ^{40}K , showed a wider range, indicating the influence of an uneven fertilizers application.

A sequential extraction procedure was applied to investigate the speciation of the radionuclides and stable Pb in the soil. The following extractions were carried out: fraction I readily exchangeable, fraction II bound to carbonates and fraction III bound to Fe and Mn oxides. In the soil near the exhaust air the extraction was more effective for ^{210}Pb , ^{238}U and ^{226}Ra . The radionuclide ^{210}Pb was more extracted in fraction I and III, whereas ^{238}U and ^{226}Ra were similarly extracted in fraction II and III . The behaviour of ^{210}Pb was different for the control soil and the agricultural soil. In the control soil ^{210}Pb was more

RADIOLOGICAL IMPACT EVALUATION OF AN URANIUM MINE IN AN AGRICULTURAL SOIL

Marlene Sotto-Mayor Flues Szeles

ABSTRACT

The contamination of a soil near an uranium mine exhaust ventilating shaft was evaluated. The methodology adopted proved to be successful even for facilities which do not present any preoperational or operational results.

The activity concentration of ^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{137}Cs and ^{40}K was measured along a transect of 200m on a field located in the exhaust air direction. The data showed that the activity increased due to the emissions from the mine. The largest effect was observed for ^{210}Pb , whereas smaller effects were observed for ^{238}U and ^{226}Ra .

The activity ratios of $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ in the soil for distances where the contamination was not detectable anymore, were 1,04 and 1,43 , respectively. These results are in good agreement with other data found in the literature.

The semivariograms of the activity concentration of the radionuclides at distances, where the effect of the emissions from the mine was not any longer observable, indicated for ^{210}Pb and ^{226}Ra the presence of a range (30m and 40m, respectively) within which the variance attains its maximum value. The semivariogram observed for ^{40}K , showed a wider range, indicating the influence of an uneven fertilizers application.

A sequential extraction procedure was applied to investigate the speciation of the radionuclides and stable Pb in the soil. The following extractions were carried out: fraction I readily exchangeable, fraction II bound to carbonates and fraction III bound to Fe and Mn oxides. In the soil near the exhaust air the extraction was more effective for ^{210}Pb , ^{238}U and ^{226}Ra . The radionuclide ^{210}Pb was more extracted in fraction I and III, whereas ^{238}U and ^{226}Ra were similarly extracted in fraction II and III . The behaviour of ^{210}Pb was different for the control soil and the agricultural soil. In the control soil ^{210}Pb was more

extracted in fraction II and III, whereas in the the agricultural soil it was more extracted in fraction I and III. Stable Pb and ^{210}Pb presented similar behaviour only in fraction I and II.

Concluding, ^{210}Pb was found to be the most critical radionuclide discharged by the exhaust ventilating shaft. Indeed this radionuclide not only presented higher concentrations in the near soil but also was the more extracted in fraction I, which is most relevant for the environment.

The limits adopted for the soil activity concentration in the descommissioning of the area was 0,2 Bq/g. The results obtained for ^{210}Pb were above this limit only in the first ten meters and the remaining area can be liberated for unrestricted uses.

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO RADIOLÓGICA DE UM SOLO AGRÍCOLA NAS PROXIMIDADES DE UMA MINA DE URÂNIO

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1.Comportamento dos metais pesados e radionuclídeos no ecossistema.....	01
1.1.1.Comportamento específico dos radionuclídeos e metais pesados no compartimento solo do ecossistema.....	04
1.2.Programa de monitoração ambiental.....	09
1.2.1.Programa de monitoração ambiental envolvendo a mineração do urânio.....	12
1.2.2.Estudo de um caso.....	14
1.3.Objetivo do trabalho.....	15

CAPÍTULO 2

O COMPARTIMENTO SOLO DO ECOSSISTEMA

2.1.Composição do solo.....	23
2.2.Água do solo	26
2.3.Horizontes de acúmulo dos metais pesados e radionuclídeos...	28
2.4.Solubilidade e formas de ligação dos metais pesados e radionuclídeos ao solo.....	30

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1.Amostragem.....	35
3.1.1.Local da amostragem	35
3.1.2.Coleta e pré-tratamento das amostras.....	36
3.2.Procedimento analítico para a determinação da concentração dos radionuclídeos no solo.....	37
3.2.1.Espectrometria gama do solo.....	37
3.2.2.Determinação do fator de autoabsorção gama nas amostras de solo.....	39
3.2.3.Determinação da atividade gama do solo.....	42
3.2.4.Cálculo dos erros das medidas.....	43
3.2.5.Determinação da eficiência de contagem	43
3.2.6.Estudo da reprodutibilidade da metodologia utilizada....	44
3.3.Procedimento analítico para a extração sequencial do solo ..	46
3.3.1.Espectrometria gama das frações obtidas na extração sequencial do solo.....	48
3.3.1.1.Determinação do limite inferior de detecção.....	48
3.3.1.2.Estudo da precisão da extração sequencial.....	50
3.3.2.Determinação do ^{210}Pb por meio da medida beta total.....	50
3.3.2.1.Determinação da eficiência de contagem	52
3.3.2.2.Determinação do limite inferior de detecção.....	53
3.4.Determinação do chumbo estável.....	54

CAPÍTULO 4

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.Resultados da atividade gama obtidos para os radionuclídeos no solo.....	59
4.1.1.Avaliação da contaminação radioativa do solo em função da distância do ventilador.....	59
4.1.2.Avaliação das razões de atividade do solo.....	61
4.1.3.Correlação espacial da concentração dos radionuclídeos no solo.....	63
4.2.Resultados da concentração dos radionuclídeos nas frações da extração sequencial do solo.....	65
4.2.1.Resultados da espectrometria gama.....	65
4.2.2.Resultados da medida beta total.....	66
4.2.3.Resultados da análise de chumbo estável.....	66
4.2.4.Caracterização do solo.....	66
4.2.5.Análise dos resultados obtidos na extração sequencial do solo.....	67

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

1.1.Comportamento dos metais pesados e radionuclídeos no ecossistema

Os metais são constituintes naturais do meio ambiente submetidos ao mecanismo de transporte e estão espalhados por toda parte do globo terrestre. Neste processo a atmosfera age sobre os átomos dos metais como o principal agente na circulação geoquímica. A circulação dos metais exógenos se encontra há milhões de anos em estado estacionário. Desde o início da revolução neolítica e com o uso planejado das matérias primas naturais, em especial após a industrialização, a extensão de emissões de metais, provenientes da aplicação destas matérias primas, aumentou muito em relação às razões de emissões naturais.

A relação entre as emissões antropogênicas e naturais é chamada de fator de interferência (IF). As emissões atmosféricas de fontes naturais e antropogênicas, de acordo com dados da literatura (Lantzy & McKenzie, 1979; Stum & Keller, 1984), mostram claramente que, o potencial tóxico de muitos metais pesados como cádmio (IF=19), cobre (IF=14), zinco (IF=23), mercúrio (IF=275) e chumbo (IF=345) foram significativamente enriquecidos podendo alcançar valores considerados prejudiciais à saúde.

O homem e seu meio ambiente sempre estiveram sujeitos também à radiação ionizante, sendo continuamente expostos à radiação proveniente do espaço (radiação cósmica), dos radionuclídeos presentes no solo (radiação terrestre ou radionuclídeos primordiais) ou em alimentos, água e ar por ele consumidos. Os radionuclídeos das séries naturais (figura 1.1 e 1.2), juntamente com o ^{40}K , são os principais contribuintes à radioatividade natural, adicionam-se a estes ainda os radionuclídeos produzidos em

decorrência da interação dos raios cósmicos com os átomos e moléculas que constituem a atmosfera terrestre, tais como o ^7Be , ^3H e o ^{14}C (NCRP-50). As fontes naturais são responsáveis pela maior parte das doses de radiação que a população recebe normalmente. A radiação natural corresponde a 70% da dose anual média total que o homem recebe, advinda, além da radiação natural, de testes nucleares, produção de energia nuclear, doses ocupacionais e atividades médicas. A exposição do homem à radiação pode ser de origem interna e externa. A irradiação externa decorrente de fontes naturais ocorre tanto através da exposição às fontes extraterrestres de radiação quanto aos radionuclídeos presentes na crosta, externamente ao corpo humano; a irradiação interna ocorre através da exposição aos radionuclídeos naturais presentes na crosta terrestre que são incorporados ao homem pela ingestão de água e de alimentos ou pela inalação. É importante fazer esta distinção porque a radiação terrestre é a maior fonte de irradiação natural, contribuindo com cerca de 85% para a dose média anual recebida pela população (sendo 14% decorrente do ^{40}K ; 17% das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th e 53% do radônio) (IAEA Bulletin 2/1/1989). Além disso, 2/3 da irradiação natural ocorre internamente.

Com o advento da tecnologia nuclear o homem passou a introduzir no meio ambiente uma série de radionuclídeos naturais e artificiais, alterando os níveis de radiação natural, em alguns casos até valores considerados críticos ou danosos para o ser humano e seu meio ambiente.

O primeiro passo para julgar um dano no ecossistema devido à liberação de metais pesados ou radionuclídeos é a compreensão do balanceamento do fluxo de entrada e saída desses elementos no ecossistema.

Esse conceito pode ser mais facilmente compreendido considerando os processos de transporte e os fatores que influenciam tais processos. Embora o processo de transporte seja semelhante para um grande número de elementos, a quantificação desses processos varia com a propriedade do metal ou radionuclídeo

em questão .

Quando o radionuclídeo é introduzido no meio ambiente sob certas condições, ele é chamado de termo-fonte, o material é disperso e diluído espacialmente, redistribuído e por último é acumulado em compartimentos específicos do meio ambiente (figura 1.3) O comportamento dos radionuclídeos no meio ambiente é altamente complexo e influenciado por uma série de fatores físicos, químicos, biológicos, hidrológicos e meteorológicos.

O termo-fonte é a descrição do tipo de radionuclídeo, da sua forma físico-química, da quantidade eliminada por unidade de tempo e da configuração geométrica da descarga.

Na indústria nuclear, a maior parte dos efluentes radioativos liberados, estão na forma de particulado em solução aquosa, gasosa ou aerossóis. O efeito geral da dispersão é a redução da concentração do radionuclídeo no ar ou água com a distância do ponto de descarga.

Os radionuclídeos introduzidos no ar e água são sujeitos ao fenômeno de deposição. Este fenômeno inclui a sedimentação gravitacional, precipitação, impactação e a adsorção.

Quando as partículas radioativas do meio aéreo ou aquoso aproximam-se do material sólido como rochas, solos, sedimentos em suspensão ou vegetação, a probabilidade de aderir à superfície desse material aumenta. Essa aderência ou adsorção pode resultar de forças físicas ou químicas e varia de força e duração dependendo da propriedade do radionuclídeo e da superfície em questão.

Em geral, materiais sólidos tendem a acumular a maioria dos radionuclídeos numa concentração de equilíbrio considerada maior que a do ar ou água circundante. A radioatividade tende a aumentar ou diminuir com o tempo no compartimento solo, dependendo da razão de entrada e saída dos radionuclídeos do compartimento. A razão de entrada aumenta com a concentração do radionuclídeo no meio, a

extensão da superfície de contato com o meio, a razão com o qual o meio que entra em contato com a superfície é renovado, a diminuição da concentração dos íons competidores presentes no meio e muitos outros fatores. A perda de radionuclídeos da superfície de adsorção pode ser causada por fenômenos de decaimento físico, lixiviação, resuspensão etc.

1.1.1.Comportamento específico dos radionuclídeos e metais pesados no compartimento solo do ecossistema

Em quantos mais compartimentos o ecossistema é dividido, mais detalhado pode ser o conhecimento desses compartimentos e dos fatores que os influenciam, e portanto mais conclusivos e diferenciados serão os resultados. Muitas pesquisas mostraram que o acúmulo de metais pesados e radionuclídeos na biomassa leva a uma acumulação desses elementos no solo, em especial na camada orgânica (camada superficial do solo mineral).

A introdução desses elementos no compartimento solo do ecossistema ocorre principalmente por deposição, por precipitação, adição de fertilizantes e pesticidas (no caso de um solo agrícola), impactação e adsorção. O solo pode também funcionar como um adsorvedor de metais pesados e de radionuclídeos que se encontram presentes nas águas de infiltração.

Vários trabalhos na área de contaminação de solos por metais pesados mostraram que os valores de contaminantes como cádmio, zinco e chumbo são relevantes e em grande parte estão aumentando (Schulte, 1988).

Após a industrialização, com o aumento da utilização de combustíveis fósseis e a intensificação da agricultura, observou-se nas medidas de solo próximos a instalações industriais (Fiedler & Rösler, 1987), rodovias (Blume, 1981) e solos agrícolas (Häni & Klötzli, 1984) um acúmulo de metais pesados no solo.

Os processos industriais, tais como produção de energia geotérmica e mineração de fosfatos, conduzem para a superfície da terra minérios com concentrações de radionuclídeos naturais acima da média. A geração de energia nuclear por sua vez, também contribui para a contaminação do meio ambiente com materiais radioativos.

Os radionuclídeos e metais pesados introduzidos no solo são fixados pelo mecanismo de adsorção, precipitação na forma de óxidos e óxidos hidratados, troca iônica, complexação com a matéria orgânica, principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos.

Dependendo do tipo e da quantidade de metal pesado ou radionuclídeo acumulado, sempre uma parcela permanece na solução do solo, que estará mais disponível para as raízes das plantas e para o transporte da água de infiltração para as águas subterrâneas, podendo contaminá-las (Brümmer 1982).

Portanto, todas as águas de infiltração do compartimento solo contem uma fração de metais ecologicamente relevantes.

No caso de uma contaminação radioativa, os radionuclídeos são geralmente incorporados ao solo em considerável extensão e somente uma fração desta pode participar dos processos geoquímicos ou ser assimilada pelas plantas. Para estimar um possível dano radiológico devido aos radionuclídeos presentes no solo é importante conhecer não somente a concentração total desses radionuclídeos como também sua especiação e disponibilidade para os processos ecológicos.

O conteúdo total, as tendências de acumulação e a mobilidade só permitem deduções de danos ecológicos muito restritas. Para possibilitar conclusões mais realistas dos efeitos radiotoxicológicos são necessárias determinações da concentração e da especiação da contaminação disponível para as plantas na solução do solo.

Os radionuclídeos introduzidos no solo são adsorvidos pelos

trocadores iônicos do solo como humus, silicatos, óxidos e hidróxidos (Schulte,1988) e após reação química, geralmente de precipitação, eles são imobilizados no solo. Dependendo do tipo e da quantidade acumulada, uma porção permanece no solo, reduzindo a sua biodisponibilidade, a outra pode estar disponível para as raízes das plantas e ser assimilada por ela, ou também ser transportada por lixiviação para as águas subterrâneas, contaminando-as.

A solubilidade dos radionuclídeos é estabelecida pelas propriedades do solo. Os fatores de maior influência são os valores de pH, a presença de substâncias orgânicas e inorgânicas formadoras de complexos, como também o tipo e concentração dos metais presentes. Por outro lado, nos componentes do solo há substâncias orgânicas, silicatos e óxidos que tem alta capacidade de adsorção por metais pesados ou radionuclídeos. Em valores de pH altos, estes são sujeitos à precipitação com formação de ligações de difícil solubilização como carbonatos e fosfatos, diminuindo a sua disponibilidade para as plantas e lixiviação para as águas subterrâneas.

A disponibilidade dos metais traços para os processos metabólicos está estritamente relacionada, também, à sua espécie química e sua forma física no solo.

Geralmente a disponibilidade e assimilação dos metais traços para as plantas está relacionada com a concentração do íon de metal livre no solo. A concentração do íon de metal livre é determinada pelo equilíbrio entre as três fases que contem o metal no solo :

- fase adsorvida lábil ou trocável,
- fase complexada dissolvida,
- íon do metal livre dissolvido.

Na maioria dos estudos com radionuclídeos em sistemas aquáticos naturais e solos, determina-se a concentração total dos metais . Outros têm dado avaliações específicas dos metais , isto

é, sua partição entre as várias formas químicas em que eles possam existir. O uso da concentração total como critério de avaliação do efeito potencial da contaminação do sedimento ou solo, implica que todos as formas químicas de um metal apresentem igual impacto sobre o meio ambiente e tal afirmação é obviamente incorreta . Na verdade, o metal pode estar associado ao sedimento ou solo em diferentes formas químicas que podem ser mais ou menos estáveis. O importante é poder avaliar qual a fração do metal que está sujeita à dissolução, pois esta é a fase mais crítica para a vida aquática e vegetal.

Os metais estão distribuídos no material sólido em frações específicas que podem ser extraídas seletivamente pelo uso de reagentes apropriados. Os métodos para determinar a a partição de metais traços em sedimentos ou solos são baseados em processos de extração sequencial. Na literatura são descritos vários esquemas de extração sequencial (Welte et al,1983; Sakata,1984; Salomons & Forstner,1984; Thomas et al,1985; Tessier et al ,1979) dentre eles o mais extensivamente empregado é o método proposto por Tessier. Considerando a similaridade entre sedimentos e solo, o processo de extração sequencial de sedimentos, como o desenvolvido por Tessier (1979), pode ser adaptado para as análises de solo.

O uso de métodos de extração sequencial são mais demorados, mas fornecem informações mais detalhadas, como a força da ligação e forma química do metal incorporado no solo e a diferenciação deste nas várias frações :

- fração de íons trocáveis (fração I),
- fração ligada ao carbonato (fração II),
- fração ligada ao óxido de ferro e manganês (fração III),
- fração oxidável ligada à matéria orgânica (fração IV),
- fração residual (fração V).

Com essas informações podem-se fazer previsões mais realistas sobre :

- a disponibilidade biológica e fisico- química dos metais,

- a razão de lixiviação do metal,
- a mobilidade e transporte do metal,
- a fração do metal que pode ser liberada para a água .

Naturalmente a fase dissolvida é a mais crítica para a vida vegetal e aquática.

Enquanto os processos de extração sequencial tem sido frequentemente aplicados para investigar o comportamento dos metais pesados no solo ou no sedimento, as aplicações para o estudo da especiação dos radionuclídeos naturais tem sido pouco exploradas na literatura. Um estudo sistemático para vários radionuclídeos naturais em diferentes solos aparentemente não foi realizado.

Em alguns solos, Voss et al. (1983) observaram que, num estudo de extração sequencial com vários solventes orgânicos, somente o CH_3COOH remove uma quantidade considerável de ^{210}Pb e ^{226}Ra do solo.

Cooper et al. (1981) mostraram que existe uma diferença significativa na determinação do ^{210}Pb e ^{226}Ra nas várias frações, para um determinado solo da Austrália. Além do mais, verificaram que somente o ^{226}Ra , em baixas concentrações, se encontra na fração residual. Uma concentração muito baixa dos radionuclídeos está presente na fração ligada ao carbonato. Se óxido de ferro está presente no solo, ambos os radionuclídeos estarão associados principalmente à fração ligada aos óxidos .

Lima e Penna Franca (1988) observaram para ^{226}Ra , num solo agrícola de uma região de alta radioatividade no Brasil, que aproximadamente 50% desse radionuclídeo está associado à fração residual V, 30% à fração III, 15% à fração IV, 5% à fração II e 3% à fração I .

Dominik et al. (1983) analisaram a partição do ^{210}Pb e do ^{210}Po nos sedimentos do Mediterrâneo e verificaram que ambos são mais extraídos nas frações II e III . Observaram , também, um

comportamento de associação diferente nas várias frações do solo para ^{210}Pb e Pb estável , o que torna discutível o uso do ^{210}Pb como traçador de Pb estável.

Verificou-se na literatura que além da técnica de extração sequencial ter sido pouco aplicada para o estudo da especiação dos radionuclídeos naturais no solo, os resultados apresentados não podem ser utilizados para avaliar o comportamento dos mesmos radionuclídeos em solos de composição diferente.

No capítulo 2 são apresentados aspectos mais detalhados da composição e características do solo que afetam as tendências de acumulação e transporte de elementos poluentes e sua biodisponibilidade.

1.2. Programa de monitoração ambiental

O projeto de uma instalação nuclear deverá garantir que, em condições normais de operação, a descarga de materiais radioativos para o meio ambiente não resulte em doses nos indivíduos do público acima dos limites máximos admissíveis (CNEN-NE-301-88; IAEA-SS-9 ; ICRP-60).

Cabe à Proteção Radiológica da instalação estabelecer um programa de análise ambiental visando controlar a descarga de efluentes radioativos para o meio ambiente, bem como verificar se as concentrações dos radionuclídeos que eventualmente possam se concentrar nos diferentes compartimentos do ecossistema, tais como solo, vegetação, alimentos etc., estão abaixo de limites pré-estabelecidos (IAEA-SS-77).

Este programa deve ser realizado em duas etapas diferentes (IAEA-SS-16). A primeira, antes da instalação entrar em funcionamento (fase pré-operacional), visando principalmente medir:

- os níveis de radiação natural da região,
- os fatores de diluição e de concentração dos radionuclídeos nas trajetórias seguidas no meio ambiente,
- a distribuição da população de acordo com a idade, o sexo, a dieta, a ocupação doméstica e recreativa nas circunvizinhanças da instalação nuclear,
- a utilização desse ambiente pelo homem, ou seja sua agricultura, sua indústria e sua pesca,
- os grupos homogêneos na população que poderão receber as maiores doses de radiação (grupos críticos).

Os resultados obtidos servirão como referência para comparação com aqueles encontrados quando a instalação estiver em funcionamento. Desta forma, será possível avaliar as variações produzidas por futuras descargas de materiais radioativos no meio ambiente e verificar se estas contribuições originam-se realmente da instalação em questão.

A segunda etapa de um programa de análise ambiental será feita durante a fase operacional da instalação. O objetivo da monitoração ambiental após a instalação entrar em funcionamento, é dar continuidade às análises do programa pré-operacional de forma rotineira. Neste caso os objetivos principais são:

- controlar as descargas de material radioativo no ambiente,
- avaliar a exposição potencial do homem à radiação e materiais eliminados pela instalação nuclear,
- demonstrar obediência aos regulamentos e outros limites operacionais,
- possibilitar a detecção de algumas mudanças no ambiente resultantes da instalação, após ter entrado em operação,
- verificar se os dados utilizados na avaliação estão sendo mantidos.

Neste caso, serão necessárias técnicas de monitoração que podem ser de dois tipos : uma de caráter preventivo e outro de caráter confirmatório.

Os programas de análise ambiental são planejados de maneira a:

- assegurar que os padrões de proteção radiológica pertinentes sejam obedecidos,
- verificar se o tratamento de efluentes radioativos está sendo eficiente,
- avaliar o impacto radiológico ambiental.

Se o objetivo do programa de monitoração é assegurar que os limites de dose não sejam excedidos, as medidas experimentais devem ser capazes de fornecer informações que permitam o cálculo da dose no indivíduo. Portanto, a medida mais satisfatória será aquela feita em materiais que são fontes diretas de exposição como ar, água, alimentos, etc..

O programa de monitoração ambiental deve ser examinado periodicamente para garantir que ele esteja adequadamente formulado de forma a atingir seus objetivos. Mudanças na operação do estabelecimento ou nas características do meio ambiente receptor que possam alterar a exposição potencial da população, requerem uma modificação do programa.

Se as descargas para o meio ambiente são triviais ou quando a experiência indica que dados suficientes tem sido acumulados, o controle das descargas pode, em certos casos, ser feito unicamente pela monitoração continua dos efluentes. Quando os estudos das numerosas vias de transferências do material radioativos liberado ao meio ambiente confirmam os processos pelos quais o material radioativo será diluído ou concentrado até chegar ao homem, pode-se então optar pela monitoração dos efluentes e dispensar as medidas ambientais.

A prática tem mostrado que a reavaliação do programa tende a reduzir a escala da rotina de monitoração ambiental sem perda de informações científicas(IAEA-SS-16, ICRP-43).

1.3. Programa de monitoração ambiental envolvendo a mineração do urânio

Os radionuclídeos naturais, da série de decaimento do urânio e do tório, podem ser encontrados em todos os compartimentos do ecossistema, em particular no solo. Esses radionuclídeos primordiais contribuem para a irradiação externa como também para a dose interna recebida pelo homem. A radioatividade natural é responsável por aproximadamente 70% da dose recebida pela população (IAEA-1989). Adicionalmente a essa fonte natural, esses radionuclídeos podem ser introduzidos na biosfera por atividades antropogênicas, como por exemplo, o ciclo do combustível nuclear. O ciclo do combustível nuclear inclui a extração do minério de urânio, o beneficiamento deste para transformá-lo em um concentrado que possa ser economicamente transportado, a conversão química, a purificação, o enriquecimento no isótopo de urânio físsil, o ^{235}U , e a fabricação do elemento combustível. Quando se faz necessário, o elemento combustível gasto precisa ser substituído e deve ser estocado para aguardar o decaimento dos produtos de fissão de meia-vida curta. A partir daí, deve ser reprocessado para separar o material físsil não queimado dos rejeitos que não tem uso prático, os quais são adequadamente tratados e armazenados.

As etapas envolvidas no ciclo do combustível nuclear, assim como os principais elementos que podem ser liberados para o meio ambiente em cada uma delas são apresentados na figura 1.4. A mineração de urânio é considerada uma das etapas mais críticas do ciclo do combustível nuclear quanto à contaminação do meio ambiente.

O minério de urânio pode ser obtido diretamente de jazidas de U_3O_8 natural ou ainda como sub-produto da mineração de fosfatos.

Os métodos de mineração envolvem a abertura de galerias subterrâneas e minas a céu aberto. O principal impacto ambiental da mineração do urânio envolve alterações na paisagem, atividades

humanas com equipamentos pesados, a produção de poeira e a dispersão de radionuclídeos.

Os radionuclídeos liberados das minas incluem isótopos de U, Th e Ra, os quais estão associados as partículas de poeira e Rn, que emana do minério como gás e decai originando uma série de filhos radioativos. A água subterrânea, que comumente pode ser bombeada para fora das minas para mantê-las secas, também contém radionuclídeos da série do urânio. Enquanto quantidades mensuráveis destes radionuclídeos podem ser encontradas ao redor das minas de urânio, não foi demonstrado que os níveis de radiação são suficientes para provocar efeitos ecológicos. Além do mais, mineiros que trabalham em galerias pobremente ventiladas adquirem câncer nos pulmões advindo dessas atividades. Nas últimas décadas, tem sido amplamente implantadas medidas de segurança com a finalidade de evitar possíveis efeitos na saúde dos mineiros.

O isótopo de urânio de maior abundância na natureza é o ^{238}U , que decai por uma longa cadeia de radionuclídeos até o ^{206}Pb estável. Um desses radionuclídeos é o ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,8\text{d}$), produto do decaimento do ^{226}Ra ($T_{1/2}=1622\text{a}$), e um gás nobre. A emissão de ^{222}Rn do solo é um fenômeno largamente estudado. O ^{222}Rn decai para uma série de radionuclídeos de meia-vida curta (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{214}Po) e por fim para o ^{210}Pb ($T_{1/2}=22\text{a}$). Como o gás ^{222}Rn é um gás não reativo, este permanece na atmosfera até que ele decaia. Tanto ^{210}Pb como seus precursores de meia-vida curta, tendem a aderir à superfície dos aerossóis e são lixiviados da atmosfera por precipitação e "fallout" seco com um tempo de residência de poucas semanas. Esta migração de ^{210}Pb provoca um fluxo mensurável para a superfície da terra. Existem outras fontes de ^{210}Pb no ecossistema, a presença de ^{226}Ra no solo e nas rochas, produz por decaimento ^{210}Pb que pode ser lixiviado para os lençóis de águas subterrâneas que alimentam as águas superficiais. Também se encontram ^{226}Ra e ^{222}Rn dissolvidos nas águas subterrâneas que produzem ^{210}Pb por decaimento. O ^{210}Pb decai para ^{210}Po e o equilíbrio radioativo em sedimentos é normalmente alcançado por volta de um ano após a deposição.

No caso dos trabalhadores responsáveis pela mineração de urânio, a via crítica é a inalação de poeira e aerossóis contendo radionuclídeos emissores alfa, principalmente o radônio, que é um gás inerte e seus produtos de decaimento. Para proteger esses indivíduos, ocupacionalmente expostos, empregam-se sistemas de ventilação. Nesse sistema de ventilação o ar é introduzido na mina através das vias principais de entrada de ar fresco, circula pelos locais de trabalho e retorna à superfície. Como geralmente o sistema de exaustão de ar não é provido de filtros, os radionuclídeos liberados se depositam sobre as plantas e a superfície do solo que circunda a saída do sistema de ventilação. Como resultado, tem-se um acúmulo de vários radionuclídeos naturais da série do urânio nos solos próximos à saída do sistema de exaustão. Se esse solo é explorado na agricultura, como pasto ou para a produção de grãos, serão observados aumentos nas taxas de atividade dos radionuclídeos naturais nos alimentos produzidos.

1.3.1. Estudo de um caso

A mina de urânio escolhida para o presente estudo localiza-se numa zona rural em Thüringer, Alemanha, cerca de 4km ao sul de uma pequena vila de Ronneburg. A sua exploração teve início em 1946, quando a Alemanha Oriental se apresentava ocupada pela União Soviética. A firma responsável pela exploração do urânio, Wismut Ltda. , tornou-se a maior produtora de minério de urânio na Europa produzindo, até 1990, 222.000 ton de urânio.

A população local e a área sob influência da mina foram e são ainda hoje, em parte, afetadas de várias maneiras pela atividade da mina. A emissão de gases e aerossóis radioativos contaminaram o meio ambiente circundante. A lavagem e lixiviação do minério causaram danos nas águas subterrâneas.

Para a ventilação das galerias subterrâneas foram instalados em 1970 dois grandes sistemas de ventilação .Os efluentes gasosos

e aerossóis são liberados pelo sistema de ventiladores para o meio ambiente externo circundante. Embora a exploração da mina tenha terminado em 1990, os trabalhos de fechamento das galerias subterrâneas ainda continuam sendo realizados, razão pela qual alguns sistemas de ventilação ainda se encontram operantes. A localização da mina com indicação dos sistemas de ventilação principais (HGL-370 e HGL-379) é apresentada na figura 1.5 .

As áreas próximas aos ventiladores HGL-379 (em funcionamento) e HGL-370 (desativado) não pertencem a área sob controle direto da mina . O ventilador HGL-379, objetivo do presente estudo encontra-se no meio de uma área de atividade agrícola . Por essa razão e pelo fato de não se dispor de nenhum dado pré-operacional e operacional da mina, tornou-se primordial realizar a avaliação do impacto radiológico na área de influência do sistema de exaustão.

A tarefa da Wismut Ltda, atualmente, é tentar reparar os danos causados ao meio ambiente como o fechamento do buraco de exploração a céu aberto (84.000m^3), eliminação dos depósitos de rejeitos de minério, o controle da contaminação das águas subterrâneas e das áreas adjacentes e eventual ação mitigadora.

O descomissionamento da mina está sendo baseado nas normas vigentes do ICRP e nas normas do órgão responsável pelos assuntos de proteção radiológica na Alemanha (SSK-Strahlenschutzkommission) .

1.4.Objetivos do trabalho

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um estudo capaz de avaliar uma possível contaminação de áreas próximas a uma instalação radioativa, que estejam sujeitas à descarga dos efluentes radioativos gerados pelo funcionamento desta.

O estudo desenvolvido permite a avaliação da contaminação

mesmo que na instalação não tenha sido feita uma monitoração pré-operacional que permitiria conhecer os níveis de radiação natural da região, nem uma monitoração operacional que permitiria o conhecimento do termo-fonte da instalação. Essa mesma técnica pode ser aplicada para o controle de mineradoras cujo produto, subproduto ou resíduo possam vir a contaminar o meio ambiente.

A fiscalização de tais instalações não é efetiva no território nacional, pois a norma vigente (CNEN-NE 6.02 e CNEN-NE 3.01) não é bastante clara quanto à classificação de instalações, que manuseiam urânio e tório associados ao subproduto ou resíduo industrial, como instalação radioativa, e tampouco quanto ao aspecto da responsabilidade pela fiscalização.

No caso específico do presente estudo optou-se por aplicar a técnica para avaliar uma eventual contaminação de um solo agrícola sob influência de uma mina de urânio em desativação situada na antiga Alemanha Oriental. Como não existem dados disponíveis relativos ao controle ambiental pré-operacional e operacional da mina, optou-se por analisar o solo sob influência direta da saída de um dos ventiladores utilizados na mina. Os seguintes estudos foram realizados:

- determinação da atividade dos radionuclídeos naturais (^{238}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{210}Pb) de interesse radiológico no solo. O radionuclídeo artificial ^{137}Cs e o ^{40}K foram, também, incluídos neste estudo para efeito comparativo,
- avaliação da contaminação radioativa do solo em função da distância do ventilador,
- avaliação das razões de atividade ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ e $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$) no solo,
- avaliação da correlação espacial da concentração desses radionuclídeos no solo.

No caso de uma contaminação radioativa, os radionuclídeos são geralmente incorporados ao solo em considerável extensão e somente uma fração desta pode participar dos processos geoquímicos ou ser assimilada pelas plantas. Para estimar um possível dano

radiológico devido aos radionuclídeos presentes no solo é importante conhecer não somente a concentração total desses radionuclídeos como também sua especiação e disponibilidade para os processos ecológicos.

No presente trabalho a técnica de extração sequencial desenvolvida por Tessier (1979) foi aplicada no solo em estudo para avaliar a biodisponibilidade dos radionuclídeos. Para tanto, a concentração dos radionuclídeos foi determinada nas proximidades da fonte poluidora e a uma distância onde o nível dos radionuclídeos antropogênicos não fosse mais detectável. Foram analisados os radionuclídeos ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra . O chumbo estável, o ^{137}Cs e o ^{40}K foram analisados para efeito de comparação.

No capítulo 3 são apresentados detalhes sobre a metodologia utilizada para a avaliação da contaminação radioativa do solo e sobre a aplicação da técnica da extração sequencial para a avaliação da biodisponibilidade dos radionuclídeos de interesse.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, bem como a análise e discussão destes resultados.

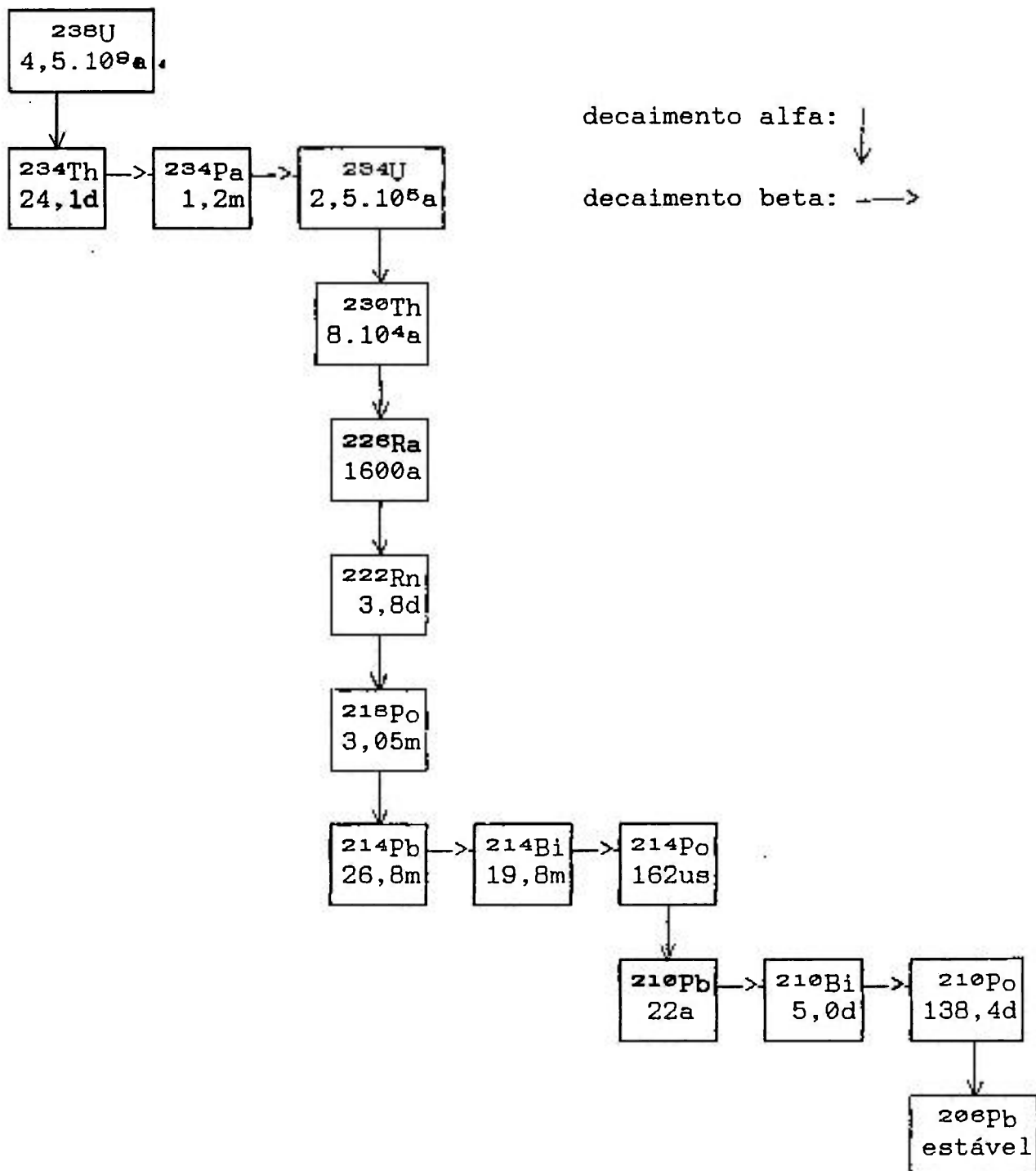


Figura 1.1 Esquema de decaimento radioativo do ^{238}U

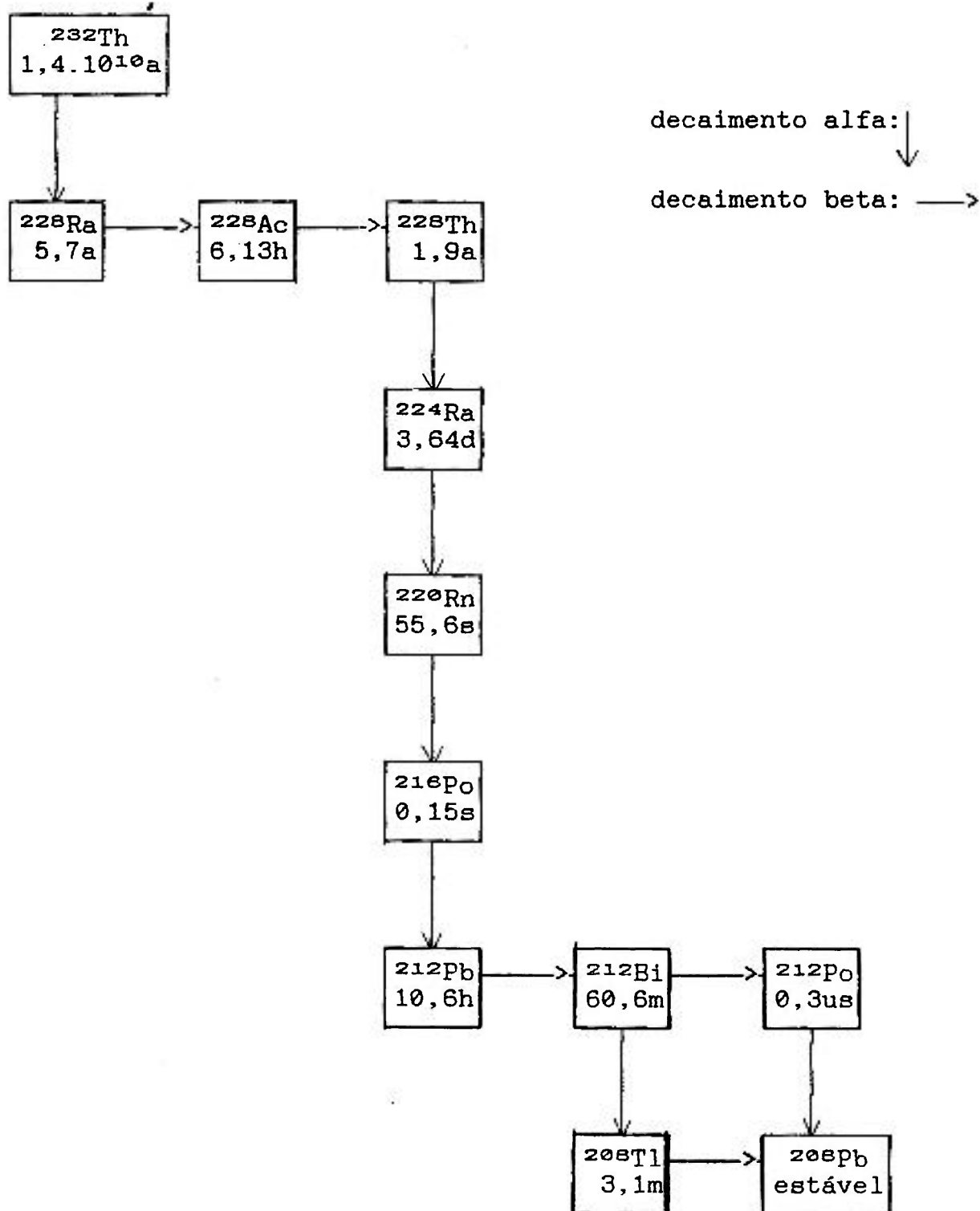
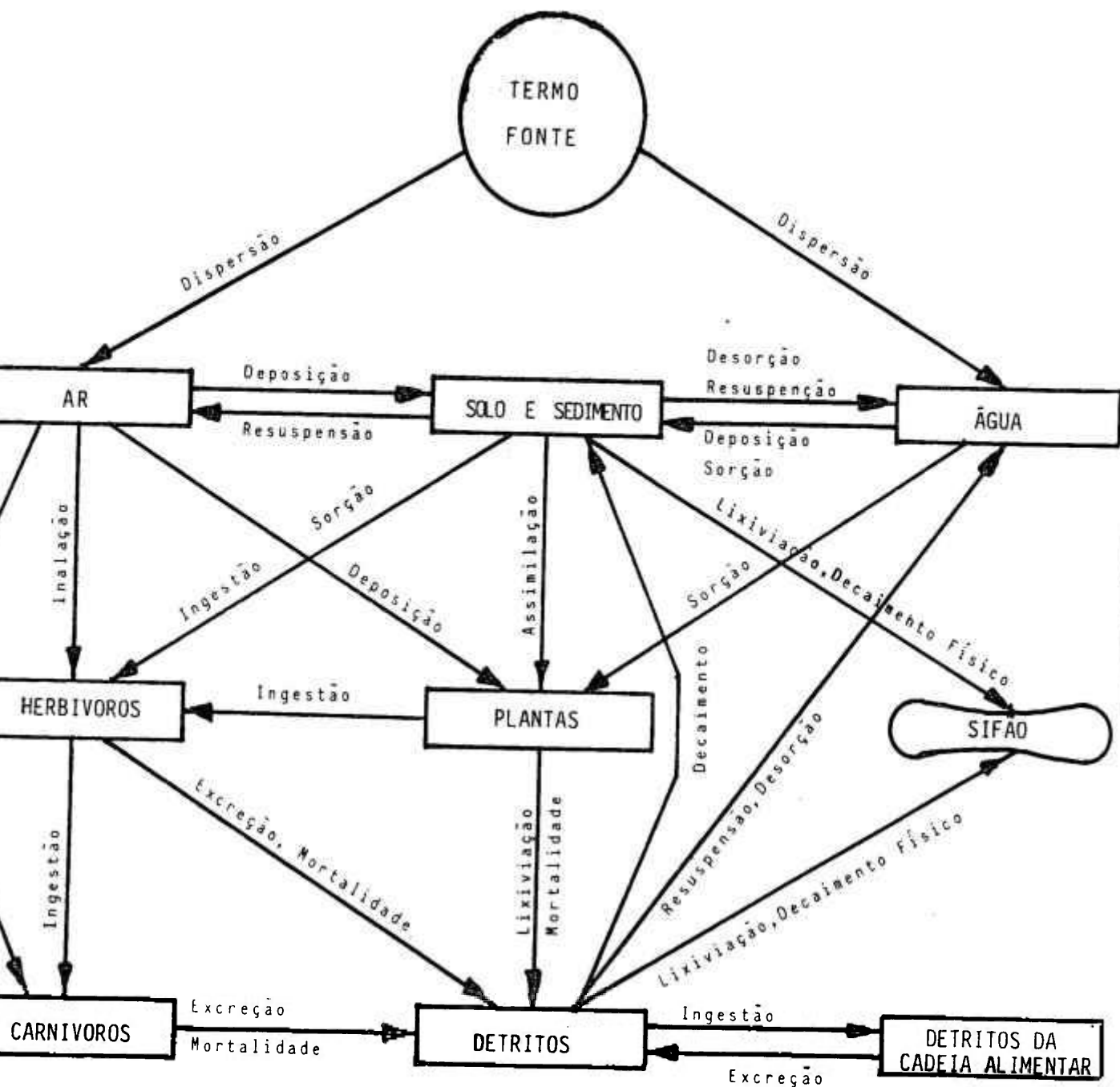
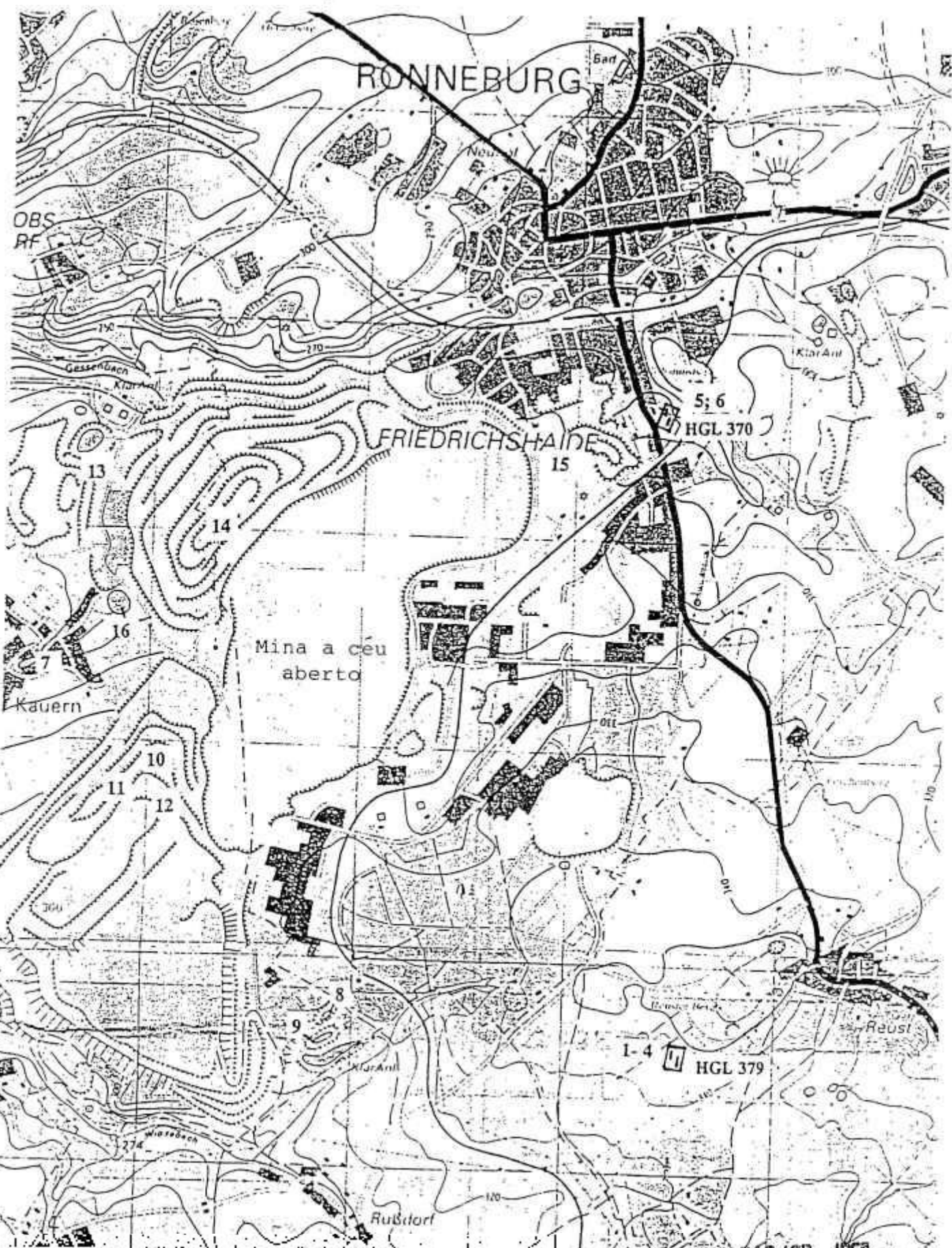


Figura 1.2 : Esquema de decaimento radioativo do ^{232}Th

Figura 1.3 Transporte do Radionuclídeo no Ecosistema.
(Whicker e Schultz , 1982)





O COMPARTIMENTO SOLO DO ECOSSISTEMA

2.1.Composição do solo

Ao longo da história o solo têm sido um elemento bastante familiar ao homem, que dele sempre dependeu para satisfazer as suas necessidades básicas de locomoção, abrigo e alimentação.

Enquanto o homem esteve nos estágios de caçador e de mero apanhador de alimentos, não tinha porque cogitar muito da natureza do solo. Quando começou a cultivar o seu alimento, aos invés de simplesmente apanhá-lo, o conhecimento da natureza do solo assumiu importância crescente para o seu bem estar. Ao perceber que a camada superficial do solo era o meio para o desenvolvimento das plantas iniciou-se a chamada "revolução agrícola".

A utilização mais eficiente do solo como meio para o desenvolvimento das plantas cultivadas motivou não apenas os primeiros estudos sobre as suas propriedades, mas também as primeiras classificações, que procuravam agrupar os diferentes tipos de solo de acordo com suas características de produtividade.

Assim como com outros recursos naturais, é importante que o solo seja usado conservativamente, de forma a garantir que as vantagens que usufruimos no presente se perpetuem no futuro.

O solo, do ponto de vista pedológico, é considerado como um sistema disperso constituído de três fases : sólida, líquida e gasosa.

A fase sólida é pouco variável enquanto as fases líquida e gasosa variam constantemente, de acordo com as interferências

atmosféricas. As fases líquida e gasosa ocupam os poros do sistema disperso solo, compondo assim a sua porosidade total, e são essencialmente interdependentes, variando sempre em função inversa uma da outra.

A fase gasosa é constituída pelo ar do solo, cuja composição é uma mistura complexa de gases provenientes da atmosfera e das reações processadas no sistema água - solo - planta. Sabe-se que esse ar é uma mistura de gases que se movimenta nos espaços vazios do solo, ocupando primeiramente os poros maiores, depois os médios e finalmente os menores, à medida que o solo vai perdendo água. Sua composição difere bastante do ar atmosférico. É geralmente mais pobre em oxigênio, mais rico em gás carbônico e mais úmido, chegando facilmente a 100% de umidade relativa. Com a profundidade encontra-se um aumento de CO_2 que é acompanhado de um decréscimo de O_2 devido ao consumo de oxigênio pelos organismos vivos.

A fase líquida é constituída de água que se acha retida no solo sob diferentes tensões conforme o seu teor. A retenção dessa água está intimamente ligada com os fenômenos de superfície e por conseguinte relacionada com o tamanho, forma, quantidade e arranjo das partículas existentes no solo.

O termo fase líquida do solo (frequentemente chamada de solução do solo) é geralmente uma solução aquosa diluída de sais comuns de íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- etc. Adicionalmente pode conter pequenas quantidades de outros íons dependendo da presença na fase sólida de compostos com baixa solubilidade. Também compostos orgânicos estarão presentes geralmente provenientes do decaimento da matéria orgânica do solo. Como alguns compostos orgânicos formam complexos com os metais pesados e radionuclídeos, os constituintes orgânicos da solução podem contribuir significativamente para a mobilidade de tais íons no solo. Finalmente todos os tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos estão presentes na solução do solo resultantes da atividade humana (Moniz, 1972) (Bolt & Bruggenwert, 1978).

A fase sólida é formada de uma parte orgânica e de uma parte mineral.

A parte orgânica do solo é formada por uma acumulação de resíduos animais e vegetais parcial ou totalmente decompostos. Submetidos constantemente ao ataque dos microorganismos, esse complexo material encontra-se permanentemente em estado de decomposição ; é, portanto , um constituinte transitório do solo que está sempre sendo renovado. Esse produto final é chamado de humus e sua composição química não pode ser especificada precisamente.

Resumindo a situação do ponto de vista físico-químico, o humus pode ser considerado como um composto amorfo de dimensão externa variável, grande área superficial interna, carga variável e forte tendência a formar complexos com certos cátions. É importante lembrar que no solo a fração de matéria orgânica conterá compostos de humus de peso molecular variado e a reação de polimerização ocorre continuamente , isto é, a frequência de distribuição do tamanho da molécula varia conforme as condições .

Embora, na parte superficial dos solos minerais, o teor de matéria orgânica se apresente mais frequentemente em torno de 1 a 4% de seu peso, sua influência nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo é muito mais acentuada do que esse baixo teor nos leva a supor.

A parte mineral do solo é constituída de partículas unitárias originadas do intemperismo das rochas, de tamanhos variáveis, desde fragmentos de rochas até partículas coloidais de argilas. Essas partículas são constituídas de minerais como a caulinita, a montmorillita e o óxido de ferro que são originados da transformação radical de outros minerais.

O componente argiloso do solo refere-se à fração ativa que varia conforme a constituição mineralógica da argila modificando a sua atividade superficial. Isto porque muitas propriedades do solo são relacionadas quanto às reações de adsorção superficial da

argila. A área superficial específica das partículas de argila está na faixa de 1,0 a 2,0 μm . A propriedade de adsorção desse material é atribuída ao SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} .

Em síntese, a composição do solo é constituída de um percentual de argila, silte e areia. A porcentagem de cada uma dessas parcelas varia muito com a origem do solo.

2.2. Água do solo

A importância da água começa a ser evidenciada já na própria origem do solo, pelo simples fato de ser um dos mais ativos agentes de destruição e desagregação das rochas e minerais.

Por conseguinte, pode-se considerar como única fonte real de água para as plantas, aquela que se acha retida no solo. O fornecimento natural dessa água é feita através da chuva que, ao precipitar ou escoar pela superfície, se infiltra no solo. A água que se escoar vai abastecer os rios, lagos e mares, de onde, por evaporação e condensação, novamente se concentra na atmosfera para formar novas chuvas. Da água que se infiltra, parte percola, indo alimentar o lençol freático e parte fica retida no solo. A água retida será concomitantemente evaporada do solo para a atmosfera, absorvida pelas plantas e mantida no solo. A composição da solução do solo é difícil de se especificar, a água do solo apresenta alta mobilidade e é o principal carregador de transporte de diferentes componentes através do solo.

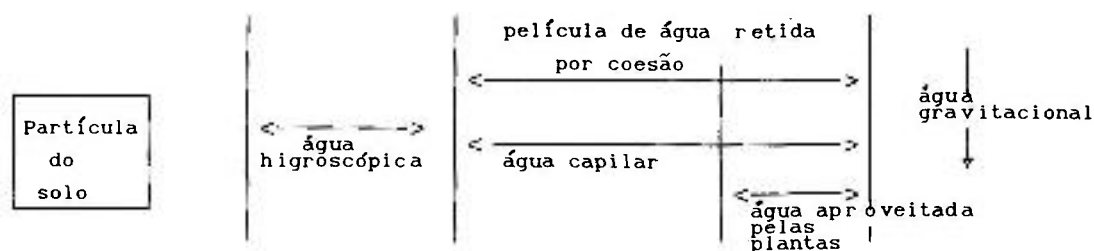
Duas são as principais forças responsáveis pela adsorção da água pelas partículas do solo:

- a) Forças de adesão: atração que as partículas do solo exercem sobre as moléculas.
- b) Força de coesão: atração que as moléculas de água exercem

entre si.

A assimetria estrutural da molécula da água e a maior eletronegatividade do O₂ em relação ao H₂ conferem a essa molécula um momento dipolar relativamente elevado. Sua representação pode ser feita através de um tetraedro tendo dois vértices com carga positiva e dois com carga negativa. Devido a essa distribuição de carga , as moléculas de água apresentam interações com as partículas do solo eletricamente carregadas. Na figura 2.1 é representada uma partícula de argila num macroporo, envolvido por camadas de água sob várias tensões conforme sua espessura. As primeiras camadas, fortemente atraídas pela superfície da partícula de argila, são retidas sob enorme tensão (adesão). À medida que se afastam da superfície da partícula de argila, as forças de atração entre a água e a argila diminuem até que, a certa distância , a água não é mais retida porque a força da gravidade supera as forças de retenção. Essa água fica sujeita à movimentação por efeito da gravidade e pela atração de películas da água adjacente com espessuras menores. Assim, quando o solo está próximo da saturação, mais fácil é a remoção de certa quantidade de água e , à medida que a umidade do solo vai diminuindo, torna-se mais difícil a sua remoção.

Figura 2.1 Representação esquemática do espesamento progressivo da película de água retida por uma partícula de solo em um macroporo (Moniz, 1972).



A água gravitacional é fracamente atraída pela partícula do solo, ela é facilmente removida por drenagem e é a responsável pela lixiviação do solo.

A água capilar permanece parcialmente no solo, não é removida por drenagem e atua como solução do solo.

A água higróscópica está localizada próxima a superfície da partícula do solo, é permanente no solo e somente é removida no estado de vapor.

2.3. Horizontes de acúmulo dos metais pesados e radionuclídeos

As rochas, sob a ação de agentes do intemperismo, dão origem ao regolito, material de origem dos solos, que, por sua vez, submetido à ação do clima e organismos, em determinado relevo e durante determinado espaço de tempo, irá se transformar no solo.

À medida que se transforma em solo , o material de origem vai-se diferenciando em camadas mais ou menos paralelas à superfície, camadas essas denominadas horizontes.

O conjunto de horizontes situados em uma secção vertical que vai da superfície até o material original é o perfil do solo. O perfil do solo determina o seu valor agrícola.

A camada superficial "O" contém os detritos orgânicos não decompostos e decompostos. A camada subsequente é simbolizada por "A" é um horizonte mineral, adjacente à superfície, cuja característica principal é o acúmulo da matéria orgânica humificada, intimamente associada à fração mineral. Essa camada sofre modificações devido a aração.

Após a camada "A" encontra-se a camada simbolizada por "B" que corresponde a horizontes profundos do perfil, desde que não tenham sido expostos pela erosão, são aqueles que sofreram um enriquecimento por iluviação.

E finalmente a camada mais profunda do perfil simbolizada por "C" é um horizonte mineral pouco atingido pelo mecanismo de gêneses do solo e, portanto, é constituídos de materiais intemperizados com características mais próximas à rocha.

Em geral, as pesquisas sobre o conteúdo total mostram que as maiores contaminações de metais pesados ocorrem nas camadas orgânicas, exemplo horizonte "A". A tendência é a contaminação diminuir com a profundidade da amostra de solo.

2.4. Solubilidade e formas de ligação dos metais pesados e radionuclídeos ao solo

O significado ecológico dos metais pesados no solo é avaliado pela parcela solúvel e facilmente transportável dos metais pesados na fase solução, que forma a fração disponível e armazenável. A solubilidade dos metais pesados é influenciada por diversas propriedades do solo, como por exemplo o valor de pH (McBride & Blasik, 1979; Herms & Brümmer, 1980; Harter, 1983; Brümmer et al, 1986), condições de oxi-redução e por diversas substâncias presentes na composição do solo, como a presença de complexantes orgânicos solúveis (Sposito et al, 1980; Brümmer et al, 1983) e complexantes inorgânicos (Herms & Brümmer, 1984; König et al, 1986) que tendem a elevar consideravelmente a solubilidade dos metais pesados. Por outro lado componentes minerais do solo, como óxidos de ferro e manganês (Mckenzie, 1980; Brümmer et al, 1983; Borggard 1987) e minerais argilosos (Navrot et al, 1978; Tillier 1984b; Gerth 1985), como também substâncias húmicas (Andersson, 1977; Forstner et al 1984) apresentam grande capacidade de adsorção de metais pesados, dependendo do valor do pH. Os metais pesados adsorvidos em diferentes componentes do solo, podem ser novamente desorvidos e transferidos para a solução do solo (Tillier et al, 1979 e 1984b).

Outras formas do metal pesado fixar-se ao solo podem ocorrer por precipitação de compostos pouco solúveis de ligação definida, como por exemplo no caso dos fosfatos e carbonatos de metais pesados (Raikhy & Takkar 1981; Brümmer et al, 1983; Tillier 1984a). Ainda não está bem claro qual a porcentagem da concentração dos metais pesados da solução do solo que se liga ao precipitado ou permanece na solução e quais as reações de adsorção e desorção que ocorrem. Apesar de existirem diferenças fundamentais entre os dois mecanismos de reação, eles são importantes para a avaliação do potencial de toxicidade dos metais pesados no solo.

Nas ligações por adsorção, com o aumento da concentração total de um metal a fração da concentração adsorvida tende a

diminuir, assim como a solubilidade e portanto a disponibilidade potencial aumentam correspondentemente.

No caso de precipitações químicas dos metais pesados , depois que o produto de solubilidade for alcançado, a concentração de metal pesado na solução, apesar do aumento da concentração total, permanecerá constante, enquanto existir agente precipitante suficiente (exemplo fosfato ou carbonato) no solo . O conhecimento da forma de ligação dos metais pesados ao solo é importante para a avaliação do potencial de toxicidade como também do nível de contaminação do solo .

A solubilidade e ligação dos metais pesados no solo podem ser compreendidas por complexos jogos de troca entre os diferentes fatores de influência de mobilidade e imobilidade. A maioria dos autores considera que o mecanismo mais importante das ligações dos metais pesados ocorre por adsorção dos cátions pela simples interação coulombiana na dupla camada elétrica difusa ou por adsorção dos cátions na camada interna, que forma a ligação coordenada na superfície do átomo do metal, via átomos de oxigênio ou grupos OH (Bolt & Bruggenwert, 1978) .

Uma característica importante do solo é sua capacidade de retenção de cátions.

Os mecanismos pelos quais os metais são fixados pelos constituintes do solo são principalmente a adsorção na superfície das partículas do solo; a precipitação na forma de óxidos e hidróxidos; a troca iônica; a quelação pela matéria orgânica, principalmente de ácidos húmicos e fúlvicos.

O termo adsorção é entendido como sendo uma ligação superficial, já a absorção implica na penetração da substância na fase sólida (Wedler, 1970) .

Adsorção pode ser classificada em quatro tipos :

a) adsorção química

- b) adsorção física
- c) troca iônica
- d) formadores de complexos

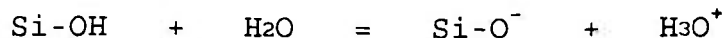
A **adsorção** é diferenciada em adsorção física ou química dependendo do tipo da ligação da substância adsorvida à superfície do sólido. Numa adsorção física as moléculas são ligadas pela força de van der Waals, já numa adsorção química a ligação é polar.

A adsorção de íons é propriedade característica de substâncias com elevada superfície específica, devida ao extremo grau de divisão de suas partículas, principalmente quando se enquadram nos limites do estado coloidal da matéria.

Denomina-se **troca iônica** o processo reversível pelo qual íons retidos na superfície de uma fase sólida são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons, quer estejam estes em solução numa fase líquida, quer estejam ligados a outra fase sólida, em contato com a primeira. Os íons envolvidos na troca iônica ligam-se à fase sólida eletrostaticamente ou por covalência e, em ambos os casos, esse tipo de união é denominado adsorção iônica. As trocas de íons que se verificam de uma fase para outra ocorrem sem que haja, necessariamente, sensível alteração ou decomposição da fase sólida.

As propriedades de troca iônica do solo são devidas, quase totalmente, aos minerais de argila (partículas menores que $2\ \mu\text{m}$), ao limo (partículas entre $2-20\ \mu\text{m}$) e à matéria orgânica decomposta.

As partículas do solo apresentam cargas negativas e positivas, podendo adsorver tanto cátions quanto ânions. De modo geral, sua carga efetiva é negativa e nos minerais de argila podem se originar da substituição isomórfica de íons na rede cristalina ou da ionização de grupos hidroxilas, ligados a silício de camadas tetraédricas fraturadas ou seja:



Na matéria orgânica decomposta, as cargas negativas se originam da dissociação de radicais como COOH e OH . As cargas positivas têm sua origem nos hidróxidos de ferro, alumínio e manganês .

Os íons que se ligam a estas superfícies positivas ou negativas são chamados íons trocáveis. À exceção do hidrogênio, que também pode estabelecer ligações covalentes, todos os demais íons são adsorvidos às partículas coloidais por meio de ligações eletrostáticas.

Uma vez que os cátions adsorvidos são permutáveis, a capacidade do solo de adsorver cátions é comumente designada por capacidade de troca de cátions (CTC) expressa em meq de cátions adsorvidos / 100g de solo ou argila.

Os **agentes complexantes** dos metais pesados constituem-se de substâncias complexantes inorgânicas como CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e Cl^- presentes na água, sedimento e solo como também de substâncias complexantes orgânicos, por exemplo substâncias húmicas. A estabilidade da ligação pode ser expressa pela constante de estabilidade.

Os ácidos orgânicos solúveis de baixo peso molecular, tal como ácidos cítricos, oxálicos, vanílicos, p-hidroxibenzóico são assumidos como sendo importantes complexantes. A presença desses ácidos no solo formam fortes complexos com ferro e alumínio. A capacidade dos compostos orgânicos do solo de formar complexos estáveis com os metais pesados é importante em relação à troca de ferro e alumínio no solo, à retenção de elementos traços importantes para a nutrição da planta e à imobilização de metais pesados tóxicos.

A ligação do metal pesado com a matéria orgânica é por complexação e apresenta alta constante de estabilidade. Portanto,

a complexação (quelção) tende a aumentar a mobilidade e consequentemente a disponibilidade dos cátions metálicos para as plantas.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Amostragem

3.1.1. Local da amostragem

A mina de urânio escolhida para o presente estudo localiza-se numa zona rural em Thüringer, Alemanha, cerca de 4 km ao sul de uma pequena vila de Ronneburg. O sistema de ventilação da mina teve início em janeiro de 1970, embora a operação da mina tivesse se iniciado em data anterior, provavelmente 1946. Apesar da mina estar sendo descomissionada desde dezembro de 1990, parte do sistema de ventilação ainda continua funcionando, resultando em liberação de radônio (que emana das rochas do subsolo mesmo após o encerramento da mineração), como também de seus produtos de decaimento para o meio ambiente. No esquema da área da mina, figura 1.5, pode-se observar a localização dos dois ventiladores principais HGL-370 e HGL-379. O ventilador HGL-370 já está desativado, enquanto o ventilador HGL-379 ainda continua em operação devido aos trabalhos de fechamento das galerias subterrâneas nesta área. O ventilador HGL-379 objetivo do nosso estudo, encontra-se ilustrado na figura 3.1 .

As construções de concreto onde foram instalados os sistemas de exaustão apresentam uma dimensão retangular com uma saída de aproximadamente 3 x 4m . A saída de ar é forçada em uma direção paralela à superfície do solo com uma vazão média anual liberada de 2×10^9 a 5×10^9 m³ de ar.

De acordo com os dados de meteorologia da região a direção

predominante dos ventos ocorre segundo a direção nordeste (NE). Foi verificado que a saída do sistema de exaustão em estudo se dá na mesma direção da predominância dos ventos no local.

As amostras de solo analisadas foram então coletadas ao longo de um eixo longitudinal na direção da exaustão do ventilador escolhido, num campo de plantação de milho, que se inicia à 10m da saída do exaustor.

Não há dados representativos da descarga anual de radionuclídeos naturais no ar liberado durante todos os anos de operação da mina.

3.1.2.Coleta e pré-tratamento das amostras

Foram coletadas 51 amostras de solo, no verão de 1992, ao longo de um eixo longitudinal a partir de 10m do ventilador até uma distância de 200m, em intervalos regulares de 4m, na direção da saída de ar do ventilador. O primeiro ponto coletado está situado à 10m do sistema de exaustão, onde existe uma cerca e foi considerado como característico de um solo não arado, para efeito de comparação com os demais pontos considerados como solo arado. Foi amostrado também um ponto situado atrás do sistema de exaustão a uma distância de 10m. Este ponto foi estudado para se avaliar se existe influência do sistema de exaustão na direção oposta à saída dos efluentes. As coletas foram feitas com uma pá de aço inoxidável, tendo sido amostrado 1kg de solo por ponto em uma profundidade de 0 a 25cm, que corresponde à profundidade do campo arado. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno para o transporte. A profundidade estudada corresponde aos horizontes "0" e "A" citados no item 2.3, que correspondem à camada dos detritos orgânicos e camada subsequente mineral, respectivamente.

As amostras foram identificadas pela distância do ponto de coleta à cerca do ventilador. Desta forma o ponto 0, situado na cerca, representa o solo não arado, o ponto 4 representa o solo

situado à 4m da cerca e assim sucessivamente até o ponto 200, situado à 200m da cerca. Nos pontos 0, 10, 196 e 0* (amostra coletada atrás do ventilador) a coleta foi realizada em 4 pontos (identificados como a, b, c e d) situados nos vértices de um quadrado de 50 x 50 cm, para possibilitar a obtenção de informações adicionais da variação da atividade dos radionuclídeos no solo.

Após secagem do solo numa sala climatizada à 22°C e 40% de umidade, as pedras e raízes foram pesadas para avaliação da sua porcentagem na amostra total. O solo foi moído em almofariz de ágata, peneirado em peneira de aço inoxidável de malha de 2 x 2 mm e cuidadosamente homogeneizado.

3.2. Procedimento analítico para a determinação da concentração dos radionuclídeos no solo

3.2.1. Espectrometria gama do solo

Para a determinação da atividade dos radionuclídeos ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{40}K e ^{137}Cs foi utilizada a técnica de espectrometria gama. As amostras de solo foram hermeticamente fechadas em recipientes redondos de polietileno de 7,5cm de diâmetro por 3cm de altura. Nestes recipientes foram introduzidos 125 a 135g de solo, para manter aproximadamente a mesma geometria de contagem. O tempo de contagem estabelecido foi de 1.200 min e o detector utilizado para as medidas foi um detector de germânio hiperpuro de baixa energia, modelo GMX-252000-S, com resolução de 1,96keV e eficiência relativa de 33,9% para o pico de 1,33 MeV do ^{60}Co .

A medida das amostras foi sempre realizada no mínimo duas semanas após o fechamento dos recipientes, para que o equilíbrio

entre Ra e seus produtos filhos fosse estabelecido.

Para a determinação dos radionuclídeos de meia-vida longa das séries de decaimento radioativo podem-se fazer medidas diretas dos radionuclídeos (^{210}Pb) ou medidas indiretas através da determinação dos seus produtos filhos como é o caso do ^{238}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra . Deve-se lembrar que nesses casos a amostra deve estar em equilíbrio radioativo. A determinação de ^{40}K e de ^{137}Cs foi realizada pela medida direta dos seus fotopicos de energia 1460keV e 661 keV, respectivamente.

Para a determinação de ^{238}U pressupõe-se, portanto, que esse radionuclídeo esteja em equilíbrio com ^{234}Th e $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Sua atividade foi calculada pela linha de 63,3keV e pela linha complexa de 93keV (92,4keV + 92,8keV) do ^{234}Th , e pela linha de 1001keV do $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (Siemon et al.,1991).

Para a determinação do ^{226}Ra pressupõe-se que este esteja em equilíbrio com ^{214}Pb e ^{214}Bi . Sua atividade foi determinada pela linha de 186,2keV do ^{226}Ra e dos seus produtos filhos ^{214}Pb (295,2 e 351,9 keV) e ^{214}Bi (609,3keV). A correção da interferência da linha de 185,7 keV do ^{235}U na linha de 186,2 keV do ^{226}Ra foi obtida por meio da subtração da atividade do ^{235}U calculada a partir da linha 143,5 keV.

Para a linha 609,3 keV do ^{214}Bi foi aplicada uma correção devido a soma em coincidência de um fator de 1,13.

Da mesma maneira, na série do tório pressupõe-se que ^{228}Ra esteja em equilíbrio com ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{208}Tl . Sua atividade foi obtida pela medida das atividades do ^{212}Pb (238,6keV), ^{228}Ac (911,1keV) e ^{208}Tl (538,2 keV). Os fotopicos escolhidos para a determinação dos radionuclídeos de interesse por espectrometria gama encontram-se na tabela 3.1.

As medidas de ^{210}Pb e ^{234}Th foram corrigidas para a atenuação dos ftons de baixa energia gama. O processo de obtenção desse fator está descrito no capítulo 3.2.2.

Tabela 3.1 Fotopicos gama dos radionuclídeos de interesse

Nuclídeo a ser determinado	Nuclídeo medido	Energia (keV)	Intensidade absoluta(%)
^{210}Pb	^{210}Pb	46,50	4,2
^{238}U	^{234}Th	63,29	3,6
		92,4+92,8	5,2
^{226}Ra	^{226}Ra	186,21	3,5
	^{214}Pb	295,21	18,1
		351,92	35,1
	^{214}Bi	609,31	44,6
^{228}Ra	^{212}Pb	238,63	43,5
	^{208}Tl	538,19	30,7
	^{228}Ac	911,07	26,6
^{137}Cs	^{137}Cs	661,66	85,0
^{40}K	^{40}K	1460,85	10,7

3.2.2.Determinação do fator de autoabsorção gama nas amostras de solo (Cutshall et al.,1983)

A análise direta de ^{210}Pb em amostras de solo por espectrometria gama (Gäggler et al.,1976) apresenta uma incerteza muito grande devida à autoabsorção da energia do seu pico gama de 46,5keV na própria amostra.Existe uma certa dificuldade para corrigir esse resultado porque o coeficiente de atenuação para raios gama de baixa energia é altamente dependente da composição e mineralogia do solo (tabela 3.2a e b).Isto requer que a composição seja exatamente conhecida ou se usem métodos de correção da autoabsorção. O mesmo problema ocorre também para a determinação do ^{238}U por meio da medida do pico de 63keV e 93keV do ^{234}Th .

Tabela 3.2a Coeficiente de absorção dos raios γ (energia de 40keV e 50keV) para diferentes elementos do solo (Cutshall et al., 1983)

Elemento	Coeficiente (cm^2/g)	
	40keV	50keV
Hidrogênio	0,345	0,335
Carbono	0,205	0,154
Oxigênio	0,253	0,208
Sódio	0,388	0,273
Magnésio	0,478	0,322
Alumínio	0,558	0,360
Silício	0,691	0,429
Cálcio	1,81	0,998
Ferro	3,64	1,93

Tabela 3.2b Coeficiente de absorção dos raios γ do ^{210}Pb em minerais (Cutshall et al., 1983)

Mineral	Composição	Coeficiente (cm^2/g)
Quartzo	SiO_2	0,362
Feldspato		
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,348
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0,475
Ortoclasio	KAlSi_3O_8	0,453
Calcita	CaCO_3	0,642
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,649
Hematita	Fe_2O_3	1,84
Água	H_2O	0,235

Para um feixe transmitido de raios gamas a atenuação segue a expressão abaixo :

$$T = I e^{-\mu \rho x}$$

onde T e I são a intensidade do feixe atenuado e não atenuado, μ é o coeficiente de atenuação total (cm^2/g), ρ é a densidade do material (g/cm^3) e x é o comprimento do caminho percorrido

(cm). A equação da autoabsorção também é conhecida como:

$$T = I \cdot \frac{1 - e^{-\mu\rho x}}{\mu\rho x}$$

O fator de correção de autoabsorção (F_{abs}) pode ser calculado pela combinação das expressões acima :

$$F_{abs} = \frac{\ln T/I}{(T/I) - 1}$$

onde T e I foram determinados experimentalmente.

O fator de correção de autoabsorção foi determinado para uma amostra característica de solo arado (ponto 196) e uma amostra de solo não arado (ponto 0). Essas amostras, preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1, foram medidas no detector juntamente com uma fonte pontual de ^{210}Pb (46,5 keV) situada sobre o recipiente contendo o solo. O mesmo procedimento foi repetido substituindo-se a fonte de ^{210}Pb por uma fonte de ^{241}Am (59,4 keV), ^{57}Co (122,1 keV e 136 keV) e ^{137}Cs (661,7 keV); essa medida corresponde à atividade atenuada (T).

Para se determinar o valor da medida da atividade não atenuada (I), repetiu-se o mesmo procedimento descrito substituindo-se a amostra de solo por água.

Os resultados das medidas e dos fatores de autoabsorção calculados encontram-se na tabela 3.3, para os dois tipos de solos (arado e não arado). Com esses dados construíram-se as curvas dos fatores de autoabsorção em função da energia (figuras 3.2 e 3.3).

A partir dessas curvas determinaram-se os fatores de correção para a autoabsorção das medidas de ^{210}Pb e de ^{234}Th no solo.

Tabela 3.3 Fatores de autoabsorção para os solos 0 e 196

Energia (keV)	F _{abs}	
	Solo 0	Solo 196
46,5	1,49±0,06	1,47±0,04
59,3	1,22±0,02	1,22±0,01
121,9	1,06±0,01	1,08±0,01
136,4	1,05±0,01	1,07±0,01
661,7	1,03±0,01	1,03±0,01

3.2.3.Determinação da atividade gama do solo

A atividade de cada radionuclídeo foi calculada através da seguinte expressão:

$$A = \frac{N - N_0}{t \cdot \eta \cdot \gamma \cdot m} \quad (\text{Bq/g})$$

onde :

- A : atividade (Bq/g)
- N : contagem da amostra
- N₀: contagem da radiação de fundo
- t : tempo de medida (s)
- γ : intensidade do fotopico
- η : eficiência de contagem (cps/dps)
- m : peso da amostra (g)

3.2.4.Cálculo dos erros das medidas

- a) Para as linhas de ^{210}Pb , ^{40}K e ^{137}Cs o erro foi calculado pela expressão :

$$s = \sqrt{\frac{N - 2N_0}{t}}$$

onde : N : contagem

N_0 : contagem da radiação de fundo

t : tempo da medida (s)

- b) O erro das determinações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{238}U , obtidas por 3 linhas, foi calculado pelo desvio padrão da média, pela expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde : $\bar{x}$: valor médio

x_i : valor de cada medida

n : número de medidas

3.2.5.Determinação da eficiência de contagem

A eficiência de contagem foi determinada pela contagem de uma amostra de solo e uma amostra de água onde várias soluções padrões

(Pb, Am, Co e Cs) foram homogeneamente distribuídas. As duas geometrias empregadas para as medidas do presente trabalho foram um frasco Marinelli de 500mL para as soluções das extrações sequenciais e um recipiente redondo de polietileno 7,5cm de diâmetro por 3cm de altura para as amostras de solo.

A eficiência de contagem do fotopico de interesse foi determinada pela curva de eficiência de contagem em função da energia (figura 3.4).

3.2.6. Estudo da reprodutibilidade da metodologia utilizada

Para obter uma estimativa da precisão da metodologia utilizada, incluindo a variação da atividade de um ponto de amostragem, determinaram-se os radionuclídeos de interesse em dois pontos da área em estudo. Um à 10 metros da saída do sistema de exaustão (ponto 10) e outro situado fora da área de influência do ventilador (ponto 196). Os resultados obtidos a partir da média de quatro determinações (correspondentes aos vértices de um quadrado de 50 x 50cm) e os respectivos desvios padrão relativos são apresentados na tabela 3.4. De uma maneira geral a precisão obtida para ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foi boa e inferior a 10%.

Também foi estudada a reprodutibilidade para o ponto 0, o valor médio e os respectivos desvios padrão relativos encontram-se na tabela 3.4. Neste caso os coeficientes de variação deram bem mais altos indicando que esse solo não é homogêneo, isto se deve provavelmente ao fato do solo 0 ser um solo não arado. Naturalmente, a influência direta da saída do sistema de ventilação também contribui para essa dispersão dos resultados obtidos no ponto 0.

O controle de qualidade foi garantido pela análise de uma amostra padrão de referência (NBS Coal SRM 1632a). Os resultados da análise encontram-se na tabela 3.5. Os resultados obtidos

mostram uma boa concordância com os valores de referência, com uma exatidão variando de 4 a 23% .

Tabela 3.4 Atividade dos radionuclídeos no solo nos pontos 0,10 e 196 e os respectivos desvios padrão relativos

Solo 196	atividade (Bq/g)	coeficiente de variação
^{210}Pb	$0,064 \pm 0,007$	11%
^{238}U	$0,082 \pm 0,004$	6%
^{226}Ra	$0,061 \pm 0,005$	9%
^{228}Ra	$0,048 \pm 0,001$	1%
Solo 10		
^{210}Pb	$0,242 \pm 0,007$	3%
^{238}U	$0,123 \pm 0,007$	6%
^{226}Ra	$0,082 \pm 0,006$	7%
^{228}Ra	$0,049 \pm 0,001$	2%
Solo 0		
^{210}Pb	$1,574 \pm 0,605$	38%
^{238}U	$0,275 \pm 0,138$	50%
^{226}Ra	$0,199 \pm 0,115$	57%
^{228}Ra	$0,047 \pm 0,019$	39%

Tabela 3.5 Análise da amostra padrão de referência
(Atividade específica em pCi/g)

Amostra NBS Coal SRM-1632a				
Nuclídeo	Método	Valor obtido	Valor de referência ^b	Erro relativo
²³⁸ U	espectr.γ ^a	0,46±0,07	0,429±0,007	7%
²²⁶ Ra	espectr.γ ^a	0,41±0,06	0,429±0,007	4%
²³² Th	espectr.γ ^a	0,40±0,07	0,494±0,011	19%
²¹⁰ Pb	radioquim.	0.5 ± 0,2	0,429±0,007	17%
⁴⁰ K	espectr.γ	2,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2	23%

a) assumir equilíbrio radioativo

b) calculado pelo conteúdo total 1μg U/g ≈ 0,335pCi ²³⁸U/g
 1μg Th/g ≈ 0,110pCi ²³²Th/g
 1μg K/g ≈ 0,835pCi ⁴⁰K/g

3.3.Procedimento analítico para a extração sequencial do solo

A técnica de extração sequencial desenvolvida por Tessier (1979) foi aplicada no solo em estudo para avaliar a biodisponibilidade dos radionuclídeos. Para tanto, a concentração dos radionuclídeos foi determinada em quatro pontos (0, 10, 196 e 0*) identificados no item 3.1.2 .O ponto 0 representa um solo sob influência direta da fonte poluidora enquanto o ponto 196 situa-se à uma distância aonde o nível de atividade antropogênica não é mais detectável. Foram analisados os radionuclídeos naturais ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb e ²²⁸Ra . O chumbo estável, o ¹³⁷Cs e o ⁴⁰K foram analisados para efeito de comparação.Esses radionuclídeos foram analisados somente nas frações I, II e III, pois essas fases são

as mais lábeis e portanto mais relevantes para a vida vegetal e aquática.

A técnica de extração sequencial escolhida segue o processo descrito por Tessier (1979) . Foram introduzidas algumas modificações no processo , pois as amostras apresentavam baixa concentração de alguns elementos, sendo necessário trabalhar com quantidades maiores. O procedimento experimental adotado é descrito a seguir :

Fração I : Camada dos íons trocáveis

- a) pesar 100g de solo previamente peneirados a 2x2mm em um bequer de 2L.
- b) adicionar 800mL de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 1M (pH=7,0) .
- c) agitar mecanicamente por 1 hora à temperatura ambiente.
- d) filtrar por gravidade por um papel de filtro faixa preta e finalmente à vácuo por um filtro de membrana (1,2 μ m) .
- e) recolher 500mL do filtrado num frasco Marinelli de 500mL, vedar com fita isolante e contar a atividade gama após 40 dias.
- f) lavar o solo remanescente com 300mL de H_2O destilada para eliminação total do reagente extrator usado.

Fração II : Camada dos íons ligados ao carbonato

- a) transferir o solo lavado para um bequer de 2L.
- b) adicionar 800mL de uma solução tampão CH_3COONa/CH_3COOH (pH=5) .
- c) agitar mecanicamente por 5 horas à temperatura ambiente e repetir as etapas d, e, f da Fração I .

Fração III : Camada dos íons ligados ao óxido de Fe e Mn

- a) transferir o solo lavado para um bequer de 2L.
- b) adicionar 800mL de uma solução 0,04M de $NH_2OH \cdot HCl$ em 25%

c)aquecer a solução à 85-95⁰C e agitar ocasionalmente, repetir as etapas d, e, f da Fração I.

Como o interesse principal do nosso estudo é avaliar a disponibilidade dos radionuclídeos no solo, a próxima etapa do procedimento de Tessier, isto é , a destruição completa da matéria orgânica pela H₂O₂ não foi executada. É importante notar , de qualquer maneira, que os radionuclídeos ligados ao solo pela matéria orgânica de forma prontamente trocável já estão incluídos na fração I.

3.3.1.Espectrometria gama das frações obtidas na extração sequencial do solo

Os frascos Marinelli de 500mL com as soluções das frações extraídas do solo permaneceram vedados por 40 dias, para que o equilíbrio do ²³⁸U com seus filhos ²³⁴Th e ^{234m}Pa fosse estabelecido. Decorrido este tempo foram realizadas as medidas da atividade por espectrometria gama.

O procedimento de medida utilizado foi o mesmo descrito no item 3.2.1. Os parâmetros experimentais necessários para o estabelecimento da metodologia proposta , bem como o procedimento de medida utilizado já foram descritos nos itens (3.2.3 ; 3.2.4 e 3.2.5).

3.3.1.1.Determinação do limite inferior de detecção

O limite inferior de detecção (LID) foi determinado pela medida de uma amostra de água destilada usando a geometria de frasco Marinelli de 500mL.

O limite inferior de detecção para os radionuclídeos estudados foi determinado a partir da expressão abaixo (Chieco et al.,1990):

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_B}{\eta \cdot \gamma \cdot t \cdot v} \quad (\text{Bq/ml})$$

onde:

- LID : limite inferior de detecção (Bq/mL)
 S_B : desvio padrão da contagem da radiação de fundo
 t : tempo de contagem (s)
 η : eficiência de contagem do detector (cps/dps)
 γ : intensidade do fotopico
 v : volume medido (mL)

Os resultados do LID foram calculados considerando-se que o volume da solução extratora foi de 800mL, que correspondem a 100g de solo. Esses resultados encontram-se na tabela 3.6 .

Tabela 3.6 Limite inferior de detecção da medida gama das extrações do solo

Nuclídeo	LID (Bq/100g de solo)
²¹⁰ Pb	1,0
²³⁸ U	1,0
²²⁶ Ra	0,1
²²⁸ Ra	0,1
¹³⁷ Cs	0,02
⁴⁰ K	0,3

3.3.1.2. Estudo da precisão da extração sequencial

Para testar a reprodutibilidade do processo de extração foram executadas extrações sequenciais das frações I, II e III em quatro amostras de 100g cada do solo 0, os coeficientes de variação das medidas encontram-se na tabela 3.7 . O coeficiente de variação determinado experimentalmente para cada fração resultou em valores ao redor de 10% , com exceção dos casos em que a atividade obtida era muito próxima do limite inferior de detecção.

Tabela 3.7 Coeficiente de variação das extrações

	fração I	fração II	fração III
^{210}Pb	5%	4%	4%
^{238}U	24%	9%	8%
^{226}Ra	21%	9%	11%

3.3.2. Determinação do ^{210}Pb por meio da medida beta total

Por causa da baixa concentração de ^{210}Pb nas soluções obtidas na extração sequencial do solo, a determinação direta por espectrometria gama apresentou resultados muito próximos ou abaixo do limite inferior de detecção do sistema de contagem. A determinação desse radionuclídeo foi possível, após uma separação radioquímica, pela medida da atividade beta num detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

Utilizou-se a técnica de separação radioquímica descrita por Bunzl et al. (1984). O chumbo presente nas soluções dos eluídos das frações I , II e III foi precipitado com sulfeto. Essa separação é possível pela adição de carregador de chumbo estável.

O sulfeto foi transformado em sulfato pela adição de HNO_3 . O PbSO_4 formado foi dissolvido e reprecipitado como PbCrO_4 . A atividade beta foi determinada pela medida do ^{210}Bi (1,2 MeV) num contador proporcional após 3 semanas, para assegurar o equilíbrio entre ^{210}Pb e ^{210}Bi .

O procedimento adotado para a determinação de chumbo é descrito a seguir.

Uma alíquota da solução do eluído do solo em estudo é tratada com H_2O_2 em meio ácido, sob aquecimento ($< 150^\circ\text{C}$) e agitação por várias horas até destruição total da matéria orgânica.

Se a solução do eluído contem grande quantidade de ferro, como no caso do eluído da fração III, torna-se necessário a extração deste com diisopropil éter de uma solução HCl 8M.

A acidez do meio ,sempre que possível,é ajustada para 0,05N , em seguida adiciona-se 20mg de chumbo estável à solução, como carregador.

Borbulha-se lentamente H_2S por 20 minutos. O precipitado preto de PbS é deixado em repouso por uma hora e depois é filtrado por um filtro de membrana $1,2\mu\text{m}$.

Ao filtro contendo o precipitado adicionam-se 10mL HNO_3 conc., evapora-se quase à secura. Nesta fase o PbS é transformado num precipitado branco de PbSO_4 . Ao resíduo seco adiciona-se 0,5mL de HNO_3 conc.

O PbSO_4 é aquecido com aproximadamente 150mL de H_2O destilada até dissolução total. Se necessário a parte não solúvel é centrifugada. A solução é tamponada com 4mL de uma solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH=4) e sob aquecimento adiciona-se 1ml de Na_2CrO_4 30% para precipitar o PbCrO_4 . O precipitado é deixado em repouso 2 horas até esfriar .

O precipitado é filtrado por um filtro de fibra de vidro de

3cm de diâmetro (Schleicher / Schull Nr 370098) e lavado com H₂O destilada. Após a secagem na estufa a 110°C por 1 hora e pesagem até peso constante, determina-se o rendimento químico. A pesagem teórica para o rendimento de 100% é de 31,2mg.

Depois de um tempo de espera de no mínimo 3 semanas , para atingir o equilíbrio entre ²¹⁰Pb e ²¹⁰Bi , mede-se a atividade beta da amostra num contador proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. Para a absorção da radiação beta de baixa energia do ²¹⁰Pb e também das radiações alfa do ²¹⁰Po, a fonte é coberta por um disco de papel de filtro antes da medida.

Para efeito de comparação, analisaram-se as soluções obtidas a partir dos pontos 0 e 196 . No ponto 0 as alíquotas foram de 50mL para os eluídos das frações I e II e de 5mL para o eluído da fração III . Para o ponto 196 as alíquotas foram de 500mL para os eluídos das frações I e II e de 100mL para o eluído da fração III.

A atividade do ²¹⁰Pb foi calculada pela seguinte expressão:

$$A = \frac{N - N_0}{\eta_{ch} \cdot \eta_d \cdot 60 \cdot m} \quad (\text{Bq/g})$$

onde : A : atividade (Bq/g)
 N : contagem da amostra (cpm)
 N₀ : contagem da radiação de fundo (cpm)
 η_{ch} : rendimento químico
 η_d : eficiência de contagem do detector (cps/dps)
 m : massa amostra (g)

3.3.2.1.Determinação da eficiência de contagem

A eficiência de contagem do detector beta foi determinada pela medida de cinco fontes preparadas com 20mg de carregador de chumbo estável e 10,88 Bq de ²¹⁰Pb, por precipitação do cromato

de chumbo, pelo processo descrito no capítulo 3.3.2 .

O valor da eficiência de contagem beta obtido por esse método foi de $(35,4 \pm 0,9)\%$.

3.3.2.2.Determinação do limite inferior de detecção

Para a determinação do limite inferior de detecção (Chieco et al.,1990) da medida da atividade beta utilizou-se a expressão :

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_B}{\eta_D \cdot \eta_{ch} \cdot t \cdot m} \quad (Bq/100g)$$

LID : limite inferior de detecção (Bq/100g)

S_B : desvio padrão da contagem da radiação de fundo

η_D : eficiência do detector

η_{ch} : rendimento químico

t : tempo de contagem (s)

m : massa do solo (100g)

O limite inferior de detecção para ^{210}Pb foi obtido pela medida de um precipitado de PbCrO_4 (item 3.3.2) preparado a partir de uma amostra de água destilada. O limite inferior de detecção calculado apresentou um valor de 0,03Bq/100g.

3.4. Determinação do chumbo estável

A concentração de chumbo estável no solo , assim como a concentração de chumbo nas extrações do solo, foram determinadas pela técnica de espectrometria ICP (Plasma de Acoplamento Indutivo) de alta resolução. No primeiro caso o chumbo foi inicialmente lixiviado do solo com água régia. Para garantir que somente uma quantidade desprezível de chumbo estável fosse introduzida no solo pelos reagentes usados no processo de extração sequencial, utilizaram-se somente reagentes de grau analítico. Tomou-se também o cuidado de evitar o contato do solo durante a amostragem , estocagem ou no processamento da amostra com materiais que pudessem liberar chumbo.

Foram analisadas, utilizando-se esta metodologia, apenas os solos e as soluções das extrações obtidas a partir do ponto 0 e 196, para efeito de comparação.

Essas análises de chumbo estável foram executadas pelo Laboratório Central de Química Analítica do GSF (Forschungszentrum für Strahlenschutz - München).



Figura 3.2 Curva do fator de autoabsorção (Fabs) em função da energia para a amostra do solo 0

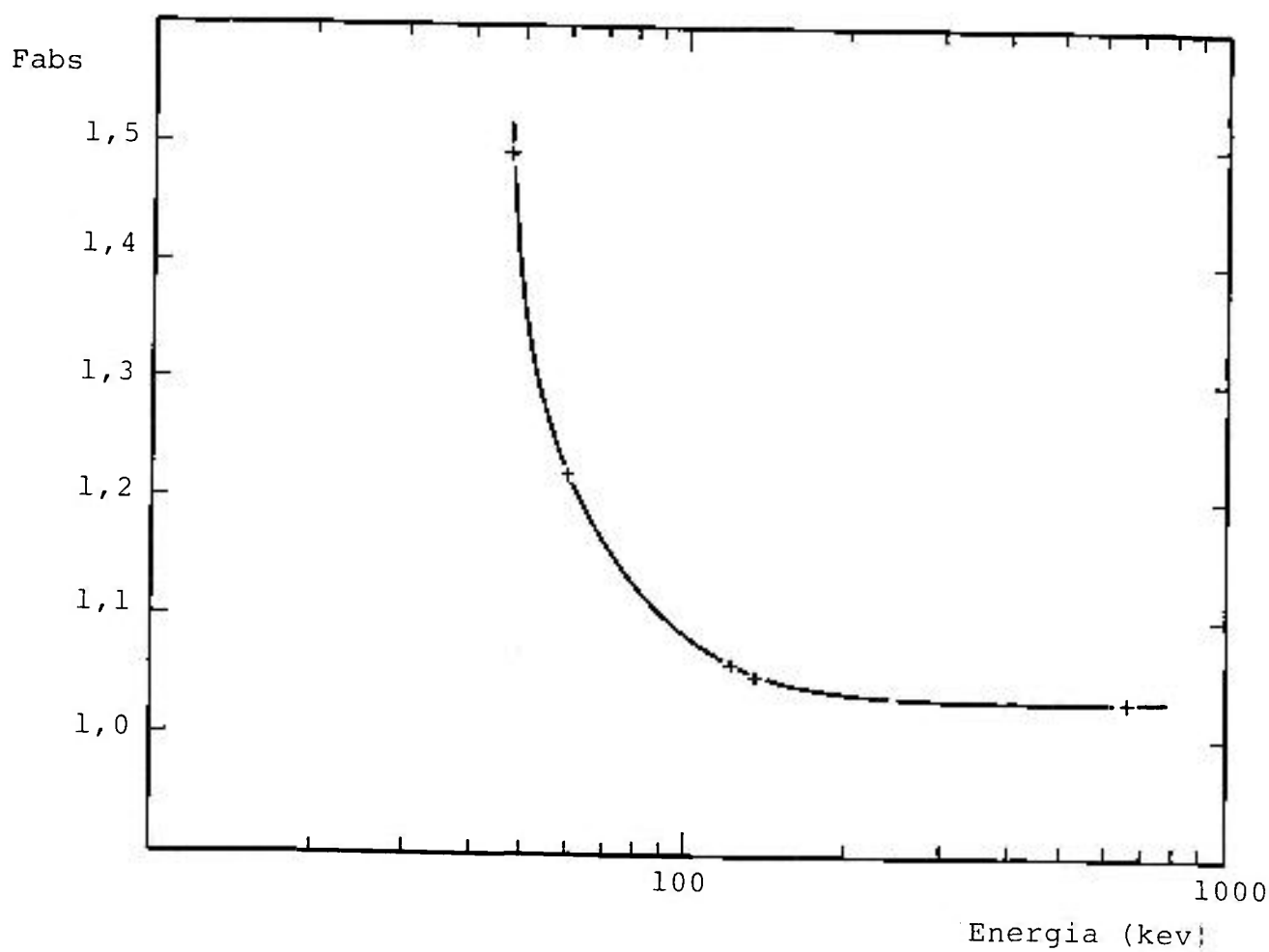


Figura 5.5 Curva do fator de autoabsorção (Fabs) em função da energia para a amostra do solo 196

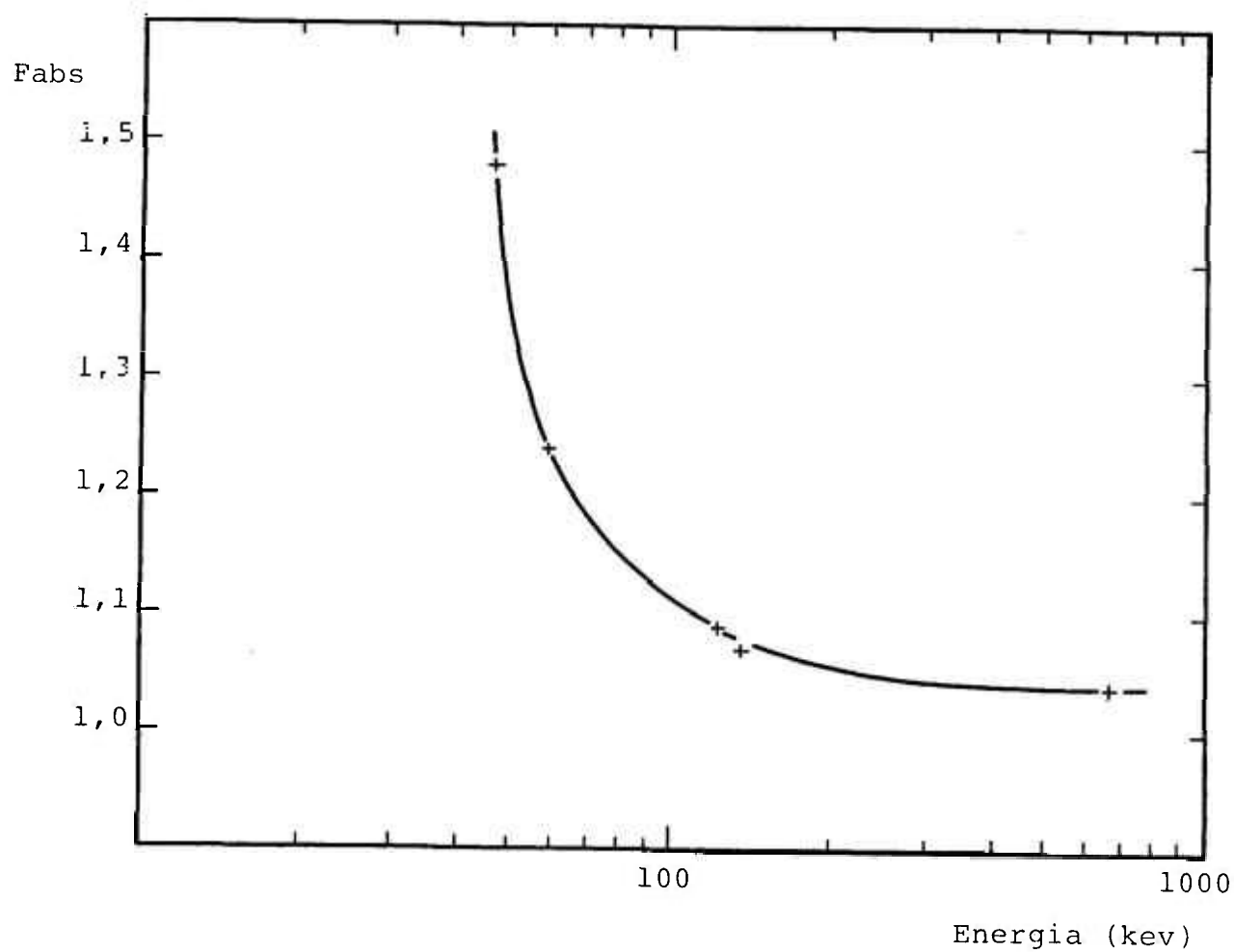
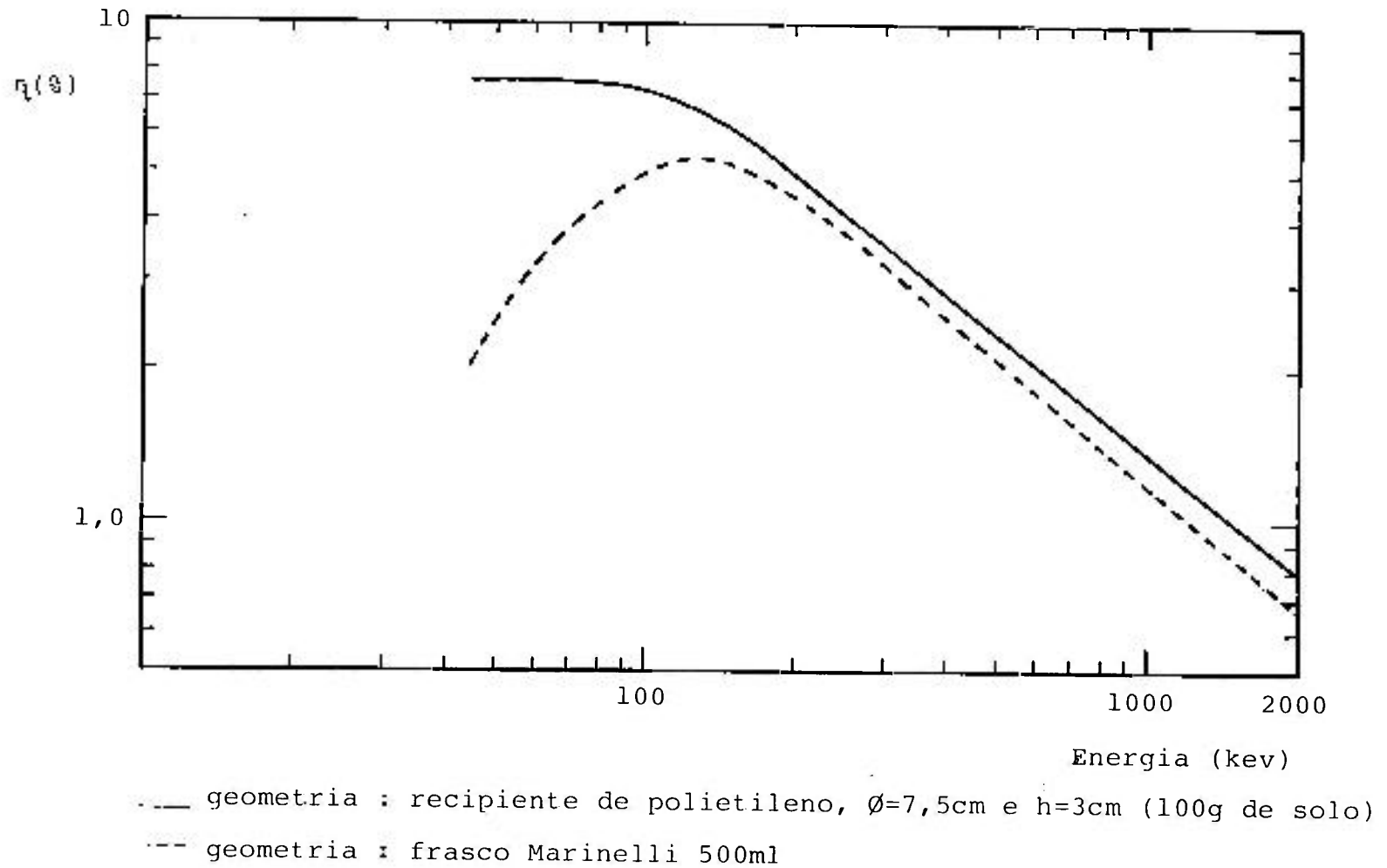


Figura 3.4 Eficiência de contagem (η) em função da energia



ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Resultados da atividade gama obtidos para os radionuclídeos no solo.

Os resultados obtidos por espectrometria gama para a concentração dos radionuclídeos estudados nas amostras de solo em função da distância do ventilador encontram-se na tabela 4.1 . Na tabela 4.2 são apresentados os resultados da concentração dos radionuclídeos nos pontos 0, 10, 196 e 0*, obtidos nos vértices de um quadrado de 50 x 50cm, designados a, b, c e d.

4.1.1. Avaliação da contaminação radioativa do solo em função da distância do ventilador.

As atividades observadas para os radionuclídeos (^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs e ^{40}K) no solo em função da distância do sistema de exaustão das galerias subterrâneas da mina são apresentadas na figura 4.1 .

Uma avaliação visual destas curvas revela que para todos os radionuclídeos a atividade é significativamente maior nas proximidades do ventilador. O teste não paramétrico de Spearman ($p < 0,05$, bicaudal) (Sachs, 1974), aplicado aos dados da concentração de ^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra , mostram que os resultados, após 40 metros da cerca, são constantes e a variação é somente estatística. A maior variação com a distância foi observada para a atividade do ^{210}Pb . Para se verificar se as concentrações do ^{228}Ra antes e depois dos 40m são estatisticamente diferentes, foi aplicado o teste de Wilcoxon ($p < 0,01$,

bicaudal), provando-se assim, que os resultados são diferentes. Portanto, a concentração dos radionuclídeos (^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra) decresce até atingir valores constantes a uma distância de aproximadamente 40m da cerca. Isto demonstra que o efeito do sistema de exaustão para os radionuclídeos acima citados limita-se aos primeiros 50m.

Considerando os valores observados além de 40m da cerca, como sendo a atividade natural desses radionuclídeos no solo local, pode-se calcular a atividade média correspondente para os vários radionuclídeos :

^{226}Ra	:	$0,051 \pm 0,005$	Bq/g
^{228}Ra	:	$0,047 \pm 0,002$	Bq/g
^{210}Pb	:	$0,054 \pm 0,009$	Bq/g
^{238}U	:	$0,073 \pm 0,007$	Bq/g

A frequência de distribuição dos valores mostra algum desvio da distribuição normal, mas as diferenças entre a mediana e a média correspondente são muito pequenas. Os valores acima citados são semelhantes aos observados em outros solos agrícolas naturais da Baviera, Alemanha (Bunzl et al., 1984 e Bunzl & Kracke, 1984), onde os valores para esses radionuclídeos estão entre 0,03 e 0,07 Bq/g. Se compararmos a atividade desses radionuclídeos, observada no solo imediatamente após a cerca e seu valor a partir de uma distância superior a 40m da cerca, obteremos os seguintes valores para ^{210}Pb : 30 ; para o ^{226}Ra : 4 ; para o ^{238}U : 4 e para o ^{228}Ra : 1.

Portanto o maior efeito do ar liberado da mina é observado para ^{210}Pb e efeitos menores para ^{238}U e ^{226}Ra . Isto pode ser explicado considerando que o chumbo é produto de decaimento do radônio , que é um gás inerte capaz de difundir para dentro e fora do material rochoso da mina mesmo com o término da atividade da instalação. Sua concentração no solo, portanto, provem de duas fontes distintas, o decaimento do ^{238}U presente no solo e o decaimento do radônio difundido. Os valores encontrados para o ^{228}Ra indicam que a série natural do ^{232}Th está presente na mina

em baixas concentrações.

A concentração do ^{137}Cs em função da distância do ventilador é apresentada na figura 4.1. Pelo teste não paramétrico de Spearman aplicado aos dados das concentrações após o ponto 40, verificou-se que os resultados são constantes e a variação é somente uma flutuação estatística. O valor médio da concentração de ^{137}Cs encontrado é de $(27 \pm 2)\text{mBq/g}$. Os resultados das concentrações do ^{137}Cs antes e depois dos 40m são estatisticamente diferentes (teste Wilcoxon $p < 0,01$, bicaudal). Esse radionuclídeo artificial encontra-se no meio ambiente em consequência do "fallout" dos testes nucleares dos anos 60 e do "fallout" do acidente de Chernobyl de 1986. Foi, portanto, surpresa que a concentração desse radionuclídeo decrescesse, também, com o distanciamento da cerca até 40m. Como o ^{137}Cs certamente não está presente no material rochoso da mina conclui-se que ele é originário do ar introduzido na mina e liberado para o meio ambiente pelo sistema de ventilação. Após a liberação ele é obviamente depositado no solo de maneira similar à observada para os radionuclídeos naturais.

A atividade do ^{40}K no solo em função da distância também é apresentada na figura 4.1. Também no caso do ^{40}K aplicou-se o teste não paramétrico de Spearman e verificou-se que os dados são constantes após 80m da cerca e a variação observada no gráfico é somente uma flutuação estatística. O teste de Wilcoxon mostrou aqui também que os resultados antes e depois dos 80m são estatisticamente diferentes. Novamente, observa-se um decréscimo do valor com o aumento da distância do ventilador, sendo a influência verificada até uma distância de aproximadamente 80m.

4.1.2. Avaliação das razões de atividade no solo

É também interessante considerar em mais detalhes as razões de atividade $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ e $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ no solo. Os resultados

obtidos para essas razões encontram-se na figura 4.2.

Em geral, observa-se na literatura que na maioria dos solos o equilíbrio radioquímico entre ^{226}Ra e ^{210}Pb não está estabelecido ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra} > 1$) na camada superior (1 a 2cm). Isto se deve à emissão do ^{222}Rn , produto de decaimento do ^{226}Ra e subsequente deposição dos seus produtos de decaimento. Como o ^{210}Pb é o único produto de decaimento de meia vida mais longa ocorre um enriquecimento deste elemento na superfície do solo. Como resultado desse processo o valor observado para a razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ nas camadas superficiais pode alcançar valores próximos de 3 (Moore & Poet, 1976). Nas camadas mais profundas do solo esse efeito torna-se menos susceptível e as razões observadas estão entre 1,2 e 1,9 (UNSCEAR, 1982). Em vários solos da Baviera, Alemanha, observa-se na camada 0-10cm valores entre 0,78 a 3,9 dependendo do tipo de solo (Bunzl et al., 1984).

No presente estudo, as amostras de solo foram coletadas na camada 0 - 25 cm ; o valor observado para a razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ para uma distância superior à 40m da cerca (figura 4.2) é em média de $1,04 \pm 0,13$. O aumento mais acentuado dessa razão ocorre a distâncias inferiores à 40m da cerca, atingindo valores de até 9,8 e demonstrando claramente o efeito predominante do ^{210}Pb em relação ao ^{226}Ra . Como mencionado anteriormente a maior emissão de ^{210}Pb da mina comparado à do ^{226}Ra pode ser explicada pela emissão do ^{222}Rn do material rochoso.

Os valores observados para a razão $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ no solo em função da distância do ventilador são ilustrados na figura 4.2. Como não existe nenhum produto de decaimento gasoso presente na série do urânio entre ^{238}U e ^{226}Ra , espera-se que exista um equilíbrio radioativo entre os dois nuclídeos. O valor médio encontrado para essa razão a uma distância acima de 40m foi de $1,43 \pm 0,17$. Isto pode ser explicado considerando que a migração vertical do urânio e do rádio no solo como resultado da percolação pela água da chuva é diferente (Ivanovich & Harmon, 1982). Os resultados acima indicam que rádio é mais móvel no solo que o urânio e assim removido da camada superior em maior extensão que o

urânio. Resultados semelhantes foram observados também num solo agrícola na Baviera , Alemanha, onde encontrou-se uma razão de $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ de 1,2 (Bunzl et al. ,1984). A distâncias mais próximas do ventilador (<40m) a razão $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ parece decrescer. O valor médio antes dos 40m é de $1,20 \pm 0,07$. Essa diferença de razões entre os pontos amostrados abaixo e acima de 40m não é muito grande, mas estatisticamente significativa (teste Wilcoxon $p < 0,01$, bicaudal). O que demonstra que no ar exaurido da mina o equilíbrio radioativo entre ^{238}U e ^{226}Ra foi menos afetado do que no solo já existente no local.

4.1.3. Correlação espacial da concentração dos radionuclídeos no solo (Schimmack et al.,1987)

Quando uma série de medidas a_1 , separadas entre si por intervalos constantes ao longo de um eixo longitudinal, são conhecidas (a_1 , a_2 , a_n), torna-se interessante estabelecer uma possível correlação espacial entre os seus valores. É de se esperar que amostras coletadas próximas uma da outra apresentem resultados mais semelhantes, enquanto que amostras coletadas em intervalos maiores apresentem propriedades mais diversificadas.

Uma técnica apropriada para se medir a dependência espacial de observações individuais é a função variograma $\gamma(h)$ (Zirsky,1985; Cressie,1991; Webser e Oliver,1992), desde que seja assumida a estacionaridade da média e da variância das diferenças entre amostras equidistantes.

Se a média das observações se mantém constante ao longo do eixo longitudinal considerado, a função $\gamma(h)$ pode ser estimada , a partir dos dados experimentais, pela fórmula :

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \cdot \sum_{i=1}^{N(h)} (a_i - a_{i-1})^2$$

onde h = é o número de intervalos entre os pontos amostrados

$N(h)$ = é o número de pares de observações para o intervalo h

a_i = concentração do radionuclídeo no ponto considerado

O gráfico de $\gamma(h)$ em função do número de intervalos considerados ao longo do eixo longitudinal fornece o variograma. Na prática, dois tipos de variogramas são observados : o tipo transitivo e o não transitivo. Uma característica do variograma transitivo é que a partir de uma certa distância as amostras são independentes . Neste caso, o variograma aumenta, inicialmente, até se aproximar de um valor máximo (aproximadamente a variância da amostra), chamado patamar. A distância no qual o variograma atinge o patamar é chamada de amplitude.

Por definição, o variograma deveria ter início no ponto zero, pois $\gamma(0) = 0$. Entretanto, na prática, esse valor limite não é zero e o seu valor, chamado de efeito pepita, é resultado de erros na medida e de variações para distâncias menores do que o menor intervalo considerado, além da variabilidade natural do solo. Se não existe uma dependência espacial dos resultados no intervalo amostrado $\gamma(h)$ será constante. Neste caso a variância ocorre dentro do menor intervalo de amostragem considerado.

Quando $\gamma(h)$ aumenta continuamente com a distância sem alcançar o patamar, o variograma é chamado de não transitivo. Neste caso, as propriedades do solo analisado variam de forma diretamente proporcional às dimensões da área considerada.

Além dos exemplos citados , podem ocorrer variogramas aonde $\gamma(h)$ passa por um máximo ou exibe a forma de uma onda. Este comportamento reflete uma repetição de dados experimentais.

Os variogramas obtidos para os radionuclídeos estudados no presente trabalho, calculados com valores observados a distâncias acima de 40m da cerca, são apresentados na figura 4.3.

Para ^{226}Ra a variância aumenta com a distância e alcança um patamar, após aproximadamente 10 intervalos. Portanto, as concentrações do ^{226}Ra para amostras separadas por uma distância inferior a 10 intervalos ($10 \times 4 = 40\text{m}$) serão mais dependentes do que as amostras mais espaçadas. O mesmo acontece para o ^{210}Pb , onde o patamar é atingido em aproximadamente de 8 intervalos. O variograma do ^{40}K apresentou, também, resultados dependentes até uma amplitude de aproximadamente 17 intervalos, o que corresponde a 68m .

Os semivariogramas dos outros radionuclídeos (^{238}U , ^{228}Ra e ^{137}Cs) apresentaram modelos aleatórios (efeito pepita puro) confirmando a não existência da correlação espacial e mostrando que os dados apresentam valores constantes com pequenas flutuações estatísticas.

4.2. Resultados da concentração dos radionuclídeos nas frações da extração sequencial do solo

4.2.1. Resultados da espectrometria gama

Os resultados obtidos na extração sequencial dos radionuclídeos ^{210}Pb , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{137}Cs e ^{40}K para os solos 0, 0*, 10 e 196 são apresentados nas tabelas 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 . A atividade de cada radionuclídeo foi calculada através da expressão citada no item 3.2.3. .Os pontos 0 e 10 podem ser considerados como sob influência direta do sistema de exaustão da mina enquanto o ponto 196 pode ser considerado como controle conforme conclusão obtida no item 4.1.1 .

4.2.2.Resultados da medida beta total

Os resultados da concentração de ^{210}Pb obtidos pela medida beta total, após separação radioquímica, nos pontos 0 e 196 são apresentados na tabela 4.9. As atividades foram calculadas pela expressão citada no item 3.3.2.

4.2.3.Resultados da análise de chumbo estável

A determinação do chumbo estável nas extrações do solo e o chumbo total no solo foram realizadas por espectrometria ICP de alta resolução pelo Laboratório Central de Química Analítica do GSF - München.

A tabela 4.10 apresenta os resultados das análises de chumbo estável no solo e nos eluídos com as respectivas porcentagens de extração.

4.2.4.Caracterização do solo

A análise da caracterização do solo foi realizada para os pontos 0 e 196. Foram determinados o pH do solo, a granulometria (porcentagem de argila, a porcentagem de silte e a porcentagem de areia), a capacidade de troca iônica, o conteúdo de carbonato e a higroscopicidade. Os resultados são apresentados na tabela 4.11.

Os resultados dessas análises são úteis para a interpretação e compreensão dos resultados obtidos na extração sequencial do solo.

4.2.5. Análise dos resultados obtidos na extração sequencial do solo

Para facilitar a análise dos resultados obtidos na extração sequencial do solo, estes foram resumidos na tabela 4.12.

Analisando os resultados obtidos na extração sequencial observou-se que na fração I (íons prontamente trocáveis) as porcentagens de extração para a maioria dos radionuclídeos são muito baixas ou não puderam ser detectadas com precisão pela espectrometria gama.

No solo 0, entretanto, esse percentual é significativamente mais alto para ^{210}Pb e ^{226}Ra que apresentaram uma extração média de $(17\pm 3)\%$ e $(6\pm 3)\%$, respectivamente. O percentual de extração do ^{238}U nesse solo foi inferior a 4%, valor que se aproxima bastante do percentual obtido para o ^{226}Ra , que foi de 6%. Esse resultado indica que talvez o ^{238}U também esteja sendo extraído pela fração dos íons trocáveis, porém, o limite de detecção do sistema de contagem, para a energia do ^{238}U , não foi suficientemente sensível para essa medida. Por outro lado, o resultado obtido para o ^{226}Ra está de acordo com o seu comportamento químico, pois esse radionuclídeo é bastante solúvel na solução solo (Frissel & Köster, 1990). Observou-se que o ^{210}Pb também apresenta uma porcentagem alta de extração na fração dos íons trocáveis, embora ele não seja considerado um íon muito solúvel na solução solo. Uma explicação para esse comportamento vem do fato dele ser um produto de decaimento do radônio e ao se precipitar juntamente com as partículas de poeira da mina encontra-se predominantemente na forma adsorvida, que é mais lábil.

Na fração II (íons ligados ao carbonato) as porcentagens de extração da maioria dos radionuclídeos nos solos estudados são novamente muito baixas ou próximas do limite de detecção.

No entanto, para os radionuclídeos ^{210}Pb , ^{238}U e ^{226}Ra as

porcentagens de extração na fração II são estatisticamente significativas no solo 0 com valores de (8 ± 1) , (20 ± 3) , (15 ± 2) , respectivamente. No solo 10, onde a influência do ventilador da mina ainda é perceptível, somente o ^{238}U foi extraído , apresentando um valor médio de extração de $(11\pm4)\%$.

Na fração III (íons ligados aos óxidos de Fe e Mn), que corresponde a uma extração mais agressiva ($\text{pH} \approx 2$), o único solo no qual os resultados da extração não foram significativos é o solo 196, pois a espectrometria gama não apresenta sensibilidade suficiente para detectar essas concentrações.

Nos solos 0, 10 e 0* , solos com maior influência da fonte poluidora, obteve-se uma extração significativamente mais alta nas fração III para os radionuclídeos ^{210}Pb , ^{238}U e ^{226}Ra , com valores médios de :

	^{210}Pb	^{238}U	^{226}Ra
solo 0	36 ± 3	17 ± 3	16 ± 4
solo 10	44 ± 4	15 ± 5	6 ± 2
solo 0*	31 ± 7	20 ± 6	9 ± 2

Para os radionuclídeos ^{228}Ra e ^{40}K todas as medidas, obtidas nas frações I, II e III, encontram-se muito próximas do limite de detecção e portanto é difícil uma conclusão a respeito da extração desses radionuclídeos pelas soluções extratoras. O ^{137}Cs foi extraído somente na fração III, mas como o resultado apresenta um erro muito grande, também, não foi possível se concluir alguma coisa.

O aumento da extratibilidade do ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{238}U no solo próximo à saída do sistema de exaustão, ponto 0, pode ser explicado levando-se em consideração que esses radionuclídeos estão associados a partículas muito pequenas de poeira da mina , exibindo conseqüentemente uma área superficial muito grande que favorece o intemperismo e a desorção dos radionuclídeos do solo.

Concluindo, nas medidas das extrações sequenciais do solo por espectrometria gama observa-se que na maioria dos casos a porcentagem de extração dos radionuclídeos aumenta com a força da solução extratora, isto é , quanto menor o pH da solução extratora maior a porcentagem de extração.

A fração dos íons trocáveis é a mais crítica para o ecossistema circundante, pois seus íons são mais lábeis e mais disponíveis para a vida aquática e vegetal. Na extração dos radionuclídeos pela fração I, verifica-se que o ^{210}Pb apresenta a maior porcentagem de extração. Considerando que o ^{210}Pb foi o radionuclídeo mais extraído nessa fração e o fato dele ser o elemento mais crítico em decorrência da contaminação radioativa pelo sistema de exaustão (item 4.1.1), resolveu-se repetir as análises de ^{210}Pb utilizando-se um método mais sensível.

Optou-se pela determinação do ^{210}Pb pela separação radioquímica e medida beta total (item 3.3.2) que embora mais demorada e trabalhosa leva a resultados mais sensíveis, possibilitando a sua medida nas frações onde a sua concentração se apresenta muito baixa e não pode ser detectada pela espectrometria gama.

Analisaram-se por esta metodologia os solos 0, considerado um solo não arado sob influência direta da fonte poluidora, e o solo 196, arado e fora da área de influência do sistema de exaustão.

Os resultados da análise beta total para os dois solos já foram apresentados na tabela 4.9. Comparando-se os resultados obtidos pela espectrometria gama e pela medida beta total para o solo 0, verifica-se uma boa concordância dos valores obtidos.

Na fração I, a porcentagem de extração obtida para o solo 196 foi inferior a 1% mostrando que o ^{210}Pb não é extraído na fração dos íons trocáveis .Isto mostra que o comportamento do ^{210}Pb que faz parte da composição do solo local é diferente daquele do ^{210}Pb proveniente da mina .

Na fração II e III foi possível a determinação da concentração do ^{210}Pb no solo 196, obtendo-se valores para a porcentagem de extração de $(3\pm 1)\%$ e $(19\pm 3)\%$, respectivamente.

Com o conhecimento das concentrações de ^{210}Pb do solo 0 e 196, foi feito um estudo para se verificar se as extrações apresentam resultados estatisticamente iguais, ou seja, se o comportamento do ^{210}Pb é o mesmo em solos de características diferentes (arado e não arado). Aplicou-se o teste Wilcoxon ($p < 0,01$, bicaudal) e obteve-se resultados estatisticamente maiores para o solo 0 em relação ao solo 196, de um fator de 2,7 para a fração II e de 1,6 para fração III .

O ^{210}Pb em particular, que é um produto de decaimento do gás radônio na mina, irá provavelmente ser adsorvido sobre a superfície das partículas de poeira de modo mais extensivo do que ser absorvido pelas partículas de poeira, como é o caso do ^{238}U , ^{226}Ra e do ^{228}Ra . Isto poderia explicar porque esse radionuclídeo é encontrado em alta porcentagem na fração dos íons prontamente trocáveis do solo 0. Adicionalmente, também é possível que o baixo pH do solo 0 comparado com o do solo 196 seja responsável pelo aumento da disponibilidade do ^{210}Pb e do ^{226}Ra .

Considerando-se o comportamento de extração do ^{210}Pb nos dois solos separadamente, conforme os resultados abaixo:

	Fração I	Fração II	Fração III
solo 0	19 ± 3	8 ± 1	30 ± 6
solo 196	<1	3 ± 1	19 ± 2

verifica-se que no solo 0 o ^{210}Pb é mais extraído na fração I e III, enquanto que, no solo 196 o ^{210}Pb é mais extraído nas frações II e III.

Esse mesmo comportamento é apresentado na extração sequencial do chumbo estável, onde se obteve os seguintes valores:

	Fração I	Fração II	Fração III
solo 0	12±1	7±1	80±13
solo 196	<1	5±1	93±5

apesar da porcentagem de extração na fração III para o chumbo estável ser bem mais elevada do que a do seu isótopo radiativo. A diferença de comportamento entre as extrações da fração I nos dois solos pode ser explicada pelos baixos valores de pH do solo 0 em relação ao solo 196 (tabela 4.11) que aumentam a labilidade do chumbo no solo 0.

CONCLUSÕES GERAIS

A avaliação dos resultados obtidos para a concentração dos radionuclídeos no solo revela que a atividade de todos os radionuclídeos é significativamente maior nas proximidades do sistema de exaustão da mina e decresce até atingir valores constantes a uma distância de aproximadamente 40m da cerca. Conclui-se que o efeito do sistema de exaustão para os radionuclídeos estudados limita-se aos primeiros 50 metros .

Dos radionuclídeos estudados, constatou-se que o ^{210}Pb apresentou a maior contaminação e efeitos menores foram observados para ^{238}U e ^{226}Ra . Os valores encontrados para o ^{228}Ra indicam que a série natural do ^{232}Th está presente na mina em baixas concentrações.

O ^{137}Cs , presente no "fallout" ,e o ^{40}K também apresentaram o mesmo comportamento dos demais radionuclídeos e suas concentrações decresceram até 40m e 80m do sistema de exaustão, respectivamente. Como o ^{137}Cs certamente não está presente na mina, conclui-se que ele é originário do ar introduzido na mina e liberado para o meio ambiente pelo sistema de ventilação. Os resultados obtidos para o ^{40}K poderiam ser explicados pelo fato dele ter sido introduzido no solo como fertilizante de forma aleatória.

O estudo da razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ apresentou valores altos nas áreas próximas ao sistema de exaustão, decrescendo com a distância, até atingir valores constantes após 40m . Nas áreas fora da influência do ventilador a razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ apresentou um valor médio de 1,04 , da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura, onde a razão variou de 1,2 a 1,5 (UNSCEAR,1982). A explicação para esse comportamento provem do acúmulo de ^{210}Pb proveniente do decaimento do gás radônio nas

camadas superficiais do solo.

A razão média do $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ apresentou valores mais baixos antes dos 40m (1,20) do que após os 40m (1,43), de acordo com o tratamento estatístico de Wilcoxon ($p < 0,01$, bicaudal). Essas diferenças são explicadas considerando que a migração vertical do urânio é menor que a do rádio devido a sua menor labilidade no solo. Nas áreas mais próximas do sistema de ventilação, onde a contaminação radioativa foi continua ao longo do tempo a influência da percolação pela água da chuva é menor. Resultados semelhantes aos obtidos após 40m foram observados também num solo agrícola na Baviera, Alemanha, com valores de 1,2 (Bunzl et al., 1984).

A função variograma permitiu verificar se os resultados das concentrações dos radionuclídeos fora da área de influência do ventilador apresentam uma correlação espacial. Observou-se que os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb apresentaram uma correlação espacial para amostras separadas por uma distância inferior a 10 intervalos (40m). O variograma do ^{40}K apresentou, também, resultados dependentes até uma amplitude de aproximadamente 17 intervalos, o que corresponde a 68m .

A quantidade total de chumbo estável presente nas amostras do solo 0 e 196 apresentou resultados médios de (21±3) e (19±1) mg/kg, respectivamente. Esses resultados não diferem significativamente (teste Wilcoxon, $p < 0,01$, bicaudal), portanto, não se observa nenhum efeito do sistema de exaustão da mina na concentração de chumbo estável no solo.

Pelos resultados da porcentagem da extração sequencial do solo 0 pode-se observar que o comportamento dos radionuclídeos ^{210}Pb , ^{238}U e ^{226}Ra são diferentes. O ^{210}Pb é mais extraído na fração I e III enquanto o ^{238}U e o ^{226}Ra são igualmente extraídos na fração II e III . Verifica-se, também, que o comportamento da extração sequencial do ^{210}Pb no solo 0 e 196 não é o mesmo, sendo mais extraído no solo 196 na fração II e III . Portanto, o comportamento dos radionuclídeos no solo depende da composição do solo e das características químicas e físicas dos radionuclídeos

no sistema considerado, que irão definir a sua labilidade para o meio ambiente. O estudo da extração sequencial do chumbo estável mostrou um comportamento semelhante ao do ^{210}Pb somente nas frações I e II.

O ^{210}Pb em particular, que é um produto de decaimento do gás radônio na mina, irá provavelmente ser adsorvido sobre a superfície das partículas de poeira de modo mais extensivo do que ser absorvido por essas partículas. Isto poderia explicar porque esse radionuclídeo é encontrado em alta porcentagem na fração dos íons prontamente trocáveis do solo 0. Adicionalmente, também é possível que o baixo pH do solo 0 comparado com o do solo 196 seja responsável pelo aumento da disponibilidade do ^{210}Pb , do ^{226}Ra e do chumbo estável na fração I.

Concluindo, pode-se afirmar que o elemento mais crítico para a contaminação do meio ambiente sob influência da mina é o ^{210}Pb , não só pelo fato de ter apresentado as maiores concentrações no solo, como também por ter sido o radionuclídeo mais extraído na fração dos íons trocáveis, que é a mais crítica para o meio ambiente.

Conclui-se, também, que o comportamento dos radionuclídeos e metais pesados em geral, entre o sistema solo - solução solo, é fortemente dependente da composição do solo, das propriedades químicas dos radionuclídeos e da forma como estes radionuclídeos estão associados às partículas do solo. Essa conclusão pode ser reforçada pelos diferentes resultados encontrados na literatura para o comportamento do rádio e chumbo em várias localidades (Voss et al., 1983; Lima & Penna Franca, 1988; Dominik et al., 1988; Cooper et al., 1981; Zeien & Brümmer, 1991 e Cruz et al., 1986).

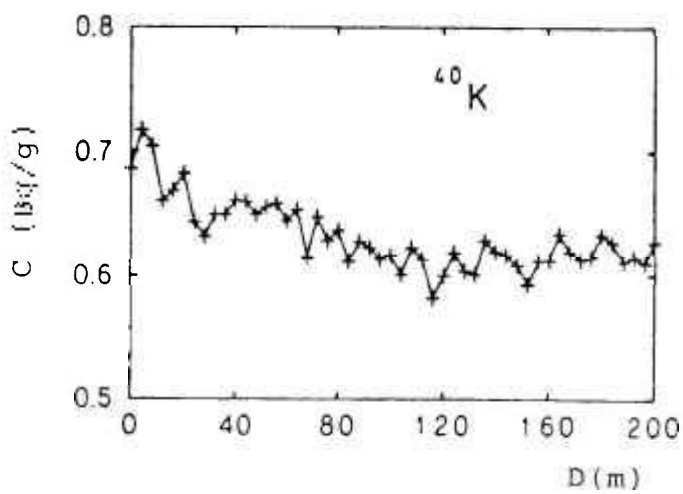
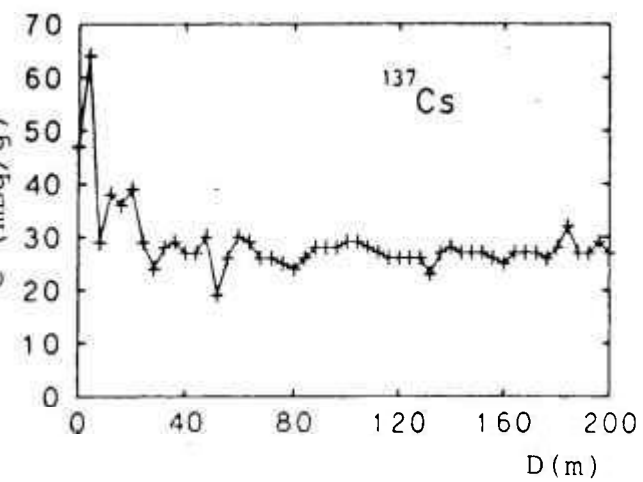
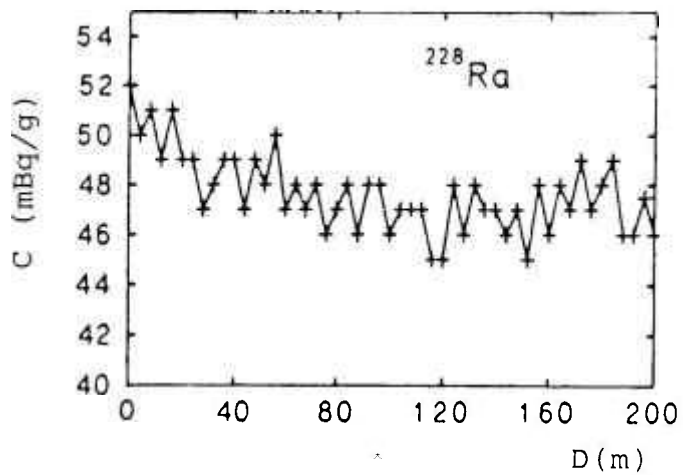
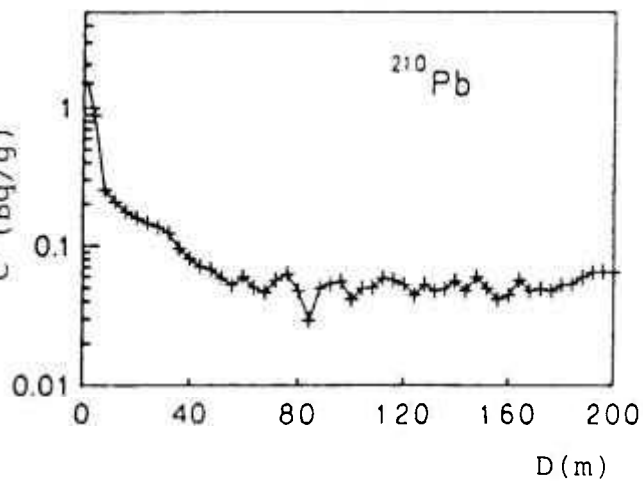
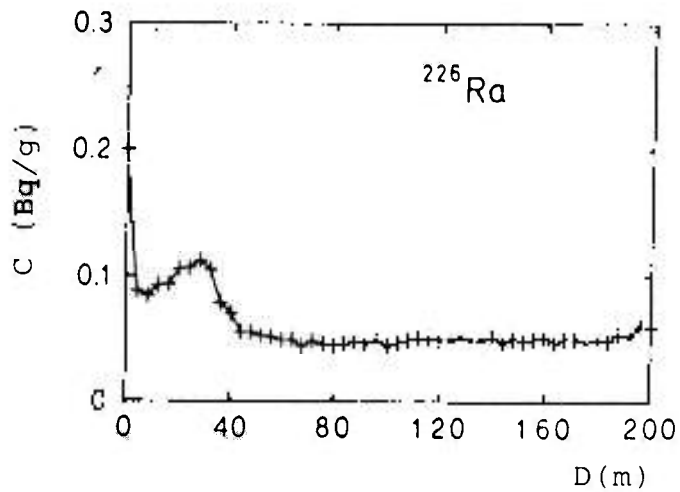
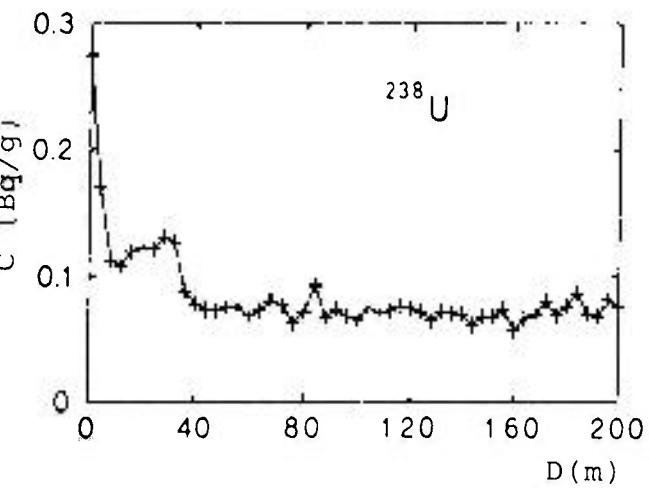
O órgão responsável pelos assuntos de proteção radiológica da Alemanha (SSK - Strahlenschutzkommission) baseado nas normas do ICRP (International Commission on Radiological Protection) e da EPA (Environmental Protection Agency) recomendou para o descomissionamento das áreas próximas à mina em questão, valores limites para a atividade específica do solo de 0,2Bq/g de solo

(SSK-92). Abaixo deste valor limite não existem restrições para a liberação das áreas. A SSK estabeleceu também valores limites de até 1Bq/g de solo, para a liberação de áreas com certas restrições, desde que o critério de dose seja conservado (1mSv/ano para o indivíduo do público).

Avaliando os resultados obtidos no presente trabalho para as análises do solo, conclui-se que para os radionuclídeos ^{238}U e ^{226}Ra e em particular o ^{210}Pb , nas áreas muito próximas do ventilador (até 10m da cerca), o limite de 0,2 Bq/g é ultrapassado. Se os resultados da extração sequencial forem levados em conta e considerando que na fração dos íons trocáveis, a mais crítica para o ecossistema circundante, a extração máxima obtida foi de 19% (no caso do ^{210}Pb), pode-se concluir que a utilização dessa área não oferece nenhum dano para a população.

A metodologia proposta e desenvolvida no presente trabalho, permitiu a avaliação da contaminação efetiva de uma área sob influência de uma mina de urânio. Sua aplicação demonstrou-se eficiente para a avaliação de contaminações radioativas de instalações que não dispõem de dados pré-operacionais e operacionais.

A técnica desenvolvida encontra grande aplicação para o controle de instalações que não são consideradas nucleares ou radioativas, mas cujos produto, subproduto ou resíduo possam acumular os radionuclídeos naturais e eventualmente contaminar o meio ambiente. Como exemplo, pode-se citar a indústria de fertilizantes que manuseia grandes quantidades de rochas fosfatadas que apresentam um teor de 0,01% de urânio. Apesar dessa concentração ser relativamente pequena, na fabricação do ácido fosfórico, o urânio e o rádio tendem a se acumular em algumas etapas do processo.



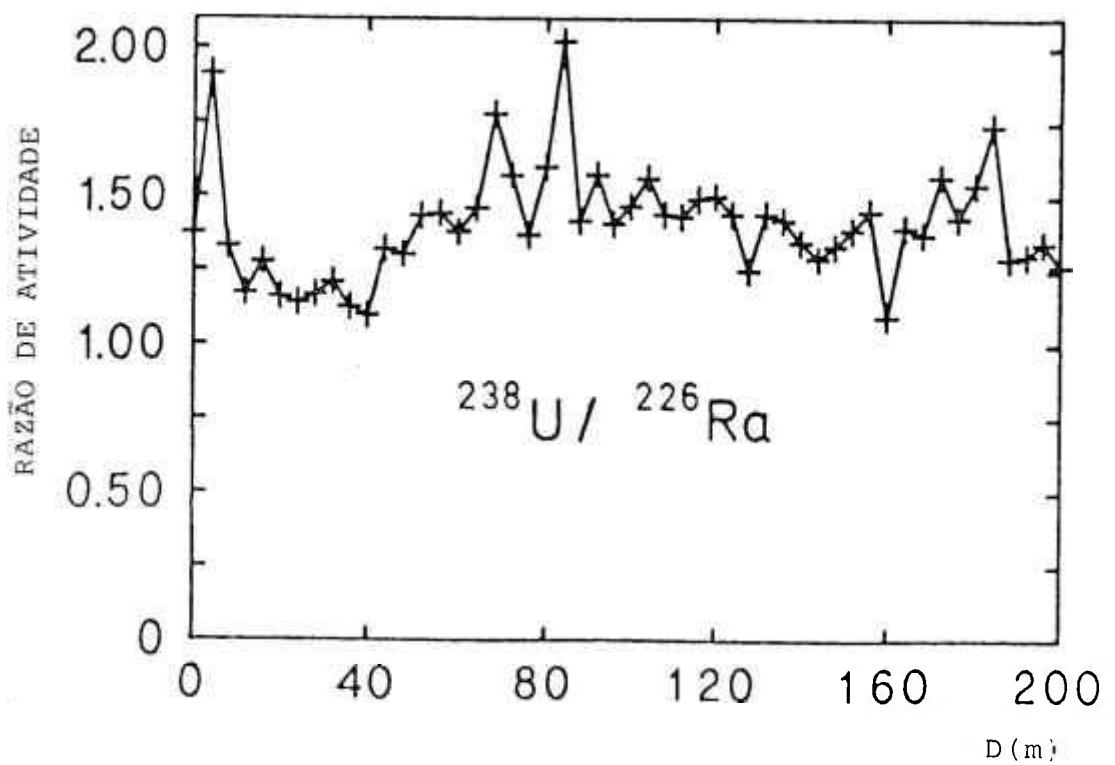
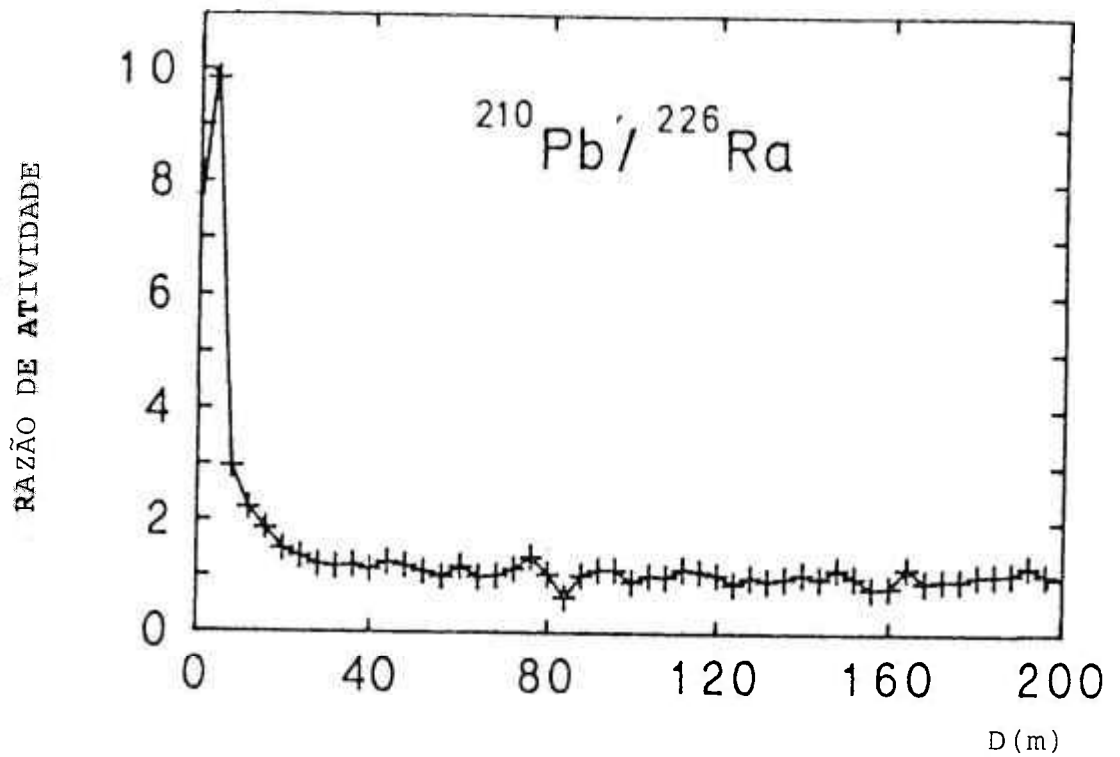
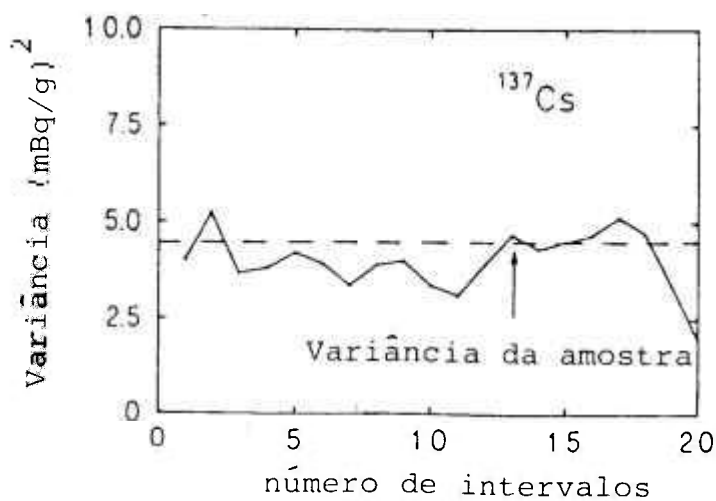
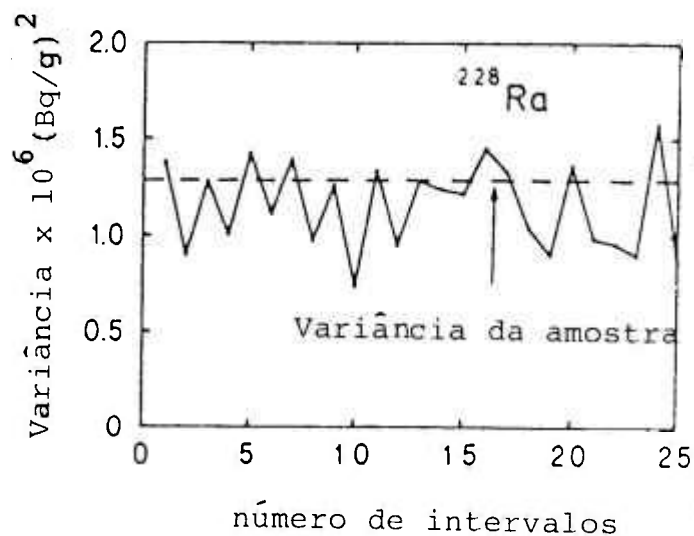
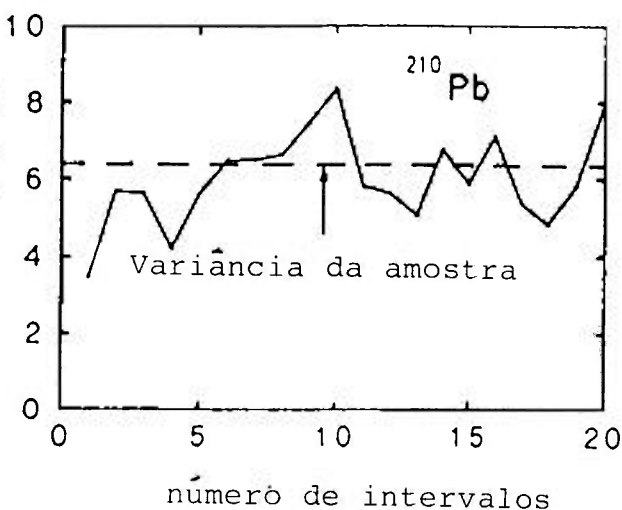
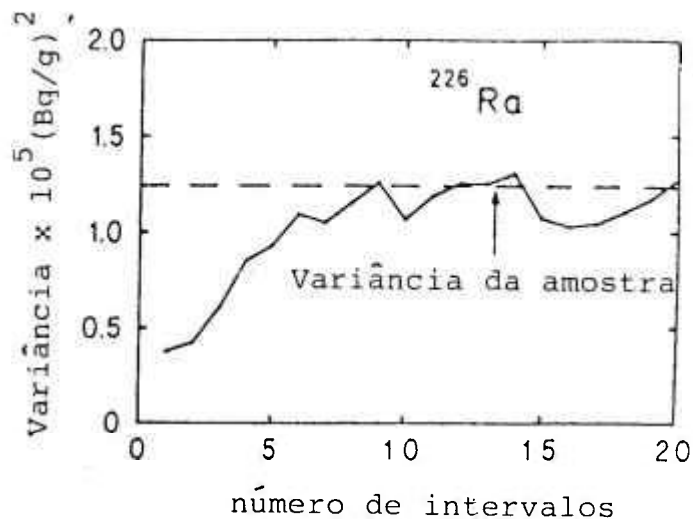
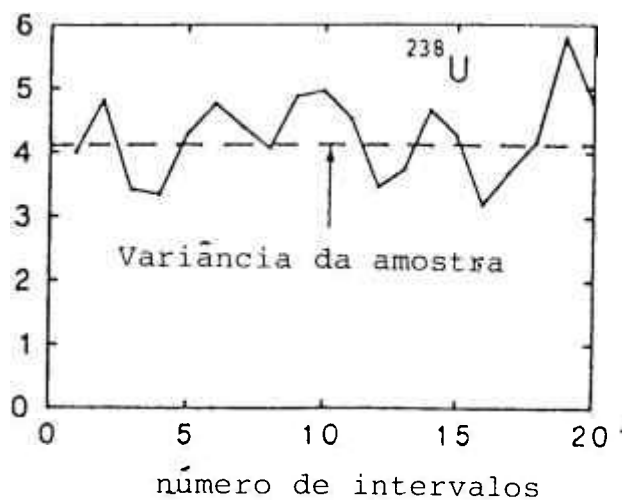


Figura 4.3 Correlação espacial da concentração dos radionuclídeos no solo



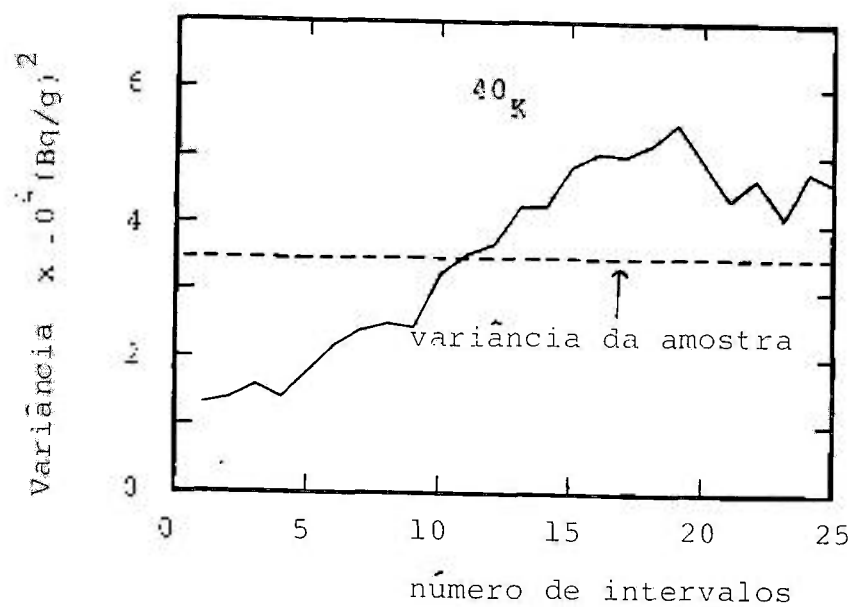


TABELA 4.1: Concentração dos radionuclídeos (Bq / g) nas amostras de solo

amostra	²¹⁰ Pb	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K
0 *	1.574±0.010	0.275±0.050	0.199±0.010	0.052±0.005	0.047±0.001	0.686±0.010
4	0.876±0.008	0.170±0.068	0.089±0.002	0.050±0.004	0.064±0.001	0.717±0.011
8	0.253±0.007	0.113±0.015	0.085±0.001	0.051±0.004	0.029±0.001	0.704±0.011
12	0.207±0.005	0.109±0.025	0.093±0.001	0.049±0.004	0.038±0.001	0.660±0.011
16	0.175±0.006	0.120±0.023	0.094±0.002	0.051±0.005	0.036±0.001	0.668±0.011
20	0.158±0.006	0.123±0.010	0.106±0.002	0.049±0.006	0.039±0.001	0.682±0.011
24	0.145±0.006	0.122±0.018	0.107±0.002	0.049±0.007	0.029±0.001	0.643±0.010
28	0.136±0.005	0.131±0.023	0.112±0.001	0.047±0.004	0.024±0.001	0.631±0.011
32	0.123±0.005	0.127±0.028	0.105±0.002	0.048±0.004	0.028±0.001	0.649±0.011
36	0.095±0.004	0.089±0.025	0.079±0.001	0.049±0.003	0.029±0.001	0.649±0.010
40	0.080±0.005	0.078±0.022	0.071±0.001	0.049±0.004	0.027±0.001	0.660±0.011
44	0.070±0.004	0.074±0.017	0.056±0.001	0.047±0.003	0.027±0.001	0.659±0.011
48	0.067±0.004	0.073±0.019	0.056±0.002	0.049±0.003	0.030±0.001	0.649±0.010
52	0.058±0.004	0.076±0.037	0.053±0.001	0.048±0.004	0.019±0.001	0.655±0.011
56	0.052±0.004	0.075±0.023	0.052±0.002	0.050±0.006	0.026±0.001	0.658±0.011
60	0.059±0.004	0.069±0.020	0.050±0.002	0.047±0.005	0.030±0.001	0.644±0.010
64	0.050±0.004	0.073±0.039	0.050±0.001	0.048±0.006	0.029±0.001	0.653±0.010
68	0.046±0.004	0.080±0.021	0.045±0.001	0.047±0.005	0.026±0.001	0.614±0.010
72	0.056±0.003	0.077±0.009	0.049±0.002	0.048±0.004	0.026±0.001	0.647±0.010
76	0.062±0.005	0.063±0.019	0.046±0.001	0.046±0.005	0.025±0.001	0.628±0.010
80	0.047±0.003	0.072±0.028	0.045±0.001	0.047±0.004	0.024±0.001	0.636±0.010
84	0.029±0.002	0.093±0.033	0.046±0.001	0.048±0.004	0.026±0.001	0.611±0.010
88	0.049±0.004	0.068±0.027	0.048±0.001	0.046±0.003	0.028±0.001	0.627±0.011
92	0.053±0.004	0.074±0.016	0.047±0.001	0.048±0.003	0.028±0.001	0.622±0.011
96	0.055±0.004	0.069±0.023	0.049±0.001	0.048±0.006	0.028±0.001	0.613±0.010
100	0.041±0.003	0.066±0.017	0.045±0.002	0.046±0.004	0.029±0.001	0.616±0.010
104	0.049±0.004	0.075±0.014	0.048±0.002	0.047±0.005	0.029±0.001	0.600±0.010
108	0.050±0.002	0.072±0.026	0.050±0.001	0.047±0.005	0.028±0.001	0.622±0.006
112	0.058±0.004	0.073±0.018	0.051±0.002	0.047±0.004	0.027±0.001	0.613±0.010
116	0.056±0.004	0.076±0.020	0.051±0.002	0.045±0.005	0.026±0.001	0.581±0.009
120	0.052±0.004	0.075±0.014	0.050±0.002	0.045±0.004	0.026±0.001	0.599±0.010
124	0.044±0.004	0.072±0.030	0.050±0.001	0.048±0.006	0.026±0.001	0.618±0.011

Tabela 4.1 - continuação

amostra	^{210}Pb	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra	^{137}Cs	^{40}K
128	0.052±0.002	0.065±0.022	0.052±0.001	0.046±0.005	0.026±0.001	0.603±0.005
132	0.047±0.004	0.072±0.029	0.050±0.001	0.048±0.002	0.023±0.001	0.600±0.010
136	0.049±0.004	0.071±0.028	0.050±0.001	0.047±0.005	0.027±0.001	0.628±0.010
140	0.055±0.004	0.070±0.017	0.052±0.002	0.047±0.003	0.028±0.001	0.619±0.010
144	0.047±0.003	0.062±0.021	0.048±0.002	0.046±0.003	0.027±0.001	0.616±0.010
148	0.059±0.004	0.068±0.028	0.051±0.001	0.047±0.003	0.027±0.001	0.608±0.010
152	0.049±0.003	0.068±0.010	0.049±0.001	0.045±0.004	0.027±0.001	0.592±0.010
156	0.041±0.003	0.074±0.015	0.051±0.002	0.048±0.004	0.026±0.001	0.612±0.010
160	0.044±0.003	0.058±0.028	0.053±0.001	0.046±0.005	0.025±0.001	0.612±0.010
164	0.056±0.003	0.067±0.030	0.048±0.001	0.048±0.003	0.027±0.001	0.634±0.011
168	0.047±0.003	0.070±0.023	0.051±0.001	0.047±0.005	0.027±0.001	0.619±0.010
172	0.049±0.004	0.080±0.018	0.051±0.002	0.049±0.005	0.027±0.001	0.613±0.010
176	0.047±0.004	0.070±0.023	0.049±0.001	0.047±0.004	0.026±0.001	0.615±0.010
180	0.052±0.004	0.077±0.033	0.050±0.001	0.048±0.006	0.028±0.001	0.633±0.011
184	0.053±0.004	0.087±0.016	0.050±0.001	0.049±0.006	0.032±0.001	0.627±0.010
188	0.059±0.004	0.071±0.015	0.055±0.001	0.046±0.003	0.027±0.001	0.611±0.010
192	0.063±0.004	0.069±0.014	0.053±0.001	0.046±0.004	0.027±0.001	0.615±0.010
196 *	0.065±0.004	0.082±0.018	0.061±0.002	0.048±0.004	0.029±0.001	0.610±0.010
200	0.051±0.003	0.068±0.020	0.060±0.002	0.046±0.003	0.027±0.001	0.627±0.010

* média de quatro determinações

Tabela 4.2 Concentração dos Radionuclídeos nos Solos 0, 10, 196 e 0 nos 4 vértices de um quadrado de 50x50cm (a,b,c e d) em Bq/g.

solo 0	a	b	c	d
^{210}Pb	1,323±0,009	0,963±0,005	2,386±0,014	1,624±0,010
^{238}U	0,200±0,052	0,194±0,013	0,482±0,031	0,225±0,105
^{226}Ra	0,130±0,006	0,160±0,012	0,371±0,012	0,137±0,005
^{228}Ra	0,052±0,004	0,051±0,004	0,050±0,004	0,055±0,006
^{137}Cs	0,041±0,001	0,039±0,001	0,075±0,001	0,034±0,001
^{40}K	0,667±0,010	0,672±0,005	0,686±0,012	0,719±0,010
solo10				
^{210}Pb	0,237±0,006	0,249±0,005	0,235±0,006	0,249±0,007
^{238}U	0,117±0,017	0,128±0,024	0,118±0,013	0,130±0,016
^{226}Ra	0,083±0,002	0,075±0,002	0,089±0,002	0,082±0,001
^{228}Ra	0,050±0,003	0,050±0,004	0,048±0,004	0,050±0,004
^{137}Cs	0,026±0,001	0,027±0,001	0,026±0,001	0,029±0,001
^{40}K	0,660±0,010	0,663±0,011	0,659±0,011	0,675±0,010
196				
^{210}Pb	0,071±0,004	0,056±0,003	0,061±0,003	0,070±0,004
^{238}U	0,084±0,015	0,077±0,012	0,087±0,025	0,080±0,018
^{226}Ra	0,060±0,001	0,060±0,002	0,056±0,001	0,069±0,002
^{228}Ra	0,047±0,005	0,048±0,005	0,048±0,005	0,047±0,003
^{137}Cs	0,029±0,001	0,030±0,001	0,028±0,001	0,028±0,001
^{40}K	0,607±0,010	0,590±0,010	0,617±0,010	0,626±0,011
solo0*				
^{210}Pb	0,095±0,005	0,105±0,005	0,075±0,005	0,090±0,005
^{238}U	0,148±0,012	0,160±0,014	0,120±0,022	0,147±0,023
^{226}Ra	0,106±0,002	0,121±0,001	0,078±0,011	0,089±0,002
^{228}Ra	0,051±0,005	0,049±0,005	0,051±0,007	0,051±0,003
^{137}Cs	0,032±0,001	0,038±0,001	0,030±0,001	0,034±0,001
^{40}K	0,657±0,011	0,663±0,011	0,653±0,010	0,658±0,011

Tabela 4.3 Medida da Atividade Gama dos Eluídos

Radionuclídeo: ^{210}Pb Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
0(a)	132,3±0,9	I	27,3±1,6	21%
		II	13,6±1,5	10%
		III	52,6±2,1	40%
0(b)	96,3±0,5	I	16,9±1,5	18%
		II	6,7±1,4	7%
		III	32,6±1,7	34%
0(c)	238,6±1,4	I	31,3±1,8	13%
		II	16,7±1,7	7%
		III	77,1±2,5	34%
0(d)	162,4±1,0	I	28,5±1,7	17%
		II	12,7±0,2	8%
		III	60,1±2,0	37%
10(a)	23,7±0,6	I	<1,0	<4%
		II	<1,0	<4%
		III	10,4±1,5	44%
10(b)	24,9±0,5	I	<1,0	<4%
		II	<1,0	<4%
		III	12,5±1,1	50%
10(c)	23,5±0,6	I	<1,0	<4%
		II	<1,0	<4%
		III	10,2±1,2	43%
10(d)	24,9±0,7	I	<1,0	<4%
		II	1,0±0,9	4%
		III	9,9±1,3	40%

Tabela 4.3 Continuação

Radionuclídeo : ^{210}Pb Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196(a)	7,1±0,4	I	<1,0	<14%
		II	<1,0	<14%
		III	2,2±1,0	31%
196(b)	5,6±0,3	I	<1,0	<18%
		II	<1,0	<18%
		III	3,1±1,1	55%
196(c)	6,1±0,3	I	<1,0	<16%
		II	<1,0	<16%
		III	<1,0	<16%
196(d)	7,0±0,4	I	<1,0	<16%
		II	<1,0	<16%
		III	<1,0	<16%
0*(a)	9,5±0,5	I	<1,0	<10%
		II	<1,0	<10%
		III	3,5±1,0	37%
0*(b)	10,5±0,5	I	<1,0	<9%
		II	<1,0	<9%
		III	3,0±1,0	29%
0*(c)	7,5±0,5	I	<1,0	<13%
		II	<1,0	<13%
		III	2,7±0,9	36%
0*(d)	9,0±0,5	I	<1,0	<11%
		II	<1,0	<11%
		III	2,1±0,9	23%

Tabela 4.4 Medida da Atividade Gama dos Eluídos

Radionuclídeo : ^{238}U Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M/ CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
O(a)	20,0±5,2	I	<1,0	<5%
		II	3,8±1,3	19%
		III	3,6±0,6	18%
O(b)	19,4±1,3	I	<1,0	<5%
		II	3,7±0,4	19%
		III	3,8±0,1	20%
O(c)	48,2±3,1	I	<1,0	<2%
		II	12,0±1,1	25%
		III	6,7±0,5	14%
O(d)	22,5±10,5	I	<1,0	<4%
		II	4,3±1,0	19%
		III	3,8±0,4	17%
10(a)	11,7±1,7	I	<1,0	<8%
		II	1,0±0,1	8%
		III	1,6±0,6	14%
10(b)	12,8±2,4	I	<1,0	<8%
		II	2,2±1,3	17%
		III	2,8±0,1	22%
10(c)	11,8±1,3	I	<1,0	<8%
		II	1,2±0,3	10%
		III	1,2±0,7	10%
10(d)	13,0±1,6	I	<1,0	<8%
		II	1,4±0,3	11%
		III	1,6±0,8	12%

Tabela 4.4 Continuação

Radionuclídeos : ^{238}U Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196(a)	8,4±1,5	I	<1,0	<12%
		II	1,7±0,7	20%
		III	1,3±0,6	15%
196(b)	7,7±1,2	I	<1,0	<13%
		II	<1,0	<13%
		III	<1,0	<13%
196(c)	8,7±2,5	I	<1,0	<11%
		II	<1,0	<11%
		III	<1,0	<11%
196(d)	8,0±1,8	I	<1,0	<12%
		II	<1,0	<12%
		III	<1,0	<12%
0*(a)	14,8±1,2	I	1,0±0,3	7%
		II	< 1,0	<7%
		III	2,6±0,1	17%
0*(b)	16,0±1,4	I	<1,0	<6%
		II	3,8±0,2	24%
		III	4,6±0,6	29%
0*(c)	12,0±2,2	I	<1,0	<8%
		II	3,5±1,1	29%
		III	2,4±0,4	20%
0*(d)	14,7±2,3	I	<1,0	<7%
		II	<1,0	<7%
		III	2,4±0,7	16%

Tabela 4.5 Medida da Atividade Gama dos Eluídos

Radionuclídeo : ^{226}Ra Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
0 (a)	13,0±0,6	I	0,5±0,1	4%
		II	1,9±0,1	15%
		III	2,0±0,1	16%
0 (b)	16,0±1,6	I	1,0±0,1	6%
		II	2,1±0,1	13%
		III	2,8±0,1	17%
0 (c)	37,1±1,2	I	1,8±0,2	5%
		II	5,4±0,1	15%
		III	7,0±0,1	19%
0 (d)	13,7±0,5	I	1,4±0,1	10%
		II	2,3±0,1	17%
		III	1,4±0,1	10%
10 (a)	8,3±0,2	I	<0,1	<1%
		II	<0,1	<1%
		III	0,7±0,2	8%
10 (b)	7,5±0,2	I	<0,1	<1%
		II	<0,1	<1%
		III	0,6±0,1	8%
10 (c)	8,9±0,2	I	<0,1	<1%
		II	<0,1	<1%
		III	0,3±0,1	3%
10 (d)	8,2±0,1	I	<0,1	<1%
		II	<0,1	<1%
		III	0,5±0,1	6%

Tabela 4.5 Continuação

Radionuclídeo: ^{226}Ra Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196(a)	6,0±0,1	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,2±0,1	3%
196(b)	6,0±0,1	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,2±0,1	3%
196(c)	5,6±0,1	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
196(d)	6,9±0,2	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,4±0,1	6%
0*(a)	10,9±0,2	I	<0,1	<1%
		II	0,7±0,1	7%
		III	1,2±0,2	11%
0*(b)	12,1±0,1	I	<0,1	<1%
		II	0,8±0,1	7%
		III	1,2±0,2	10%
0*(c)	7,8±1,1	I	<0,1	<1%
		II	0,2±0,1	3%
		III	0,7±0,1	9%
0*(d)	8,9±0,2	I	<0,1	<1%
		II	<0,1	<1%
		III	0,5±0,2	6%

Tabela 4.6 Medida da Atividade Gama dos Eluídos .

Radionuclídeo : ^{228}Ra Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
0(a)	5,2±0,6	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
0(b)	5,1±0,5	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,3±0,1	6%
0(c)	5,0±0,4	I	0,3±0,2	6%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
0(d)	5,5±0,6	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
10(a)	5,0±0,3	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
10(b)	5,0±0,4	I	0,2±0,1	4%
		II	0,2±0,1	4%
		III	0,3±0,1	6%
10(c)	4,8±0,4	I	0,2±0,1	4%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
10(d)	5,0±0,4	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,2±0,1	4%

Tabela 4.6 Continuação

Radionuclídeo: ^{228}Ra Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196 (a)	4,7±0,5	I	0,2±0,1	4%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
196 (b)	4,8±0,5	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
196 (c)	4,8±0,5	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,2±0,1	4%
196 (d)	4,7±0,3	I	0,2±0,1	4%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
0* (a)	5,1±0,5	I	0,3±0,1	6%
		II	0,3±0,1	6%
		III	<0,1	<2%
0* (b)	4,9±0,5	I	0,2±0,1	4%
		II	<0,1	<2%
		III	<0,1	<2%
0* (c)	5,1±0,7	I	<0,1	<2%
		II	<0,1	<2%
		III	0,3±0,1	6%
0* (d)	5,1±0,3	I	<0,1	<2%
		II	0,2±0,1	4%
		III	<0,1	<2%

Tabela 4.7 Medida da Atividade Gama dos Eluídos

Radionuclídeo : ^{137}Cs Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
0(a)	4,1±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,05±0,02	1%
0(b)	3,9±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,14±0,04	4%
0(c)	7,5±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,14±0,04	2%
0(d)	3,4±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	<0,02	<1%
10(a)	2,6±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,15±0,04	6%
10(b)	2,7±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,20±0,04	7%
10(c)	2,6±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,10±0,04	4%
10(d)	2,9±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,10±0,02	3%

Tabela 4.7 Continuação

Radionuclídeo : ^{137}Cs Fração I : solução MgCl_2 1MFração II : solução CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196(a)	2,9±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,20±0,04	7%
196(b)	3,0±0,1	I	0,03±0,01	1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,10±0,04	3%
196(c)	2,8±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,10±0,03	4%
196(d)	2,8±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,20±0,04	7%
0*(a)	3,2±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,08±0,02	3%
0*(b)	3,8±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	<0,02	<1%
0*(c)	3,0±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	0,10±0,03	3%
0*(d)	3,4±0,1	I	<0,02	<1%
		II	<0,02	<1%
		III	<0,02	<1%

Tabela 4.8 Medida da Atividade Gama dos Eluídos

Radionuclídeo : ^{40}K Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
0(a)	66,7±1,0	I	<0,32	<1%
		II	<0,32	<1%
		III	0,7±0,2	1%
0(b)	67,2±0,5	I	<0,32	<1%
		II	1,2±0,3	2%
		III	0,4±0,1	1%
0(c)	68,6±1,2	I	<0,32	<1%
		II	0,4±0,1	1%
		III	<0,32	<1%
0(d)	71,2±1,0	I	<0,32	<1%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
10(a)	66,0±1,0	I	<0,32	<1%
		II	1,0±0,2	2%
		III	<0,32	<1%
10(b)	66,3±1,1	I	1,1±0,2	2%
		II	<0,32	<1%
		III	0,5±0,1	1%
10(c)	65,9±1,1	I	0,7±0,2	1%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
10(d)	67,5±1,0	I	<0,32	<1%
		II	0,9±0,2	1%
		III	<0,32	<1%

Tabela 4.8 Continuação

Radionuclídeo : ^{40}K Fração I : solução de MgCl_2 1MFração II : solução de CH_3COONa 1M / CH_3COOH pH=5Fração III : solução de NH_2OH 0,04M / 25% CH_3COOH

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ.Eluído Bq/100g	Fração Extraída
196 (a)	60,7±1,0	I	0,8±0,2	1%
		II	1,1±0,3	2%
		III	<0,32	<1%
196 (b)	59,0±1,0	I	<0,32	<1%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
196 (c)	61,7±1,0	I	<0,32	<1%
		II	1,0±0,3	2%
		III	0,8±0,2	1%
196 (d)	62,6±1,1	I	1,3±0,3	2%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
0* (a)	65,7±1,1	I	4,0±0,3	6%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
0* (b)	66,3±1,1	I	1,0±0,2	2%
		II	0,8±0,2	1%
		III	<0,32	<1%
0* (c)	65,3±1,0	I	<0,32	<1%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%
0* (d)	65,8±1,1	I	<0,32	<1%
		II	<0,32	<1%
		III	<0,32	<1%

Tabela 4.9 Medidas da Atividade Beta do ^{210}Pb nas Soluções dos Eluídos do Solo

Solo	Ativ.solo Bq/100g	Fração	Ativ eluído Bq/100g	Fração Extraída
0 (a)	132,3±0,9	I	27,2±0,5	21%
		II	12,7±0,4	10%
		III	43,5±1,8	33%
0 (b)	96,3±0,5	I	20,5±0,5	21%
		II	7,6±0,3	8%
		III	35,0±0,5	36%
0 (c)	238,6±1,4	I	32,3±2,5	14%
		II	18,2±1,2	8%
		III	54,2±0,9	23%
0 (d)	162,4±1,0	I	31,0±0,7	19%
		II	12,0±0,3	7%
		III	46,8±2,8	29%
196 (a)	7,1±0,4	I	<0,03	<1%
		II	0,22±0,02	3%
		III	1,32±0,11	19%
196 (b)	5,6±0,3	I	<0,03	<1%
		II	0,16±0,02	3%
		III	1,21±0,10	22%
196 (c)	6,1±0,3	I	<0,03	<1%
		II	0,15±0,02	2%
		III	1,02±0,08	17%
196 (d)	7,0±0,4	I	<0,03	<1%
		II	0,28±0,02	4%
		III	1,16±0,10	17%

Tabela 4.10 Análise de Chumbo Estável

Solo	Conc. Pb (solo) mg/100g	Fração	Conc Pb (frações) mg/100g	Fração Extraída
0 (a)	1,91	I	0,236	12%
		II	0,151	8%
		III	1,72	91%
0 (b)	1,70	I	0,220	13%
		II	0,114	7%
		III	1,53	90%
0 (c)	2,38	I	0,302	13%
		II	0,211	9%
		III	1,74	73%
0 (d)	2,29	I	0,306	13%
		II	0,174	8%
		III	1,72	75%
196 (a)	1,89	I	0,002	<1%
		II	0,085	5%
		III	1,74	92%
196 (b)	1,79	I	0,001	<1%
		II	0,082	5%
		III	1,76	98%
196 (c)	1,81	I	0,001	<1%
		II	0,126	7%
		III	1,60	89%
196 (d)	2,01	I	0,003	<1%
		II	0,069	4%
		III	1,85	93%

* Essa análise foi executada pelo Laboratório Central de Química Analítica do GSF (Forschungszentrum für Strahlenschutz) - München.

Tabela 4.11 Caracterização do Solo

	solo 0	solo 196
classificação do solo	lama siltica	lama siltica
pH (método CaCl_2)	4,1	6,4
% argila	25%	17%
% silte	51%	67%
% areia	24%	16%
capacidade de troca iônica	13,2meq/100g	12meq/100g
conteúdo de carbonato	< 1%	<1%
higroscopicidade (perda por ignição)	4,6%	3,5%

* Essa análise foi executada pela "Staatliche Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg " em Karlsruhe.

Tabela 4.12 Resumo dos resultados obtidos para as porcentagens das frações extraídas nas tabelas 4.3 a 4.8 .

FRAÇÃO I						
	^{210}Pb	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra	^{137}Cs	^{40}K
Solo 0	17±3	<4%	6±3	<2%	<1%	<1%
Solo 10	<4%	<8%	<1%	<2%	<1%	<1%
Solo 196	<18%	<13%	<2%	<2%	<1%	<1%
Solo 0 *	<13%	<8%	<1%	<2%	<1%	<1%
FRAÇÃO II						
Solo 0	8±1	20±3	15±2	<2%	<1%	<1%
Solo 10	<4%	11±4	<1%	<2%	<1%	<1%
Solo 196	<18%	<13%	<2%	<2%	<1%	<1%
Solo 0 *	<13%	<16%	4±3	<2%	<1%	<1%
FRAÇÃO III						
Solo 0	36±3	17±3	16±4	<2%	2±1	<1%
Solo 10	44±4	15±5	6±2	<2%	5±2	<1%
Solo 196	<30%	<12%	<4%	<2%	5±2	<1%
Solo 0 *	31±7	20±6	9±2	<2%	2±1	<1%

- ANDERSON, A. Heavy metals in Swedish soils : On their retention,distribution and amounts. Swed. J. Agric. Res. 7: 7-20, 1977.
- BLUME, H.P. Schwermetallverteilung und -bilanzen typischer Waldböden aus nordischen Geschiebemergel. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144:156-163, 1981.
- BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M. Soil Chemistry, A Basic Elements. New York, Elsevier, 1978.
- BORGAARD, O.K. Influence of iron oxides on cobalt adsorption by soils. J. Soil Science, 38:, 229-238, 1987.
- BRINDLEY, G.W. Ion exchange in clay minerals,kingery's ceramic fabrication process. New York,MIT Press, 1958. p.7.
- BRÜMMER, G. Einfluss des Menschen auf Stoffhaushalt der Böden. Christiana Albertina, 17: 59-70, 1982.
- BRÜMMER, G.; TILLER, K.G.; HERMS, U.; CLAYTON, P.M. Adsorption-desorption and/or precipitation - Dissolution processes of zinc in soils. Geoderma, 31: 337-354, 1983.
- BRÜMMER, G.; GERTH, J.; HERMS, U. Heavy metals species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 149: 382-398, 1986.
- BUNZL, K.;HÖTZL, H.;ROSNER, G.; WINKLER, R. Spatial distribution of radionuclides in the soil around a cool fired power plant: ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰Kemitted with the fly ash and ¹³⁷Cs from the worldwide weapon testing fallout. Sci. Total Environm., 38: 15-31, 1984.
- BUNZL, K. & KRACKE, W. Distribution of ²¹⁰Pb e ²¹⁰Po; stable lead and fallout ¹³⁷Cs in soil, plants and moorland sheep of a heath. Sci.Total Environm., 39: 143-159, 1984.

- CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRUGUREVIC, E. Sequential extraction of heavy metals following a sludge application. J. Environm. Qual. 13: 33-38, 1984.
- CHIECO, N.A.; BOGEN, D.C.; KNUTSON, E.D. New York, USDOE, Environmental Measurements Lab., 1990. (HASL-300). p.29-32.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR Diretrizes básicas de radioproteção. Rio de Janeiro, 1988. (CNEN-NE-3.01.88).
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR Licenciamento de Instalações Radioativas. Rio de Janeiro, 1989 (CNEN-NE-6.02-89).
- COOPER, M.B.; STANNEY, K.A.; WILLIAMS, G.A. An investigation of the speciation of radionuclides in sediments and soils. Melbourne, Australian Radiation Lab., 1981. (ARL / TR - 039).
- CRESSIE, N. Statistics for spatial data. New York, John Wiley & Sons, 1991.
- CRUZ, C.R.; RODRIGUEZ, S.J.; CALA, R.V. Distribution of lead, cadmium, copper and chromium among different solid phases in some types of soils. An. Edafol. Agrobiol., 45: 613-630, 1986.
- CUTSHALL, N.; LARSEN, I.; OLSEN, C. Direct analysis of ^{210}Pb in sediments samples, selfabsortion corrections. Nuclear Instrum. and Methods, 206: 309-312, 1983.
- DOMINIK, J.; RAPIN, F.; VERNET, J.P. Sequential chemical extractions of ^{210}Pb e ^{210}Po , stable Pb and other metals from marine and lacustrine sediments In: HEAVY metal in the environment : proceedings of the international conference, held in Heidelberg, Sept 1983. p.1078 - 1081.
- FIEDLER, H.J. & RÖSLER, H.J. Spurenelemente in der Umwelt. Jena, Gustav Fischer Verlag, 1987.
- FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.; JAKSCH, H.; SCHIMKUS, C.; SCHOER, J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted

- sediments) by sequential extraction. In : HEAVY metal in the environment : proceedings of the international conference, held in Amsterdam, Sept. 1981. p. 698 - 704.
- FÖRSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO, W.; SELLHORN, C. Schwermetall / Feststoff - Wechselwirkungen in Astuargewässern. Sorption Experimente mit organischen Partikeln. Vom. Wasser. 63: 141-156, 1984.
- FRISSEL, H.J. & KÖSTEI, H.W. Environmental Migration: Radium in soil. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY The environmental behaviour of radium. Vienna, 1990. V.1, cap. 4-1 (Technical report series,310).
- GÄNGGLER, H.; von GUNTEN, H.R.; NYFFELER, U. Determination of ^{210}Pb in lake sediments and in air samples by direct gamma - ray measurement. Earth. Planet.Sci.Lett., 33: 119, 1976.
- GERTH, J. Untersuchungen zur Adsorption von Ni, Zn und Cd durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedenen Bodenkomponenten. Kiel, 1985 - (Diss.Univ.Kiel).
- GIBSON, M.J. & FARMER, J.G. A survey of trace metal contamination in Glasgow urban soils. In : HEAVY metal in the environment: proceedings of the international conference , held in Heidelberg, Sept.1983. p.1141-1144.
- HÄNI, H. & KLÖTZLI, F. Schwermetalle in Klärschlamm und Müllkompost. In : MERIAN, E. Metalle in der Umwelt. Weinheim, Verlag Chemie, 1984. p. 153-162.
- HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P.H.; WILSON, S. Chemical associations of Lead, Cadmium, Copper and Zinc in street Dusts and roadside soils. Environ. Scienc. Techn., 15: 1378-1383, 1981.
- HARTER, R.D. Effects of soil pH on adsorption of Lead, Copper, Zinc and Nickel. Soil Sci. Am. J., 47: 47-51, 1983.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. Einfluss der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Ni, Zn, Cd und Pb in

- Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. Landw. Forsch.,
33: 408-423, 1980.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Boden. Z.Pflanzenernähr.Bodenk., 147: 400-424, 1984.
 - HONG, V.T. & FÖRSTNER, U. Speciation of heavy metals in Yellow river sediment. In : HEAVY metal in the environment: proceedings of the the international conference, held in Heidelberg, Sept.1983. p. 872-875.
 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Manual of environmental monitoring in normal operation. Vienna, 1966. (IAEA-SS-16).
 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Basic safety standards for radiation protection. Vienna, 1982. (IAEA - SS - 9).
 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Principles of limiting releases of radioactive effluents into the environment. Vienna, 1986 . (IAEA - SS - 77).
 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Radiation versus radiation Nuclear energy in perspective Bulletin, 31(2): 21-31, 1989.
 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Recommendation of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, Pergamon, 1977. (ICRP-26).
 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION Principles of monitoring for the radiation protection of the population. Oxford, Pergamon, 1985. (ICRP-43).
 - IVANOVICH, M. e HARMAN, R.S. Uranium series disequilibrium : Application environmental problems. Oxford, Claredon Press, 1982.
 - KÖNIG, N.; BACCINI, P.; ULRICH, B. Der Einfluss der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 149: 68-82, 1986.

- LAKE, D.L.; KIRK, W.W.; LESTER, J.N. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage - amended soils: A reviews. J. Environ. Qual., 13: 175-183, 1984.
- LANTZY, R.J. & MCKENZIE, F.T. Atmospheric trace metals: Global cycles and assesment of man's impact. Geochim. Cosmochim. Acta 43: 511. 1979.
- LIMA, V.T. & PENNA-FRANCA, E. Uptake of endogenous and exogenous ^{226}Ra by vegetation samples from soils of highly radioactive region. Radiat.Prot.Dos., 24: 123-126, 1988.
- MCBRIDE, M.B. & BLASIK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 43 : 866-870, 1979.
- MCKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Austr. J. Soil Res., 18: 73-81, 1980.
- MONIZ, A.C. Elementos de Pedologia. São Paulo, Polígono, 1972.
- MOORE, H.E. & POET, S.E. ^{210}Pb fluxes determined from ^{210}Pb and ^{226}Ra soils profiles. J.Geophys.Res., 81: 1056-1059, 1976.
- NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. Environmental radiation measurements. Washington, D.C., 1976 (NCRP-50).
- NAVROT, J.; SINGER, A. & BANIN, A. Adsorption of cadmium and its exchange charakteristics in some Israeli soils. J. soil Sci., 29: 505-511, 1978.
- PATCHINEELAM, S.R. & FÖRSTNER, U. Sequential chemical extractions on polluted sediments from the Subaé river, Brazil In : HEAVY metal in the environment : proceedings of the international conference, held in Heidelberg, Sept.1983. p. 860 - 863.
- RAIKHY, N.P. & TAKKAR, P.N. Coppee adsorption by soils and its relations with plant Growth. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 144

597-612, 1981.

- RAPIN, F. Speciation of heavy metals in a sediment core from baie de Nice (Mediterranean Sea) In : HEAVY metal in the environment: proceedings of the international conference, held in Heidelberg, Sept.1983. p. 1005-1008.
- SACHS, L. Angewandte Statistik. 4.Auflage, Heidelberg, Springer Verlag, Heidelberg, 1974.
- SAKATA, M. Jap.J.Limnol. 45 (1):38, 1984.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. Trace metal naalysis on polluted sediments. Part II : Evaluation of Environmental Impact. Environ. Technol. Letters, 1: 506-517, 1980.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. Metals in the Hydrocycle, Berlin Springer Verlag, 1984.
- SIEMON, K.; ESTERLUND, R.A.; KNAACK, M.; van AARLE, J.; WESTMEIER, W; PATZELT, P. Neumessung der Gamma-Intensitäten von ^{234m}Pa als Zerfallsprodukt des ²³⁸U. In: H.Jacobs und H.Bonda (eds), Strahlenschutz für Mensch und Umwelt. Köln, Verlag TÜV Rheinland. Tagungsband FS-91-55-T, 1991. p.1094 - 1100.
- SCHIMMACK, W.; BUNZL, K.; BACHHUBER, H. Variability of the sorption of Cs, Zn, Sr, Co, Cd, Ce, Ru, Tc and I at trace concentrations by a forest soil a long a transect. Environm. Int., 13: 427-436, 1987.
- SCHULTE, A. Bericht des Forschungszentrums Waldökosysteme. Göttingen, 1988. (Reihe A, Bd46).
- SPOSITO, G.; HOLZTELAW, K.W.; LEVESQUE-MADORE, C.S. Trace complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge. Determination of stability constants and linear correlation analysis. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 45: 465-468, 1980.
- (SSK-92) BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT Strahlenschutzkommission. Strahlenschutzgrundsätze für

- Materialien, Gebäuden, Flächen oder Halden aus den Uranerzbergbau. Bonn, 1992. Band 23.
- STUM, W. & KELLER, L. Chemische Prozesse in der Umwelt. In: MERIAN, E. Metalle in der Umwelt. Weinheim, Verlag Chemie, 1984. p.21-34.
 - THOMAS, M.; PETIT, D.; LAMBERTS, L. Etude de la spéciation de métaux lourds dans des sédiments lacustres datés. Analusis, 13(2): 76, 1985.
 - TILLER, K.G.; NAYYAR, V.K.; CLAYTON, P.M. Specific and non specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium. Austr. J. Soil Res., 17: 17-28, 1979.
 - TILLER, K.G.; GERTH, J.; BRÜMMER, G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. Geoderma, 34: 17-35, 1984a.
 - TILLER, K.G.; GERTH, J.; BRÜMMER, G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fraction and goethite. Geoderma, 34: 17-35, 1984b.
 - TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Anal.Chem., 51(7): 844-851, 1979.
 - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION Report to the General Assembly, Vienna, 108-113, 1982. (UNSCEAR, 1982).
 - VOSS, H.A.; WILLIAMS, G.A.; COOPER, M.B. The speciation of radionuclides in sediments and soils. Part II. Studies with a sequential organic extration procedure. Melbourne, Australian Radiation Lab., 1983. (ARL/TR-058).
 - WELTE, B.; BLES, N.; MONTIEL, A. Study of different methods of speciation of heavy metals in the sediments. II Applications. Environ.Technol.Lett. 4: 223, 1983.

- WEBSTER, R. & OLIVER, M.A. Samples adequately to estimate variograms of soil properties. J.Soil Sci., 43: 177-192, 1992.
- WEDLER, G. Adsorption. Verlag Chemie, 1970.
- WHICKER, F.W. & SCHULTZ, V. Radioecology: nuclear energy and the environment. Boca Raton, FLO, CRC Press, 1982.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. Chemical extraction in the determination of binding forms of heavy metals in soils. Ber.Ökol. Forsch., 6: 62-91, 1991.
- ZIRSCHKY, J. Geostatistics for environmental monitoring and survey design. Environ.Int., 11: 515-524, 1985 .