



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RODRIGO OLIVEIRA BASTOS

**RADIOATIVIDADE DE ROCHAS PROVENIENTES DAS
FORMAÇÕES GEOLÓGICAS PERTENCENTES À BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI**

Londrina
2008

RODRIGO OLIVEIRA BASTOS

**RADIOATIVIDADE DE ROCHAS PROVENIENTES DAS
FORMAÇÕES GEOLÓGICAS PERTENCENTES À BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos R. Appoloni

Coorientador: Prof. Dr. José P. P. Pinese

Londrina
2008

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B327r Bastos, Rodrigo Oliveira.
Radioatividade de rochas provenientes das formações geológicas
pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Tibagi \ Rodrigo Oliveira
Bastos. -Londrina, 2008. 209f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Co-orientador: José Paulo Peccinini Pinese.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2008
Inclui bibliografia.

I.Física nuclear -Teses. 2. Rochas -Radioatividade -Teses. 3. Tibagi,
Rio (PR) -Bacias hidrográficas -Teses. 4. Espectrometria de raio gama -
Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Pinese, José Paulo Peccinini. M.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa
de Pós-Graduação em Física. IV Título.

CDU 539.14

RODRIGO OLIVEIRA BASTOS

**RADIOATIVIDADE DE ROCHAS PROVENIENTES DAS FORMAÇÕES
GEOLÓGICAS PERTENCENTES À BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO TIBAGI**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
UEL – Londrina – Pr.

Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
UEL – Londrina – Pr.

Prof. Dr. Roberto Meigikos dos Anjos
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dra. Rosana Nunes dos Santos
PUC-SP

Prof. Dra. Viviane Scheibel
UEL – Londrina – Pr.

Londrina, ____ de _____ de _____.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Appoloni pela sua orientação, pela oportunidade de realização deste trabalho e por seus ensinamentos.

Agradeço ao professor Pinese pela orientação quanto aos estudos em geologia.

Aos professores do curso de mestrado e doutorado em física pelos conhecimentos que compartilharam comigo.

Ao Isaías, ao Jaquiel, e principalmente ao Ademar por ter participado intensivamente tanto do processo de amostragem quanto na preparação das amostras.

À professora Rosana (PUC-SP) pelas orientações quanto à preparação de amostras de rocha.

Agradeço à CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

À divisão de Geofísica da CPRM que generosamente providenciou os dados aerogeofísicos.

Ao Nilo, engenheiro de minas da Companhia Carbonífera do Cambuí, por ter viabilizado a amostragem na mina de carvão.

Ao Carlos, técnico da Maquetaria, por ter permitido que o trabalho de britagem se realizasse no galpão em que ele trabalha.

Agradeço ao Glenn, Michele, Conrado e Thomas por sua amizade e hospitalidade em períodos chave da execução deste trabalho.

Agradeço à minha amada esposa Mariana, por seu amor, dedicação e auxílio.

Agradeço à Deus, pela força e poder na batalha, pelo sustento e alegria na aventura, e pelo amor de Pai para filho..

BASTOS, Rodrigo Oliveira. **Radioatividade de rochas provenientes das formações geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Tibagi**. 2008. 209 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

RESUMO

Este trabalho trata do estudo da radioatividade do ^{40}K e das séries do ^{238}U e do ^{232}Th em rochas através de medidas de espectrometria gama natural de alta resolução. As rochas são provenientes das formações geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Tibagi, cujo curso corta as seqüências estratigráficas paleozóicas e mesozóicas da Bacia Sedimentar do Paraná. Para considerar a atenuação do fundo radioativo pela amostra, desenvolveu-se uma técnica que torna desnecessária a medição de uma amostra que represente o branco. Os efeitos da auto-atenuação da radiação pelas amostras foram levados em conta através do método da transmissão direta de raios gama. Apresenta-se os resultados para 87 amostras de rocha de 14 formações distintas discutindo-se as variações das atividades segundo os possíveis processos geológicos que as originaram. Entre os resultados de maior destaque estão: um afloramento de folhelhos, calcários e ritmitos da Formação Irati; uma seqüência de arenitos e siltitos da Formação Rio do Rasto; e um perfil amostrado em uma mina de carvão na Formação Rio Bonito. As contribuições das rochas para as taxas de dose de radiação gama outdoor foram calculadas e estão de acordo com os valores apresentados por outros autores para rochas similares. Valores mais altos de dose foram obtidos pelas rochas félsicas (riolito do grupo Castro, $129,8 \pm 3,7 \text{ nGy.h}^{-1}$, e granito Cunhaporanga, $167 \pm 37 \text{ nGy.h}^{-1}$). Os dois outros valores mais altos correspondem aos folhelhos da Formação Irati ($109 \pm 16 \text{ nGy.h}^{-1}$) e aos folhelhos sílticos da Formação Ponta Grossa ($107,9 \pm 0,7 \text{ nGy.h}^{-1}$). As formações mais recentes, em termos geológicos, apresentaram os menores valores de dose (ex. Formação Botucatu, $3,3 \pm 0,6 \text{ nGy.h}^{-1}$). O valor médio encontrado para as rochas sedimentares de outras sete formações analisadas é igual a $59 \pm 26 \text{ nGy.h}^{-1}$. A Formação Rio Bonito apresentou o maior valor de dose ($334 \pm 193 \text{ nGy.h}^{-1}$) devido principalmente à concentração anômala de ^{226}Ra no ponto amostrado. O parâmetro R_{eq} (radioequivalente) e o índice de concentração de atividade para monitoramento de radioatividade ambiental foram calculados para as rochas que são utilizadas como materiais de construção. Somente uma amostra atingiu valores de R_{eq} mais altos que 370 Bq.kg^{-1} . Com respeito ao índice de concentração de atividade, todos os resultados são menores que dois, satisfazendo o critério mais rigoroso de dose ($0,3 \text{ mSv.a}^{-1}$) para materiais de construção de uso mais restrito (ex. revestimento e telhas). Quando considerado o uso em maiores quantidades (ex. brita, tijolos, areia), as amostras do grupo Castro e do granito Cunhaporanga não satisfizeram o critério de dose menos rigoroso (1 mSv.a^{-1}). Isso indica que o uso como brita de concreto, dado atualmente a essas rochas, merece atenção do ponto de vista de proteção radiológica. Esse resultado requer uma análise mais cautelosa com cálculos de dose que levem em conta os cenários específicos onde o material é usado tipicamente.

Palavras-chave: Espectrometria gama. Radioatividade ambiental. Radioatividade de rochas. Rio Tibagi. Bacia sedimentar do Paraná. Dose de radiação gama. radioecologia. Materiais de construção.

BASTOS, Rodrigo Oliveira. **Radioactivity of rocks from the geological formations belonging to the Tibagi river hydrographic basin.** 2008. 209 p. Doctoral Degree Thesis (Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

This work is a study of the ^{40}K and the ^{238}U and ^{232}Th series radioactivity in rocks measured with high resolution gamma ray spectrometry. The rocks were taken from the geologic formations in the region of the Tibagi river hydrographic basin. The course of this river cuts through the Paleozoic and Mesozoic stratigraphic sequences of the Paraná sedimentary basin. In order to take into account the background radiation attenuation by the samples, a technique was developed that eliminated the need to measure a blank sample. The effects of the radiation's self-attenuation in the sample matrix were taken into account by using a gamma ray direct transmission method. The results for 87 rock samples, taken from 14 distinct formations, and their corresponding radioactivity variations are presented and discussed according to the possible geological processes from which they originated. Among the most discussed results are: an outcrop that profiles shale, limestone and rhythmite in the Irati Formation; a sandstone and siltstone sequence from the Rio do Rasto Formation; and a profile sampled in a coal mine located in the Rio Bonito Formation. The calculations of the rocks' contributions to the outdoor gamma radiation dose rate agree with the values presented by other authors for similar rocks. The highest dose values were obtained from felsic rocks (rhyolite of the Castro group, 129.8 ± 3.7 nGy.h⁻¹, and Cunhaporanga granite, 167 ± 37 nGy.h⁻¹). The other highest values correspond to the shale rocks from the Irati Formation (109 ± 16 nGy.h⁻¹) and the silty shale rocks from the Ponta Grossa Formation (107.9 ± 0.7 nGy.h⁻¹). The most recent geological formations presented the lowest dose values (e.g. the Botucatu sandstone, 3.3 ± 0.6 nGy.h⁻¹). The average value for sedimentary rocks from seven other formations is equal to 59 ± 26 nGy.h⁻¹. The Rio Bonito Formation presented the highest dose value (334 ± 193 nGy.h⁻¹) mainly due to the anomalous ^{226}Ra concentration in the samples. The Ra_{eq} parameter and the activity concentration index for environmental radioactivity monitoring were calculated for rocks used as building materials. Only one sample reached a Ra_{eq} value higher than 370 Bq.kg⁻¹. In relation to the activity concentration index all results are lower than two, satisfying the most rigorous dose criterion (0.3 mSv.a⁻¹) for materials with restricted use (e.g. tiles and coverings). When materials used in bulk amounts are considered (e.g. bricks, sand, gravel), the Castro group and the Cunhaporanga granite samples do not satisfy the less rigorous dose criterion (1 mSv.a⁻¹). This indicates that there is a radiological protection concern when these materials are used as concrete gravel. This result warrants a more detailed analysis using dose assessments based in the scenarios where these rocks are typically used.

Key words: Gamma spectrometry. Environmental radiation. Radioactivity of rocks. Tibagi river. Paraná sedimentary basin. Gamma radiation dose. Radioecology. building materials.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nuclídeos utilizados nas estimativas das atividades do ^{238}U e do ^{226}Ra	58
Tabela 2 – Nuclídeos utilizados nas estimativas das atividades do ^{40}K , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{232}Th	59
Tabela 3 – Coeficientes de conversão (razão de dose absorvida no ar por concentração de radioelemento) indicados por diferentes estudos.	71
Tabela 4 – Valores dos parâmetros usados na derivação do índice de atividade. As razões de dose específicas foram calculadas com o programa de computador publicado em Markkanen (1995 apud OECD 1999).	74
Tabela 5 – Limites máximos que o índice da equação 38 pode atingir para satisfazer dois critérios de dose diferentes levando em conta também a forma de uso do material.	75
Tabela 6 – Características das amostras.....	80
Tabela 7 – Parâmetros dos ajustes obtidos nas 17 regressões lineares.....	84
Tabela 8 – Coeficientes da equação 44 obtidos através dos parâmetros do ajuste linear representado na Figura 16 para energias maiores de 100 keV	85
Tabela 9 – Áreas líquidas de alguns ROIs nos espectros de fundo adquiridos durante três dias para duas amostras brancas diferentes e um recipiente vazio.	87
Tabela 10 – LLDs para as amostras 191 (arenito da formação Rio do Rasto) e amostra IAEA-385	91
Tabela 11 – Validação da calibração. Valores de U (equação 32) menores que 2,58 são aceitos (Ac.), caso contrário, rejeitados (Rej.). Para aceitação de P (equação 33) seu valor deve ser menor que P Máx (metade do intervalo de confiança de 95% dividido pelo valor certificado, ambos reportados no papel de referência).....	95

Tabela 12 – Validação da calibração sem considerar a atenuação do fundo pela amostra e a auto-atenuação. Valores de U (equação 32) menores que 2,58 são aceitos (Ac.), caso contrário, rejeitados (Rej.). Para aceitação de P (equação 33) seu valor deve ser menor que P Máx (metade do intervalo de confiança de 95% dividido pelo valor certificado, ambos reportados no papel de referência).....	98
Tabela 13 – Radioatividade de amostras do granito Cunhaporanga	100
Tabela 14 – Radioatividade de amostras do Grupo Castro	103
Tabela 15 – Radioatividade de amostras da Formação Furnas.	105
Tabela 16 – Radioatividade da amostra da Formação Ponta Grossa.	107
Tabela 17 – Informações Gerais da Indústria Moveleira de Araongas	108
Tabela 18 – Radioatividade de amostras da Formação Rio do Sul do Grupo Itararé.	132
Tabela 19 – Radioatividade de amostras da Formação Serra Alta.....	144
Tabela 20 – Radioatividade de amostras da Formação Botucatu.	146
Tabela 21 – Radioatividade de amostras da Formação Santo Anastácio.	154
Tabela 22 – Médias aritméticas e desvios padrão das concentrações de atividade medidas para as diferentes formações Os desvios refletem principalmente a variabilidade das atividades encontradas em cada formação.....	155
Tabela 23 – Estimativas do presente trabalho juntamente com alguns outros valores publicados (média ± desvio padrão, ou, média e intervalo de variação em parênteses).	168
Tabela 24 – Materiais de construções provenientes das formações geológicas estudadas.	170
Tabela 25 – Valores de Ra_{eq} obtidos para as amostras das formações geológicas estudadas.	170
Tabela 26 – Índices de concentração de atividade obtidos para as amostras estudadas.....	171
Tabela 27 – Radioatividades de amostras do arenito Botucatu e do solo proveniente do mesmo.	186
Tabela 28 – Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Rio do Rasto.	188

Tabela 29 – Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Irati.....	189
Tabela 30 – Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Palermo.	192
Tabela 31 – Atividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Teresina.....	193
Tabela 32 – Média e desvio padrão da razão de dose total e contribuições de cada elemento.	203

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de decaimento simplificado para o ^{40}K (DURRANCE, 1986).	24
Figura 2 – Variação do coeficiente de atenuação de massa do germânio em função da energia.	29
Figura 3 – Representação da ordem de um possível processo de diferenciação magmática.	32
Figura 4 – Distribuição de K_d para U^{+6} para sedimentos e fases minerais específicas como função do pH em soluções aquosas contendo carbonatos. Círculos fechados-sedimentos compilados da literatura (EPA apud KRUPKA; SERNE, 2002); figuras abertas (WAITE et al. apud KRUPKA; SERNE, 2002): quadrados – ferridrita, círculos – caulinita, e triângulos – quartzo. (Fonte: KRUPKA; SERNE, 2002)	34
Figura 5 – Série de decaimento do ^{238}U , sintetizado em IAEA (2003).	36
Figura 6 – Série de decaimento do ^{232}Th , sintetizado em IAEA (2003).	37
Figura 7 – Classificação das séries ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th em grupos de desequilíbrio (ROSHOLT apud DURRANCE, 1986).	39
Figura 8 – Mapa geológico da região onde está inserida a bacia hidrográfica do Rio Tibagi. (BIZZI et al., 2001)	42
Figura 9 – Blindagem produzida pela Ortec (modelo HPLBS1).	52
Figura 10 – Gráfico ilustrativo do FWHM.	56
Figura 11 – Dois espectros de detectores com resoluções diferentes.	57
Figura 12 – Arranjo esquemático usado no experimento de transmissão de raios gama.	63
Figura 13 – Mapa geológico mostrando os pontos de coleta das amostras.	77
Figura 14 – Gráfico representando a reprodutibilidade das áreas líquidas frente ao deslocamento da fonte	83
Figura 15 – Fator de correção para auto-atenuação como função da densidade aparente das amostras para a energia de 276 keV.	83
Figura 16 – Coeficiente de atenuação de massa como função da energia para diferentes substâncias (dados extraídos do software	

WinXCom), dados experimentais e ajuste linear para energias maiores de 100 keV.....	86
Figura 17 – Os gráficos mostram a redução relativa do LLD como função da energia e da densidade da amostra. O gráfico A considera a amostra com 2 cm de altura e o gráfico B uma amostra com 5 cm de altura. Os coeficientes de atenuação de massa foram extraídos do software WinXcom	89
Figura 18 – Gráfico da eficiência em função da energia.....	94
Figura 19 – Foto tomada em um dos pontos de amostragem (amostra PG12) do granito Cunhaporanga. A foto mostra a intrusão de um dique basáltico (amostra PG13) no granito.	101
Figura 20 – A e B: riolito do Grupo Castro. C e D: milonito de riolito.	103
Figura 21 – Arenito da Formação Furnas	105
Figura 22 – Foto do siltito amostrado da Formação Ponta Grossa.....	107
Figura 23 – Siltito do Grupo Itararé.....	108
Figura 24 – Foto da parede da mina de carvão da Companhia Carbonífera do Cambuí de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Rio Bonito.	110
Figura 25 – Concentrações de atividade do ^{232}Th para o perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.	111
Figura 26 – Concentrações de atividade do ^{40}K para o perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.	111
Figura 27 – Concentrações de atividade do ^{238}U e do ^{226}Ra no perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.....	112
Figura 28 – Relação entre as concentrações de atividade do ^{40}K e do ^{232}Th para as amostras da Formação Rio Bonito.	113
Figura 29 – Relação entre as concentrações de atividade do ^{226}Ra e do ^{232}Th para as amostras da Formação Rio Bonito.	114

Figura 30 – Foto da parede na lavra de argila de onde foi amostrado um perfil referente à Formação Palermo. A posição de cada instrumento mostra um ponto onde foi amostrado.....	116
Figura 31 – Fotos de quatro amostras referentes à Formação Palermo	117
Figura 32 – Concentrações de atividade do ^{238}U e ^{226}Ra nos afloramentos estudados da Formação Palermo.....	118
Figura 33 – Concentrações de atividade do ^{232}Th nos afloramentos estudados da Formação Palermo.....	118
Figura 34 – Concentrações de atividade do ^{40}K nos afloramentos estudados da Formação Palermo.	119
Figura 35 – Gráfico de correlação entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{226}Ra para as amostras da Formação Palermo.	120
Figura 36 – Gráfico de correlação entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{226}Ra para as amostras da Formação Palermo.	120
Figura 37 – Foto da parede da mina de calcário de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Irati. A camada da qual a amostra 204 faz parte está cerca de 50 cm abaixo da 205.	122
Figura 38 – Foto da parede da mina de calcário de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Irati. A camada da qual a amostra 204 faz parte está cerca de 50 cm abaixo da 205.	123
Figura 39 – Perfil de concentrações de atividade do ^{232}Th no afloramento estudado da Formação Irati.....	124
Figura 40 – Perfil de concentrações de atividade do ^{40}K no afloramento estudado da Formação Irati.....	124
Figura 41 – Perfil de concentrações de atividade do ^{238}U e ^{226}Ra no afloramento estudado da Formação Irati.....	125
Figura 42 – Gráficos mostrando a relação entre as atividades do ^{40}K e do ^{232}Th para as amostras da Formação Irati. As amostras circuladas correspondem aos calcários e ritmitos.	126
Figura 43 – Perfil encontrado para a razão eTh/K no afloramento estudado da Formação Irati.....	127
Figura 44 – Gráfico mostrando a relação entre as atividades do ^{226}Ra e do ^{232}Th para as amostras da Formação Irati. As amostras circuladas correspondem aos calcários e ritmitos.	128

Figura 45 – Perfil encontrado para a razão eTh/eU no afloramento estudado da Formação Irati.....	129
Figura 46 – O gráfico mostra, em concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{232}Th , a distância dos folhelhos da Formação Irati com respeito à reta de correlação entre os calcários e ritmitos do mesmo perfil.....	130
Figura 47 – Foto da parede da lavra de argila abandonada de onde foram coletadas as amostras referentes à Formação Serra Alta: 416, argila preta; 417 e 418, argila amarela com superfícies pretas e avermelhadas; 419, folhelho siltico cinza.	132
Figura 48 – Perfil amostrado da Formação Teresina. O posicionamento de cada instrumento mostra uma camada amostrada. Trata-se de camadas alternadas de folhelho siltico cinza e arenito siltoso	134
Figura 49 – Perfil de concentrações de atividade de ^{40}K em afloramento Formação Teresina.....	134
Figura 50 – Perfil de concentrações de atividade de ^{238}U e ^{226}Ra em afloramento Formação Teresina.....	135
Figura 51 – Perfil de concentrações de atividade de ^{232}Th em afloramento Formação Teresina.....	135
Figura 52 – Perfis das razões eTh/U e eTh/K obtidos para rochas da Formação Teresina.....	136
Figura 53 – Fotos das amostras coletadas em um dos locais da Formação Rio do Rasto.	138
Figura 54 – Perfis de concentrações de atividade de ^{232}Th nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.	139
Figura 55 – Perfis de concentrações de atividade de ^{40}K nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.	140
Figura 56 – Perfis de concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{238}U nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.....	140
Figura 57 – Gráficos mostrando a ausência de correlação entre as amostras dos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.	141
Figura 58 – Perfil encontrado para a razão eTh/K nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.	142

Figura 59 – Perfil encontrado para a razão eTh/eU nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.	143
Figura 60 – Amostra 424: formações centimétricas arredondadas, concêntricas, róseas, roxas, no meio do arenito (amostra 422).	144
Figura 61 – Local de lavra de areia de onde foi coletada a mostra PG4.	146
Figura 62 – Basalto da Formação Serra Geral	148
Figura 63 – Concentrações de atividade de ^{40}K nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.	149
Figura 64 – Concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{238}U nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.....	149
Figura 65 – Concentrações de atividade de ^{232}Th nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.	150
Figura 66 – Relações entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{40}K nas amostras estudadas da Formação Serra Geral	151
Figura 67 – Relações encontradas entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{226}Ra nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.....	152
Figura 68 – Amostras: J5, arenito marrom; J2, sedimento argilo-arenoso cinza claro; J4 arenito preto.....	154
Figura 69 – Variação da radioatividade do ^{40}K nas diferentes formações geológicas.	156
Figura 70 – Variação da radioatividade do ^{226}Ra e do ^{238}U nas diferentes formações geológicas.....	156
Figura 71 – Variação da radioatividade do ^{232}Th nas diferentes formações geológicas.	157
Figura 72 – Gráfico de correlação entre ^{232}Th e ^{226}Ra	159
Figura 73 – Gráfico mostrando a relação entre eTh e do K nas diferentes formações geológicas. Os dados são as médias e os desvios padrão para cada formação. As formações com maior conteúdo de K, no gráfico menor superior, correspondem ao granito Cunhaporanga (Neoproterozóico) e ao riolito do Grupo Castro (Cambro-Ordoviciano). As formações circuladas em vermelho correspondem ao período Permiano, as circuladas em azul ao	

Devoniano, e as não envolvidas correpondem aos períodos entre o Triássico e o Cretáceo.....	160
Figura 74 – O gráfico mostra a relação entre as razões eTh/K e eTh/eU para as diferentes formações geológicas.	161
Figura 75 – Comparação entre os resultados de contribuição do ^{40}K para a dose estimados através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório	163
Figura 76 – Comparação entre os resultados de contribuição do ^{226}Ra para a dose estimados através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.	164
Figura 77 – Comparação entre os resultados obtidos para a contribuição para a dose do ^{232}Th através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.	165
Figura 78 – Comparação entre os resultados obtidos para a taxa de dose total estimada através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.	166
Figura 79 – Fotos das várias fases de alteração de uma rocha basáltica. Em ordem crescente de intemperismo: B3 e B2, rocha fresca; B6 rocha semelhante à rocha fresca, mas mais fosca, indicando início de alteração no plagioclásio; A1, primeira faixa de alteração visível sobre a rocha fresca; D2, material detrítico mais próximo de A1; D1, regolito e rigosolo; MtUEL 3.6, solo maduro.	182
Figura 80 – Alterações nas concentrações de atividade ao longo do processo de intemperismo de uma rocha basáltica da Formação Serra Geral.	184
Figura 81 – Alterações nas razões eTh/K e eTh/eU ao longo do processo de intemperismo de uma rocha basáltica da Formação Serra Geral.....	185
Figura 82 – Foto do perfil de solo proveniente da Formação Botucatu	186
Figura 83 – Foto dos perfis de solo provenientes da Formação Rio do Rasto.	187
Figura 84 – Foto do perfil de solo proveniente da Formação Irati. O folhelho correspondente à amostra 200 está no topo do paredão de	

onde foram coletadas as amostras de rocha. O mesmo folhelho está logo abaixo do perfil de onde foram coletadas as amostras 300, 301 e 302, sendo a primeira camada de sedimento menos intemperizada.	189
Figura 85 – Relação entre as atividades de ^{232}Th e ^{226}Ra encontradas para as rochas, solo e regolitos correspondentes à Formação Irati.	190
Figura 86 – Foto do perfil de solo proveniente da Formação Palermo.	192
Figura 87 – Foto do perfil de solo proveniente da Formação Teresina.....	194
Figura 88 – Área de cobertura do Projeto Serra do Mar Sul (BIZZI et al., 2001; CPRM; GSC; PGW, 1997).....	198
Figura 89 – Dados de espectrometria gama aérea, dispostos nos perfis de vôo, sobrepostos ao mapa geológico da área. Os dados apresentados são de dose total absorvida no ar. Na escala de cores escolhida, valores baixos estão em azul e valores altos em vermelho, passando pelo verde e o amarelo.	199
Figura 90 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como ígnea.	200
Figura 91 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como metamórfica.	201
Figura 92 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como sedimentar.	202
Figura 93 – Gráficos em caixa representando a dispersão das razões de dose médias obtidas para todas as unidades geológicas cobertas pelo projeto aerogeofísico separadas por classe de rocha principal. As caixas maiores estão relacionadas aos valores de razão de dose total. As linhas horizontais nas caixas denotam os valores do 25o, 50o, e 75o percentis. As barras de erro denotam os valores do 5o e do 95o percentil. Os símbolos abaixo e acima das barras de erro denotam o 1o e o 99o percentis respectivamente. O símbolo quadrado no interior das caixas denotam a média dos dados representados.....	203
Figura 94 – Correlação entre as médias obtidas para cada elemento nas unidades ígneas	204

Figura 95 – Gráficos de correlação entre as médias obtidas para cada elemento nas unidades sedimentares e metamórficas.....	205
Figura 96 – Mapa geológico com suas unidades classificadas de acordo com a sua contribuição para dose total de radiação gama absorvida no ar.....	207
Figura 97 – Correlação entre a razão de dose total estimada pelo procedimento de backcalibration sobre o canal de contagem total e a razão de dose estimada pela soma das contribuições de cada elemento.	208

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 RADIOATIVIDADE.....	23
2.1.1 Emissões Alfa, Beta e Gama	23
2.1.2 Lei do Decaimento Radioativo	25
2.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM A MATÉRIA.....	27
2.3 RADIOATIVIDADE DE ROCHAS.....	30
2.4 GEOQUÍMICA DOS PRINCIPAIS RADIONUCLÍDEOS	31
2.5 ALGUNS PADRÕES DE DESEQUILÍBRIO NAS SÉRIES RADIOATIVAS DO ^{238}U E ^{232}Th	35
2.6 DOSE DE RADIAÇÃO ABSORVIDA NO AR DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS TERRESTRES.....	40
2.7 GEOLOGIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI	41
2.7.1 Granitóides	43
2.7.2 Grupo Castro	43
2.7.3 Grupo Paraná	44
2.7.3.1 Formação Furnas.....	44
2.7.3.2 Formação Ponta Grossa	45
2.7.4 Grupo Itararé	45
2.7.5 Grupo Guatá	46
2.7.5.1 Formação Rio Bonito	46
2.7.5.2 Formação Palermo	46
2.7.6 Grupo Passa Dois.....	47
2.7.6.1 Formação Irati.....	47
2.7.6.2 Formação Serra Alta.....	48
2.7.6.3 Formação Teresina	48
2.7.6.4 Formação Rio do Rasto	49
2.7.7 Grupo São Bento	49
2.7.7.1 Formação Botucatu.....	49
2.7.7.2 Formação Serra Geral	50
2.7.8 Grupo Bauru	50

2.7.8.1	Formação Santo Anastácio.....	51
3	MATERIAIS.....	52
3.1	SISTEMA DE DETECÇÃO DE RAIOS GAMA.....	52
3.2	SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA E MAPA GEOLÓGICO.....	53
3.3	MATERIAL DE COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	53
3.4	AMOSTRAS CERTIFICADAS.....	53
4	MÉTODOS.....	55
4.1	DETECÇÃO E ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA.....	55
4.2	ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA.....	58
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS, GEOMETRIA DE MEDIDA E TEMPO DE CONTAGEM.....	59
4.4	AUTO ATENUAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
4.4.1	Descrição do Método da Transmissão.....	62
4.5	ATENUAÇÃO DO FUNDO RADIOATIVO PELAS AMOSTRAS E REDUÇÃO DO LLD.....	65
4.5.1	Descrição do Cálculo da Atenuação do Fundo Pela Amostra.....	67
4.6	CALIBRAÇÃO DA EFICIÊNCIA.....	69
4.7	DOSE DE RADIAÇÃO GAMA OUTDOOR DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS ERRESTRES.....	71
4.8	ÍNDICES PARA MONITORAMENTO DA RADIOATIVIDADE DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO.....	72
4.9	AMOSTRAGEM.....	76
4.10	APRESENTAÇÃO DAS ATIVIDADES POR FORMAÇÃO.....	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
5.1	AUTO-ATENUAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	87
5.2	MEDIDA DO FUNDO E DOS BRANCOS.....	88
5.3	ATENUAÇÃO DO FUNDO PELAS AMOSTRAS E A DIMINUIÇÃO DO LLD.....	91
5.4	OS VALORES DOS LLDS.....	92
5.5	CALIBRAÇÃO DA EFICIÊNCIA E VALIDAÇÃO DA CALIBRAÇÃO.....	99
5.5.1	Reprodutibilidade.....	100
5.6	ATIVIDADES POR FORMAÇÃO.....	100

5.6.1	Granito Cunhaporanga	102
5.6.2	Grupo Castro	104
5.6.3	Formação Furnas.....	106
5.6.4	Formação Ponta Grossa.....	108
5.6.5	Grupo Itararé	109
5.6.6	Formação Rio Bonito	110
5.6.7	Formação Palermo (Grupo Guatá)	115
5.6.8	Formação Irati (Grupo Passa Dois)	121
5.6.9	Formação Serra Alta.....	131
5.6.10	Formação Teresina	133
5.6.11	Formação Rio do Rasto	137
5.6.12	Formação Botucatu (Grupo São Bento).....	145
5.6.13	Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	147
5.6.14	Formação Santo Anastácio (Grupo Bauru).....	153
5.7	SÍNTESE DE TODAS AS FORMAÇÕES	155
5.8	ESTIMATIVA DA DOSE DE RADIAÇÃO GAMA OUTDOOR DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS TERRESTRES	161
5.9	ESTIMATIVA DOS ÍNDICES PARA MONITORAMENTO DA RADIOATIVIDADE DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	169
6	CONCLUSÕES	173
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
ANEXOS		181
ANEXO A-Perfis de Solos e Intemperismo de Rochas		128
1 Rocha intemperizada, regolito e solo proveniente da Formação Serra Geral.....		182
2 Solo proveniente da formação Botucatu		185
3 Solo proveniente da Formação Rio do Rasto		187
4 Solo proveniente da Formação Irati		188
5 Solo proveniente da Formação Palermo		191
6 Solo proveniente da Formação Teresina		193

ANEXO B - Síntese dos Dados Aéreos de Espectrometria de Raios Gama	
do Projeto Serra do Mar Sul	195
1 Introdução.....	195
2 Geologia da Área	196
3 Dados Aéreos do Projeto Serra do Mar Sul.....	196
4 Sistema de Informação Geográfica e Mapa Geológico	197
5 Método.....	198
6 Resultados e Discussão	199
7 Conclusão.....	208

1 INTRODUÇÃO

A radioatividade deve ter sido sempre parte do mundo. O planeta Terra e sua atmosfera contêm várias espécies radioativas naturais, e quase tudo, vivo ou inanimado, tem determinada radioatividade. Apesar disso, na história do homem, o conhecimento da existência da radioatividade é muito recente. O descobrimento da radioatividade tem cerca de cem anos, datando dos últimos anos do século dezenove. Em 1903, Antoine Henri Becquerel (1852-1908), Pierre Curie (1859-1906) e Marie Skłodowska Curie (1867-1934) dividiram o Prêmio Nobel de Física pelo descobrimento da radioatividade, dos elementos radioativos e outras pesquisas relacionadas (KATHREN, 1998).

Desde então a radioatividade no ar, na água e na superfície terrestre tem sido alvo de diversos estudos com diferentes motivações: mapeamento de rochas, regolitos e solos; exploração mineral; estudo do calor radiogênico; geocronologia; avaliação de quantidades radiométricas e dosimétricas; entendimento do comportamento dos radionuclídeos nos diversos processos naturais e/ou antrópicos; entendimento da natureza e dos impactos causados pelo homem através do conhecimento da dinâmica dos radionuclídeos; procura por aplicações em ciências ambientais; além de outras.

Este trabalho tem por objetivo principal estimar, através de dados de espectrometria gama natural de alta resolução em energia, as concentrações de atividade dos radioisótopos ^{228}Th e ^{228}Ra da série do ^{232}Th , ^{238}U , ^{234}Th e ^{226}Ra da série do ^{238}U , e ^{40}K em rochas provenientes das principais formações geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Tibagi.

Para isso, teve-se por necessário a implantação no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) das fases ausentes do procedimento de análise de amostras geológicas por espectrometria gama natural, das quais fazem parte o processo de preparação de amostras geológicas, a adequação da geometria, a calibração da eficiência, a correção da auto-atenuação e atenuação do fundo, e a validação da calibração.

Além da medida da radioatividade em si e a apresentação da sua variabilidade nas diversas formações, analisa-se os resultados sob o ponto de vista geológico e sob o ponto de vista radioecológico (estudo da radiação ambiental).

Do ponto de vista geológico as atividades são analisadas de acordo com os diferentes tipos de rocha e formações geológicas presentes na área de estudo, indicando possíveis relações das atividades com processos formadores das rochas em questão. Do ponto de vista radioecológico o objetivo é estimar as doses de radiação ambiental associadas às rochas e calcular índices de concentração de atividade usados no monitoramento radiológico de materiais de construção, quando as rochas são usadas para este fim. Estes índices de monitoramento servem para a precaução de possíveis impactos radioativos associados ao uso de materiais de construção com níveis de radiação muito acima dos valores ambientais médios.

Não são muitos os levantamentos de espectrometria gama natural feitos pela CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais) no Estado do Paraná (CPRM, 2008). As áreas cobertas pelos levantamentos feitos são nas regiões limítrofes da Bacia do Paraná com o embasamento cristalino (regiões do primeiro planalto e litoral). Isso faz com que sejam escassos os dados de radioatividade de solos e rochas principalmente do interior do estado. Mais recentemente, um levantamento geoquímico de baixa densidade amostral foi feito pela Mineropar (MINEROPAR, 2005), com a coleta de solos, horizonte B, de todo o estado do Paraná. 43 amostras de solo de todo o estado foram analisadas, e entre os elementos analisados estão o Th, o U e o K. Nesta mesma ocasião, 307 amostras foram analisadas por espectrometria gama feita com detector de NaI(Tl), arranjo experimental sem blindagem e sem controle rigoroso da geometria de medida. Além de somar com ainda mais dados, o presente trabalho vem a contribuir na interpretação dos mesmos ao trazer informações sobre a concentração de radionuclídeos nas rochas, fornecendo subsídios para se explicar o possível comportamento dos mesmos no processo de formação de alguns solos.

Como grande parte da variação regional da contribuição terrestre para a taxa de dose de radiação gama é determinada pela variação geográfica de solos e rochas no ambiente, é importante descobrir os padrões espaciais de dose e relacioná-los com processos geológicos e ambientais que ocorrem na Terra e sobre sua superfície (BASTOS; PASCHOLATI, 2005). Estes dados servem de base para o estabelecimento de limites aceitáveis de exposição em locais de trabalho e no ambiente em geral, além de tornar possível a detecção e a determinação quantitativa de contaminações provocadas pelo homem.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

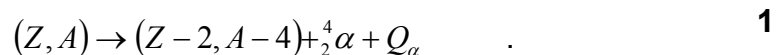
2.1 RADIOATIVIDADE

Basicamente, a radioatividade é a propriedade que determinados núcleos atômicos possuem de emitir partículas e radiação eletromagnética (fótons). Este processo de emissão ocorre em núcleos instáveis, que estão em estados excitados de energia, e que no processo de desexcitação emitem partículas e decaem para um estado mais estável. Este processo é denominado decaimento radioativo. Como as energias de ligação entre os constituintes do núcleo são grandes, a ordem de grandeza da energia dessas emissões são de cerca de dezenas de kiloeletronvolts (keV) a vários megaeletronvolts (MeV). Um eletronvolt (1 eV) é a energia cinética que uma partícula carregada com a carga de um elétron adquire ao ser acelerada por uma diferença de potencial de um Volt.

2.1.1 Emissões Alfa, Beta e Gama

Os dois tipos de decaimento mais comuns na natureza são o decaimento alfa e o decaimento beta.

O decaimento alfa é a emissão de um núcleo de ${}^4_2\text{He}$ por parte de um núcleo instável. A reação nuclear pode ser escrita de acordo com a equação 1, onde Z é o número atômico do núcleo, A é seu número de massa, α é a partícula emitida e Q_α é a energia de emissão:



A partícula alfa tunela pelo potencial do núcleo, sendo, dessa forma, mais provável a emissão de partículas com energias mais altas, da ordem de MeV.

Sendo um processo de dois corpos a emissão é monoenergética. O decaimento alfa tem sido explicado pela interação forte do núcleo.

O decaimento beta menos é a emissão de um elétron, e^- ou β^- , e um antineutrino, $\bar{\nu}$, por parte de um próton, p , que por sua vez se transforma em um nêutron, n . Geralmente este evento ocorre em núcleos com excesso de prótons. A equação 2 descreve o processo:



Sendo um processo de três corpos, os elétrons são emitidos em um espectro contínuo de energia, sendo a energia máxima do espectro igual a Q_β . O decaimento beta tem sido explicado pela força fraca do núcleo.

Se um núcleo estável é deixado em um estado excitado depois da emissão de uma partícula alfa ou beta, ou depois de uma captura eletrônica, mas não tem energia suficiente para a emissão de uma partícula alfa, ele perderá energia através da emissão de radiação eletromagnética de alta frequência, radiação gama, para retornar para o estado de energia fundamental. A Figura 1 mostra o esquema de decaimento simplificado para o ^{40}K , que envolve a emissão de um fóton gama com energia de 1,46 MeV.

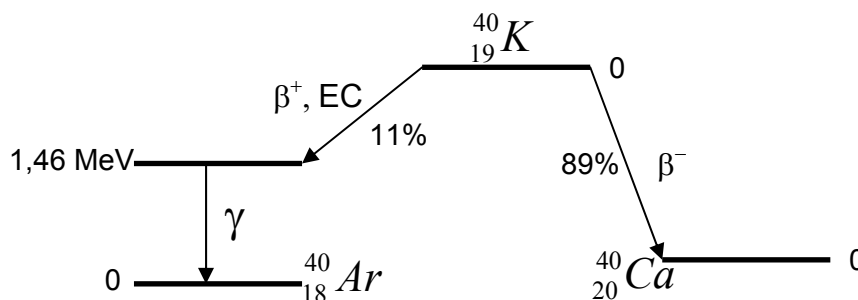


Figura 1 - Esquema de decaimento simplificado para o ^{40}K (DURRANCE, 1986).

2.1.2 Lei do Decaimento Radioativo

O processo de decaimento de um núcleo instável é, em sua essência, um processo probabilístico. Não se sabe quando um núcleo decairá, mas é possível medir a probabilidade de isso ocorrer. Sabendo-se que a probabilidade de dois núcleos do mesmo tipo decaírem é a mesma, a taxa de emissão de radiação (taxa de decaimento ou atividade) de determinada amostra deve ser proporcional ao número de núcleos presentes nesta amostra - a probabilidade da ocorrência de emissões em um determinado tempo é proporcional ao número de núcleos presentes. Isso está mostrado nas equações 3 e 4, onde N é o número de átomos, t é o tempo, A é a atividade, e λ é a constante de decaimento (probabilidade de um núcleo decair por unidade de tempo):

$$A(t) = \frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N(t) \quad , \quad \mathbf{3}$$

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \text{ ou } A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad . \quad \mathbf{4}$$

O tempo para que o número de núcleos radioativos inicial diminua pela metade é chamado de meia-vida. A equação 5 mostra como a meia-vida pode ser calculada:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad . \quad \mathbf{5}$$

No caso de um determinado núcleo X (núcleo pai) decair em um núcleo Y (núcleo filho), que por sua vez também é radioativo, a atividade do nuclídeo Y, A_y , pode ser escrita de acordo com a equação 6:

$$A_y(t) = \frac{dN_y(t)}{dt} = -\lambda_y \cdot N_y(t) + \lambda_x \cdot N_x(t) \quad . \quad 6$$

Inserindo as condições de contorno iniciais, a equação 7 pode ser encontrada para A_y em função do tempo, como:

$$A_y(t) = A_{0x} \cdot \frac{\lambda_y}{\lambda_y - \lambda_x} \cdot (e^{-\lambda_x \cdot t} - e^{-\lambda_y \cdot t}) + A_{0y} e^{-\lambda_y \cdot t} \quad . \quad 7$$

No caso de inicialmente haver uma quantidade suficientemente pequena de núclídeos filhos, o último termo da equação 7 pode ser negligenciado. Isto também é verdade se o decaimento do núclídeo filho acontece mais rapidamente que o do pai. Neste último caso as relações apresentadas na equação 8 também se sustentam, e a equação 9 pode ser escrita:

$$\lambda_x \ll \lambda_y \Rightarrow \frac{\lambda_y}{\lambda_y - \lambda_x} \cong 1 \quad ; \quad e^{-\lambda_x \cdot t} \cong 1 \quad , \quad 8$$

$$A_y(t) = A_{0x} \cdot (1 - e^{-\lambda_y \cdot t}) \quad . \quad 9$$

À medida que o tempo passa, o termo exponencial na equação 9 diminui, de forma que, para um tempo suficientemente grande, $A_x(t)$ fica praticamente igual a A_{0x} . Neste caso, dizemos que os núclídeos X e Y estão em equilíbrio secular.

A velocidade pela qual um filho alcança o equilíbrio com seu pai depende da sua própria meia-vida, de maneira que 50% da atividade de equilíbrio é alcançada depois de uma meia-vida. O equilíbrio total é atingido somente assintoticamente (100% de equilíbrio nunca é alcançado). O nível de equilíbrio geralmente utilizado como referência é de 99%, correspondente a 6,64 meias-vidas, e 95%, correspondente a 4,32 meias-vidas.

Considerando uma série de decaimentos, em que um nuclídeo 1 decai no 2 que, por sua vez, decai no 3, e assim sucessivamente, onde λ_1 é bem menor que qualquer λ_n , temos que, depois de tempo suficiente, a série estará em equilíbrio secular e todos os nuclídeos da série estarão com a mesma atividade, sendo portanto verdadeira a relação expressa pela equação 10:

$$N_1\lambda_1 \approx N_2\lambda_2 \approx N_3\lambda_3 \approx \dots \approx N_n\lambda_n \quad . \quad \mathbf{10}$$

2.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM A MATÉRIA

Os três mais importantes processos de interação de fótons com a matéria, na região de 1 keV a 5 MeV, são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a formação de pares elétron-pósitron.

O efeito fotoelétrico é a interação de um fóton e um elétron ligado ao núcleo em que toda a energia do fóton se transmite para o elétron, que sai com energia $E = h \cdot \nu - B$, onde $h \cdot \nu$ é a energia do fóton incidente e B a energia de ligação do elétron ao núcleo. Este efeito só acontece com elétrons ligados, para que o momento se conserve, e por isso a seção de choque desse efeito é dominante na faixa de energia equivalente às energias de ligação dos elétrons.

Na formação de pares acontece a interação do fóton geralmente com o campo coulombiano do núcleo e toda a energia do fóton se converte em um par elétron-pósitron. Elétron e pósitron são emitidos na mesma direção, mas em sentidos opostos. Este efeito só acontece com fótons de energias maiores que 1022 keV, já que $2 \cdot m_e \cdot c^2 = 1022 \cdot keV$, onde m_e é a massa de repouso do elétron ou do pósitron, e c a velocidade da luz. A seção de choque deste efeito é dominante para altas energias.

Quando a energia do fóton incidente é intermediária, sendo nem tão próxima à energia de ligação dos elétrons ao núcleo e nem muito maior que 1 MeV, o efeito Compton predomina. O fóton encara os elétrons do material como livres, uma vez que sua energia é bem mais alta que a deles. O que acontece é um

espalhamento em que o fóton incidente sai em outra direção com uma energia menor que a incidente, sendo a diferença entre as duas igual à energia transmitida ao elétron com o qual interagiu. Assim, a transmissão da energia depende do ângulo de espalhamento. A energia máxima transmitida por esse efeito se refere ao espalhamento de 180° (“colisão frontal”) e é conhecida por *Compton edge*.

Se um feixe de fótons de intensidade I_0 incide sobre um material, cada interação citada tem uma probabilidade de ocorrer a cada unidade de distância percorrida (x) pela radiação dentro do material. A soma dessas “densidades de probabilidade lineares” é chamada de coeficiente de atenuação linear, μ . Isso permite equacionar a diminuição dos fótons incidentes à medida que a radiação atravessa a matéria, como demonstram as equações 11 e 12:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu \cdot I(x) \quad , \quad \mathbf{11}$$

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad . \quad \mathbf{12}$$

O coeficiente de atenuação linear está relacionado com a seção de choque total σ (soma das seções de choque de cada interação possível da radiação com a matéria) e a densidade de centros de colisão N (fundamentalmente a densidade de átomos do material). Considerando N_a como o número de Avogadro, A como número de massa do material, e ρ como sua densidade, podemos escrever a equação 13 desta forma:

$$\mu = \sigma \cdot N = \sigma \cdot \left(\frac{N_a \cdot \rho}{A} \right) = \mu_m \cdot \rho \quad . \quad \mathbf{13}$$

Na equação 13 é mostrado que o coeficiente de atenuação linear é proporcional à densidade do material, sendo μ_m a constante de proporcionalidade. Esta grandeza é chamada de coeficiente de atenuação de massa, e está relacionada intimamente com o número atômico e o número de massa do material.

A Figura 2 mostra a variação do coeficiente de atenuação de massa do germânio em função da energia. Os coeficientes de atenuação de massa correspondentes a cada interação também são mostrados separadamente. Os valores apresentados foram calculados utilizando o programa WinXCom (GERWARD, 2001).

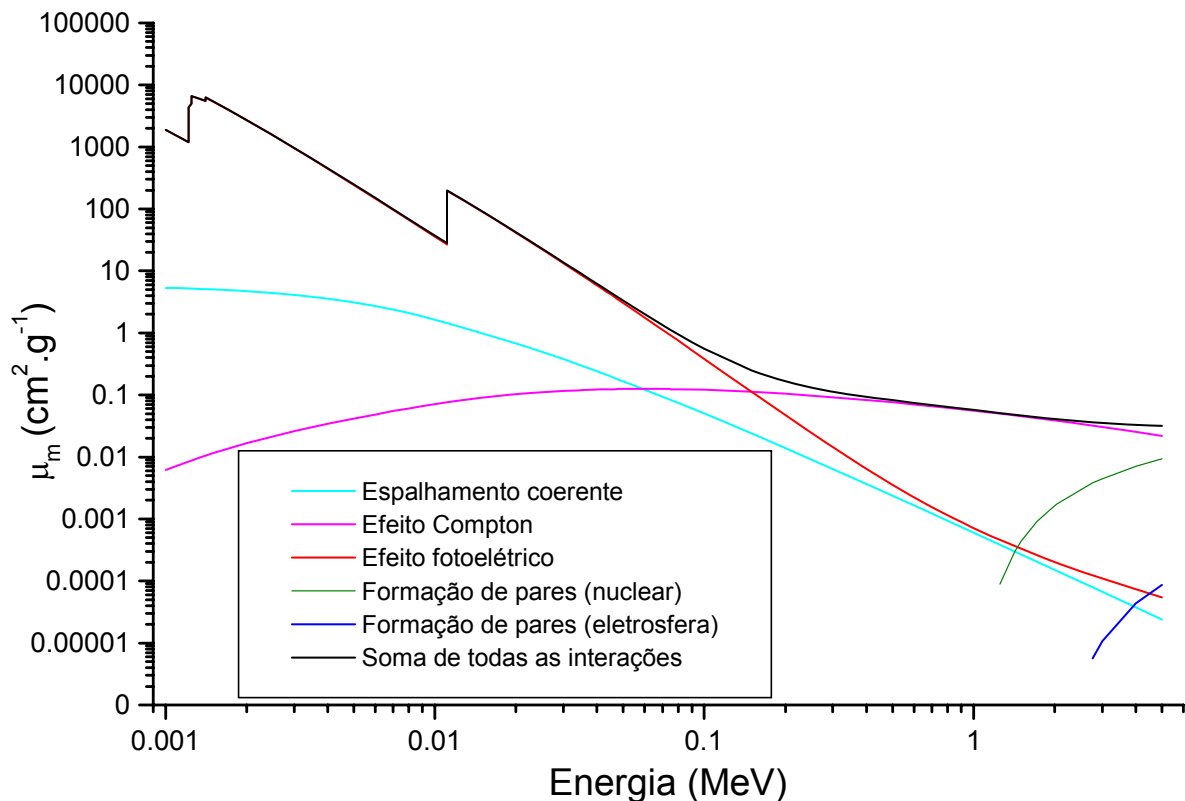


Figura 2 - Variação do coeficiente de atenuação de massa do germânio em função da energia.

É interessante notar na Figura 2 que, no intervalo de energia mostrado, o efeito Compton é dominante à partir de cerca de 150 keV. Para energias menores que este valor o efeito fotoelétrico é o mais provável. A formação de pares elétron-pósitron torna-se mais importante somente para energias a partir de 3 MeV aproximadamente. As descontinuidades no gráfico apontam as energias de ionização dos elétrons das camadas K e L. Para os valores imediatamente menores que estas energias de ionização, a probabilidade de interação dos fótons com aqueles elétrons cai abruptamente.

2.3 RADIOATIVIDADE DE ROCHAS

Todas as rochas e solos são radioativos em diferentes níveis. Os radioelementos naturais mais abundantes na superfície terrestre são o Potássio (^{40}K), o Tório (^{232}Th) e o Urânio (^{238}U). Observando vários trabalhos que mostram concentrações de radioelementos em vários tipos de rochas (DICKSON; SCOTT, 1997; PASCHOLATI et al., 1997; RAMLI, 1997; NAGESWARA RAO et al., 1996; GRASTY et al., 1984), pode-se perceber que, geralmente, um mesmo tipo de rocha apresenta um amplo intervalo de valores de concentração. Apesar disso, algumas tendências podem ser constatadas – por exemplo, rochas ígneas félsicas têm, em geral, maiores teores que rochas sedimentares.

Normalmente, a quantidade média de elementos radioativos em rochas ígneas tende a ser maior com o aumento da acidez da rocha, ou melhor, é esperado que rochas máficas e ultrabásicas tenham menor concentração de Th, U e K que rochas félsicas (DICKSON; SCOTT, 1997). Na mesma referência, os autores, baseados em dados de rochas gnáissicas derivadas de granitos e de anfibolitos derivados de doleritos, sugerem que o metamorfismo não afeta significativamente a concentração de radioelementos.

Quanto às rochas sedimentares, estas devem refletir, ao menos em parte, a assinatura radioativa das rochas que lhes servem ou serviram de fonte. Dessa forma, espera-se que arcósios tenham teores relativamente mais altos que arenitos. Na verdade, deve-se notar que para sedimentos maduros – aqueles compostos principalmente de quartzo - menores valores de concentração são esperados, independente de qual tenha sido sua rocha fonte.

Como a maior da parte da camada mais superficial da Terra é coberta de solos, também é muito importante conhecer qual é o efeito do intemperismo das rochas e do processo de pedogênese na concentração de elementos radioativos. Em geral, nestes processos ocorrem perdas de cerca de 20% a 30% de todos os radioelementos. Rochas félsicas respeitam bem esta regra, mas rochas básicas e intermediárias, apesar de também perderem K, produzem solos com concentrações de U e Th relativamente elevadas, onde as quantidades aumentam com a basicidade das rochas (DICKSON; SCOTT, 1997).

finais dos processos magmáticos. A Figura 3 ilustra a ordem de um possível processo de diferenciação magmática, seja por cristalização fracionada, ou por fusões parciais seqüenciais (DURRANCE, 1986).

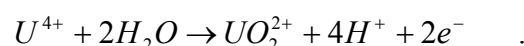


Figura 3 - Representação da ordem de um possível processo de diferenciação magmática.

Segundo Durrance (1986), em alguns processos metamórficos pode acontecer a alteração da razão U/Th, principalmente quando a fusão parcial está envolvida. Em geral, parece existir uma diminuição do conteúdo de Th com o aumento do grau de metamorfismo, sugerindo que o Th se torna mais facilmente mobilizado que o U sob condições de alta pressão e temperatura. Este comportamento não é padrão em todos os lugares.

Alguns sedimentos podem conter altas concentrações de Th. Exemplos são as praias de “areias pretas” de Guarapari e Kerala (Índia). Estas areias têm monazitas em sua constituição, minerais resistentes ao intemperismo e cuja concentração de Th é de cerca de 10%.

Em ambiente aquático, todos os minerais de urânio são altamente solúveis em condições aeróbicas (oxidantes), que prevalecem em quase todos os aquíferos mais próximos à superfície, assim como no mar aberto. Se o urânio está presente nos sólidos originalmente na sua forma reduzida, tetravalente, como (U^{4+}), ele é oxidado sob intemperismo ao hexavalente íon uranila e uma reação de hidrólise pode ser formulada, como na equação 15:

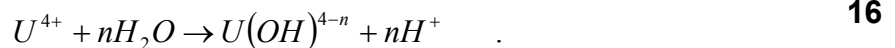


15

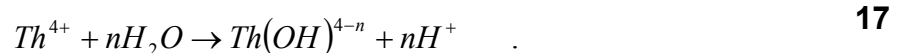
O íon uranila (UO_2^{2+}) é uma espécie altamente polar e forma fortes associações com ligantes aniônicos (em particular carbonatos e fosfatos).

Somente se as condições termodinâmicas forem fortemente redutoras (por exemplo, em lama onde a atividade microbiana consumiu todo o

oxigênio durante biodegradação) o urânio continuará estável no estado ^{+4}U (EIKENBERG, 2002). Neste caso, somente complexos de hidróxido uranoso são formados em contato com água e a solubilidade permanece ordens de magnitude abaixo daquelas dos minerais de urânio oxidado (EIKENBERG, 2002). A reação de hidrólise básica é apresentada na equação 16:



Independente das condições redox que prevalecem em qualquer sistema com a presença de água, o Th permanece sempre no estado tetravalente (equação 17) e a solubilidade de óxidos/hidróxidos de Th em ambientes aquáticos é comparável ao urânio sob condições fortemente redutoras. Assim, sob condições oxidantes, compostos de Th permanecem praticamente insolúveis em soluções aquosas, enquanto o urânio é muito mais solúvel (IVANOVICH, 1982). De fato, concentrações de atividade menores que $10^{-5} \text{ Bq.l}^{-1}$ foram reportadas para os precursores do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , ^{230}Th e ^{232}Th respectivamente, em águas continentais (EIKENBERG, 2002). As baixas quantidades que podem ser detectadas em água doce terrestre estão adsorvidas em colóides e matéria em suspensão enquanto a maior fração é sorvida nas superfícies de minerais em contato com a água (DURRANCE, 1986).



Segundo Krupka & Serne (2002), dada a onipresença de carbonato em sistemas naturais e a formação de complexos carbonáticos aquosos de U^{+6} , a adsorção, em vez da solubilidade, irá controlar a concentração do U^{+6} sob condições oxidantes e concentrações dilutas de urânio dissolvido fora da fonte de contaminação de urânio. A Figura 4 mostra valores do coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição (razão entre a concentração do elemento na fase sólida e sua concentração na fase líquida) para o U nas condições citadas.

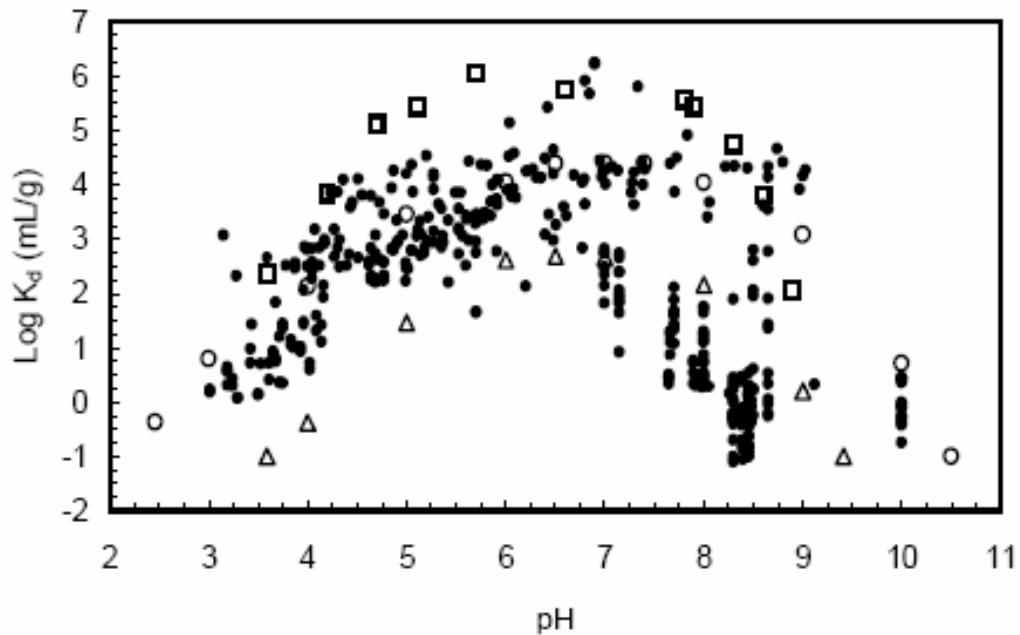


Figura 4 - Distribuição de K_d para U^{+6} para sedimentos e fases minerais específicas como função do pH em soluções aquosas contendo carbonatos. Círculos fechados-sedimentos compilados da literatura (EPA apud KRUPKA; SERNE, 2002); figuras abertas (WAITE et al. apud KRUPKA; SERNE, 2002): quadrados – ferridrita, círculos – caulinita, e triângulos – quartzo. (Fonte: KRUPKA; SERNE, 2002)

Devido às principais características geoquímicas do U, do Th e do K, as razões entre as concentrações destes elementos podem fornecer informações bastante interessantes sobre o processo de formação da rocha analisada (ANJOS et al. 2006).

A mobilidade do urânio em ambientes oxidantes e a tendência de sua fixação em ambientes redutores, assim como a invariância do comportamento do Th nos mesmos ambientes, permitem que a razão Th/U seja usada para apontar fácies geoquímicas (ADAMS; WEAVER apud MACFARLANE, 1989), ou mais especificamente, indicar o potencial de oxiredução. Valores desta razão menores que 2, mostrando excesso de urânio, indicam fortemente que o ambiente geoquímico de formação da rocha deve ter sido redutor. Valores maiores que 7, mostrando empobrecimento de urânio, são indicadores de ambientes oxidantes. Valores intermediários assinalam para potenciais de oxiredução intermediários.

A razão Th/K normalmente dá indicações da mineralogia das amostras. Segundo Macfarlane (1989), a razão Th/K tem sido bastante usada para ajudar no reconhecimento de associações de minerais de argila e a discriminação de

feldspatos e micas. Schlumberger (2005) sugere alguns valores para interpretação de perfis de espectrometria gama natural em perfurações para sondagem e identificação litológica em rochas sedimentares. Rochas enriquecidas em micas e feldspatos, em geral, apresentam razões menores que 2. Valores entre 2 e 25 podem ser atribuídos a rochas enriquecidas em minerais de argila: entre 2 e 3,5, illita; entre 3,5 e 12, argilas de camadas misturadas e motmorilonita; e entre 12 e 25 caulinita e clorita. E valores maiores que 25 podem dar indicação de enriquecimento em minerais pesados.

2.5 ALGUNS PADRÕES DE DESEQUILÍBRIO NAS SÉRIES RADIOATIVAS DO ^{238}U E ^{232}Th

A Figura 5 e a Figura 6 mostram as séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th (IAEA 2003).

Nuclídeo	Meia-vida	Energias (MeV) das principais emissões e suas intensidades (relativas ao próprio nuclídeo e não ao pai da série)		
		α	β	γ
^{238}U	$4.468 \times 10^9 \text{ y}$	4.15 (23%) 4.19 (77%)	–	–
^{234}Th	24.1d	–	~0.103 (19%) 0.191 (81%)	0.063 (3.5%) 0.093 (4%)
^{234}Pa	1.18m	–	2.29 (98%)	0.765 (0.30%) 1.001 (0.60%)
^{234}Pa	6.7h	–	0.53 (66%) 1.13 (13%)	0.10 (50%) 0.70 (24%) 0.90 (70%)
^{234}U	$2.48 \times 10^5 \text{ y}$	4.72 (28%) 4.77 (72%)	–	0.053 (0.2%)
^{230}Th	$7.52 \times 10^4 \text{ y}$	4.62 (24%) 4.68 (76%)	–	0.068 (0.6%) 0.142 (0.07%)
^{226}Ra	1602y	4.60 (5.5%) 4.78 (94.5%)	–	0.186 (4%)
^{222}Rn	3.825d	5.49 (~100%)	–	0.510 (0.07%)
^{218}Po	3.05m	6.11 (100%)	0.33 (100%)	–
^{214}Pb	26.8m	–	1.03 (6%)	0.295 (19%) 0.352 (36%)
^{218}At	2s	6.65 (6%) 6.70 (94%)	0.67 (94%)	–
^{214}Bi	19.7m	5.61 (100%)	3.26 (100%)	0.609 (47%) 1.120 (17%) 1.764 (17%)
^{214}Po	164 μs	7.83 (100%)	–	0.799 (0.014%)
^{210}Tl	1.32m	–	2.3 (100%)	0.296 (80%) 0.795 (100%) 1.31 (21%)
^{210}Pb	~22y	3.7 (1.8×10^{-8} %)	0.017 (85%) 0.064 (15%)	0.047 (4%)
^{210}Bi	5.02d	4.93 (60%) 4.89 (34%) 4.59 (5%)	1.155 (100%)	–
^{210}Po	138.3d	5.30 (100%)	–	0.803 (0.0011%)
^{206}Tl	4.19m	–	1.520 (100%)	–
^{206}Pb	Stable	–	–	–

Figura 5 - Série de decaimento do ^{238}U , sintetizado em IAEA (2003).

Nuclídeo	Meia-vida	Energias (MeV) das principais emissões e suas intensidades (relativas ao próprio nuclídeo e não ao pai da série)		
		α	β	γ
^{232}Th	$1.39 \times 10^{10}\text{y}$	3.95 (24%) 4.01 (76%)	–	–
^{228}Ra	5.75y	–	0.055 (100%)	–
^{228}Ac	6.13h	–	2.11 (100%)	0.34 (15%) 0.908 (25%) 0.96 (20%)
^{228}Th	1.913y	5.34 (28%) 5.42 (71%)	–	0.084 (1.6%) 0.214 (0.3%)
^{224}Ra	3.64d	5.45 (5.5%) 5.68 (94.5%)	–	0.241 (3.7%)
^{220}Rn	55.6s	6.30 (~100%)	–	0.55 (0.07%)
^{216}Po	0.145s	6.78 (100%)	–	–
^{212}Pb	10.64h	–	0.580	0.239 (47%) 0.300 (3.2%)
^{212}Bi	60.5m	6.05 (70%) 6.09 (30%)	2.25 (100%)	0.040 (2%) 0.727 (7%) 1.620 (1.8%)
^{212}Po	304ns	8.78 (100%)	–	–
^{208}Tl	3.1m	–	1.80 (100%)	0.511 (23%) 0.583 (86%) 0.860 (12%) 2.614 (100%)
^{208}Pb	Stable	–	–	–

Figura 6 - Série de decaimento do ^{232}Th , sintetizado em IAEA (2003).

Uma vez estabelecido o equilíbrio secular em toda a série, uma cadeia de decaimento permanece em equilíbrio quando não há nem ganho nem perda, nem do nuclídeo pai nem do filho, a não ser os ganhos e perdas que provêm do decaimento radioativo. O desequilíbrio, portanto, se desenvolve em sistemas químicos abertos quando as diferentes propriedades físicas e químicas de cada

nuclídeo permitem seu fracionamento. A série do ^{238}U é particularmente susceptível ao desenvolvimento do desequilíbrio porque ela contém vários nuclídeos quimicamente distintos com meias-vidas longas (^{234}U , ^{230}Th e ^{226}Ra). Vários estudos têm mostrado que estes nuclídeos podem ser separados durante o intemperismo e outros processos de alteração.

Uma classificação de padrões de desequilíbrio foi estabelecida por Rosholt (1959) (apud DURRANCE, 1986). Os itens abaixo explicam sucintamente cada padrão, e a Figura 7 esquematiza os principais grupos de desequilíbrio.

- *Deficiência de produto do decaimento (nuclídeos filhos)* - Pode ser devido à introdução recente do pai, ou devido à lixiviação química dos filhos. O último processo é considerado mais importante, especialmente onde o U é fixado por V ou fosfato. O ^{226}Ra é o filho mais facilmente lixiviado enquanto a perda do ^{222}Rn não parece ser a maior causa do desequilíbrio que se estabelecem em períodos de tempo longos.

- *Deficiência de nuclídeos filho relacionado com tempo* – Aqui, a quantidade de cada filho presente é tal que eles foram gerados todos ao longo do mesmo período de tempo; isto é, eles todos cresceram seguindo a introdução do ^{238}U , mas não tiveram tempo para alcançar o equilíbrio.

- *Deficiência em ^{230}Th* - Isso geralmente acontece através da deposição do ^{238}U a partir de uma solução da qual outros filhos do U foram também depositados mas que não carregava outros isótopos de Th, relativamente insolúvel.

- *Excesso de produto de decaimento* - Isso é geralmente encontrado em ambientes oxidantes e é produzido pela lixiviação do pai ^{238}U ; adição de filho produto não ocorre normalmente, mas pode às vezes ser indicado por um baixo conteúdo de ^{230}Th ; ^{231}Pa é particularmente importante nesse tipo de desequilíbrio porque ele é facilmente hidrolisado e precipitado da solução uma vez mobilizado, e é portanto o menos móvel dos produtos de decaimento do U.

- *Excesso de ^{226}Ra* - Em alguns ambientes muito ácidos associados com depósitos de sulfetos oxidantes, a lixiviação do U e outros filhos acontecem, mas o Ra é retido como um sulfato insolúvel.

- *Presença de isótopos de Ra exclusivamente* - Este tipo de desequilíbrio, encontrado em salmouras de campos de petróleo e fontes de água quentes radioativas e seus depósitos, resultam da co-precipitação de sulfatos Ra com Ba e

Sr e oxihidroxidos de Fe; o conteúdo baixo de ^{210}Pb destes precipitados por vezes indicam uma origem bastante recente.

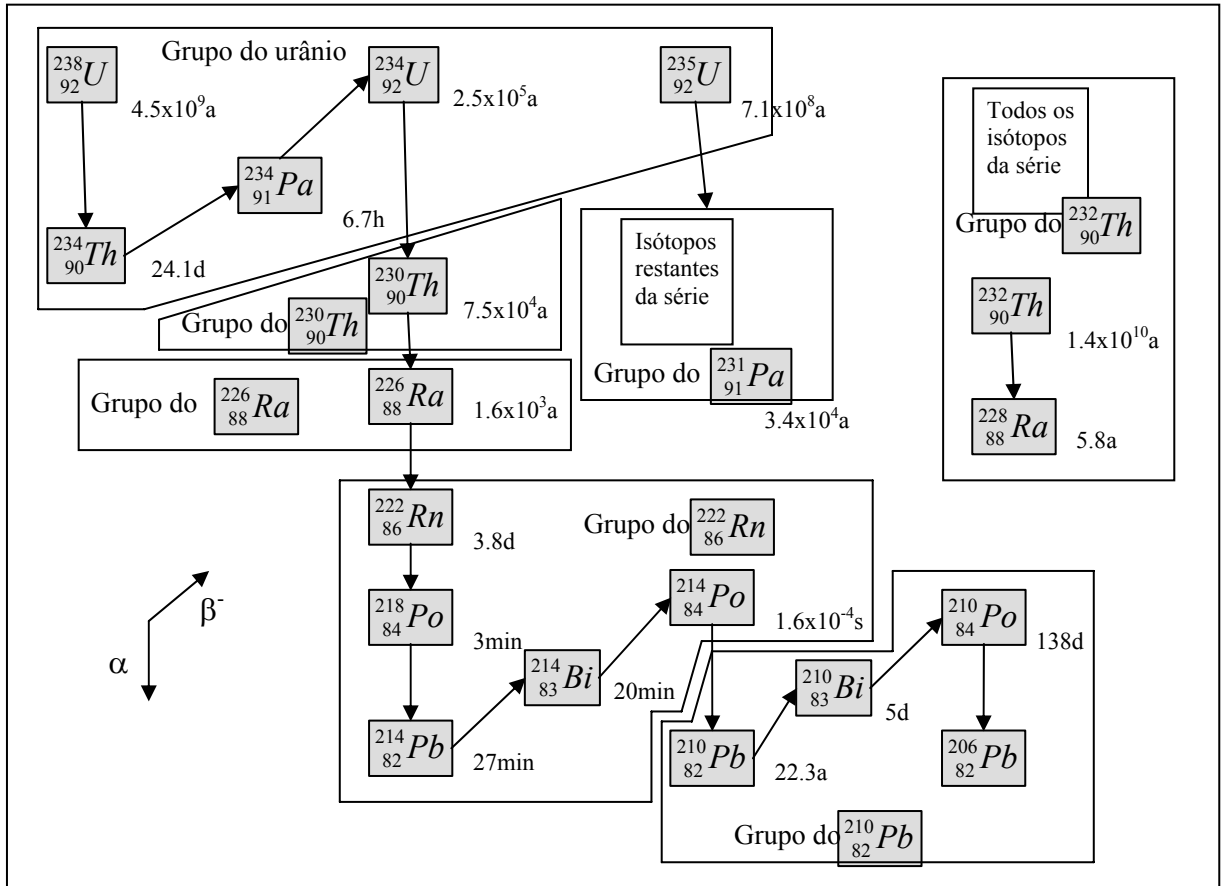


Figura 7 - Classificação das séries ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th em grupos de desequilíbrio (ROSHOLT e DURRANCE, 1986).

Apesar de não ter sido citado, o fracionamento entre o ^{238}U e o ^{234}U , é muito comum principalmente em materiais geológicos que passaram por processo de intemperismo ou estão em contato direto com a água. Normalmente este fracionamento é causado pela lixiviação preferencial do ^{234}U , devido ao recuo do núcleo quando da emissão da partícula alfa, causando destruição da estrutura cristalina e deslocamento do núcleo dentro da mesma (DURRANCE, 1986).

Outro possível desequilíbrio não citado, pode ocorrer na série do ^{232}Th , pelo fato de o ^{228}Ra ter meia vida de cerca de 6 anos. Caso o sistema entre em desequilíbrio e se feche quimicamente, o equilíbrio será restabelecido em cerca

de 35 anos. O desequilíbrio entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th (meia vida de cerca de 2 anos) também pode ocorrer em sistemas geoquímicos abertos. Em geral, a constatação do equilíbrio entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th dá fortes indicações de que toda a série está em equilíbrio.

2.6 DOSE DE RADIAÇÃO ABSORVIDA NO AR DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS TERRESTRES

As fontes de radiação naturais mais importantes em termos da quantidade de dose absorvida pelas populações humanas são as provenientes dos raios cósmicos de alta energia, as partículas emitidas pelos isótopos radioativos presentes no próprio corpo humano e a radiação resultante do decaimento do ^{40}K , ^{238}U , e ^{232}Th , presentes em rochas e solos que constituem a superfície terrestre, sendo esta última o enfoque do presente trabalho.

Através de sua interação com a matéria - efeito Compton, formação de pares e efeito fotoelétrico - a radiação gama pode transferir energia excitando elétrons. Isso pode gerar dois tipos de efeitos: ionização de átomos e moléculas, quando a energia absorvida pelos elétrons é suficiente para ejetá-los ou, aquecimento, quando a energia absorvida é dissipada em forma de calor. Uma das grandezas básicas usada para quantificar a interação da radiação ionizante com a matéria é a dose absorvida. Dose absorvida é a quantidade de energia cedida pela radiação para um pequeno volume de material dividido pela massa do mesmo. A unidade de dose absorvida no Sistema Internacional é o Joule por quilograma, chamada de Gray (Gy).

A dose absorvida no ar gerada por fontes ambientais é uma estimativa bastante importante, pois pode servir de base para outras estimativas de dose, como dose equivalente e dose efetiva.

A dose equivalente pode ser estimada multiplicando a dose absorvida por um fator (RBE) que mede a efetividade da radiação em causar danos a sistemas biológicos. Para a radiação gama o RBE é igual a 1, e para a alfa o RBE é igual a 20 (LEO, 1994). No SI a dose equivalente é medida em Sievert. A dose efetiva é a dose equivalente multiplicada por um fator que indica a susceptibilidade

de tecidos específicos a danos devido à radiação ionizante. Também é medida em Sievert.

Pelo fato de existirem radionuclídeos nos solos e rochas, qualquer ambiente sobre a superfície da Terra está sendo irradiado por estas fontes. Esta irradiação gera uma dose usualmente referida como dose de radiação gama *outdoor* devido à componente terrestre da radiação ambiental.

Quando as rochas são usadas como materiais de construção, a radiação proveniente dos radionuclídeos presentes nas rochas também produzem uma dose de radiação nos ambientes internos das construções, usualmente referida como dose de radiação gama *indoor*.

2.7 GEOLOGIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI

A síntese sobre a geologia da bacia hidrográfica do rio Tibagi apresentada aqui foi em grande parte estruturada conforme a síntese feita por Pinese (2002).

A maior parte da bacia hidrográfica do rio Tibagi está inserida nas seqüências estratigráficas Paleozóicas e Mesozóicas da Bacia Sedimentar do Paraná, apesar de também ocorrerem rochas ígneas e metamórficas do embasamento cristalino. A evolução dessas rochas sedimentares ocorreu entre o Neo-ordoviciano e Neo-cretáceo, e representam os ciclos transgressivos-regressivos do Paleozóico e ciclos continentais do Mesozóico. Entre as formações com maior expressão na bacia estão as do Grupo Paraná (arenitos Eo-devonianos da Formação Furnas e os folhelhos marinhos da Formação Ponta Grossa) e as do Grupo Itararé (uma seqüência glacial depositada sobre o Grupo Paraná). As condições reversas dos ambientes glaciais na Bacia do Paraná produziram as unidades sedimentares do Grupo Guatá (formações Rio Bonito e Palermo) e do Grupo Passa Dois (formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto). Os desertos arenosos da Formação Botucatu fizeram parte do ciclo deposicional do Mesozóico. Posteriormente os derrames de lavas basálticas da Formação Serra Geral cobriram todo o pacote durante o período Neo-jurássico. O último grande evento deposicional foi o que formou os arenitos do Grupo Bauru.

A Figura 8 mostra um mapa da região onde está inserida a bacia hidrográfica do Rio Tibagi.

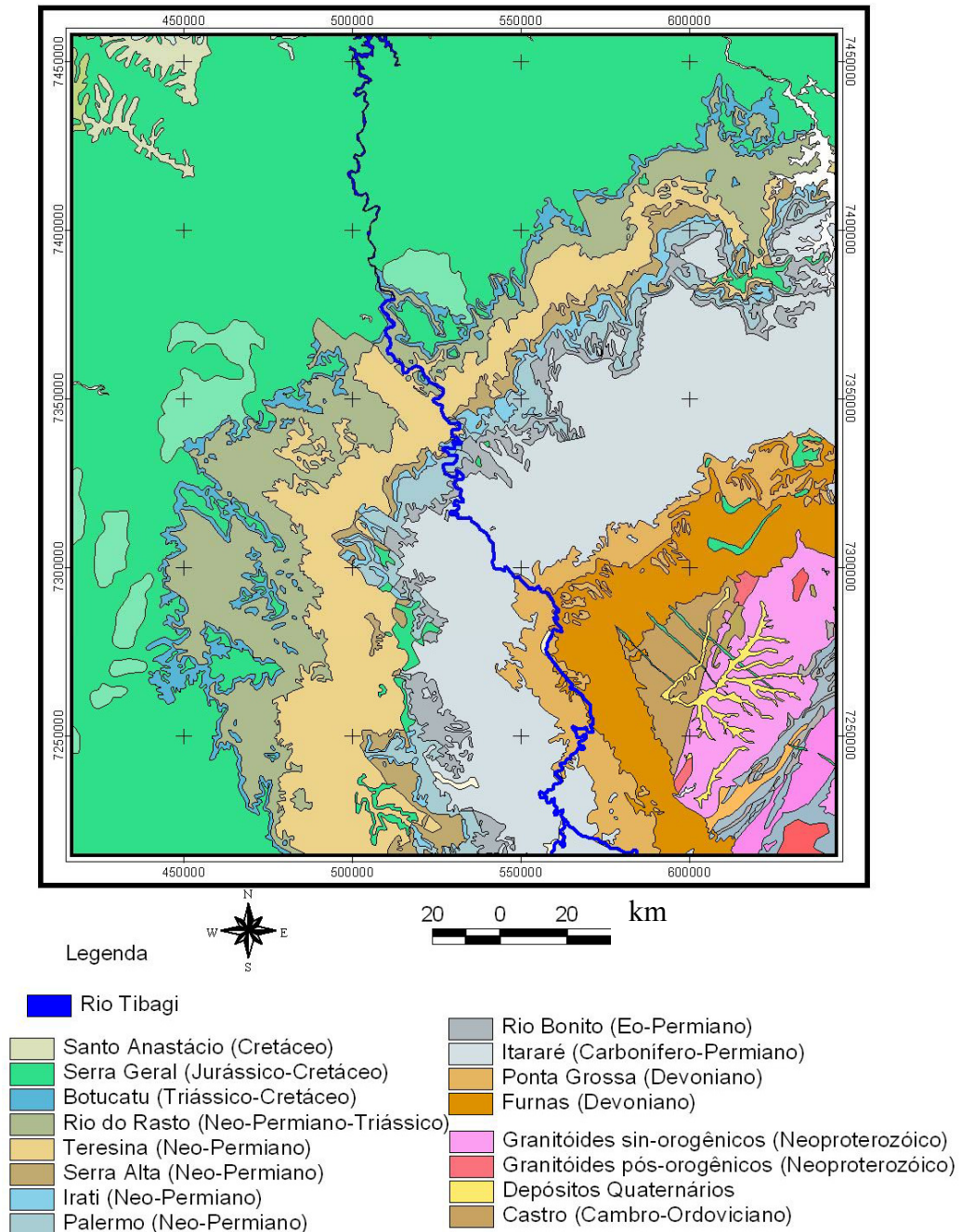


Figura 8 - Mapa geológico da região onde está inserida a bacia hidrográfica do Rio Tibagi. (BIZZI et al., 2001)

A Bacia Sedimentar do Paraná corresponde a uma extensa depressão deposicional situada na parte centro-leste do continente sul-americano, cobrindo cerca de 1,6 milhões de quilômetros quadrados. Cerca de 1 milhão de quilômetros quadrados localiza-se em território brasileiro. A bacia hidrográfica do rio Tibagi conta com uma área aproximada de 2472 km² e está posicionada na porção leste do estado do Paraná, no sentido sul-norte. Sua nascente está situada na região de Ponta Grossa, no Paraná, de onde atravessa o estado em direção norte, até desembocar no rio Paranapanema (divisa dos estados de São Paulo e Paraná).

A bacia do Tibagi é bastante heterogênea nos aspectos geológicos. Procura-se nesta seção caracterizar geologicamente os principais grupos e formações da Bacia do Paraná sobre os quais se assenta a atual bacia hidrográfica do Tibagi. Uma pequena parte do embasamento cristalino também será apresentada.

2.7.1 Granitóides

Entre os inúmeros corpos graníticos do embasamento cristalino paranaense, dois se destacam por sua expressão em área. Trata-se dos complexos graníticos Cunhaporanga e Três Córregos, ambos situados na porção sul-sudeste da bacia hidrográfica do rio Tibagi.

Tanto o Cunhaporanga como o Três Córregos apresentam-se alongados, com direção geral NE-SW. O Complexo Cunhaporanga é caracterizado por rochas graníticas porfiríticas associadas a gnaisses e migmatitos, e no Complexo Três Córregos predominam rochas graníticas porfiríticas injetadas por riolito.

2.7.2 Grupo Castro

O grupo distribui-se por um área de 900 km² nas regiões de Castro e Pirai do Sul. Encontra-se em contato, a SE, por falha geológica transcorrente, com o granito Cunhaporanga, sendo encoberto discordantemente pela formação Furnas

nas demais áreas de contato. Litologicamente, o grupo inclui sedimentos com níveis conglomeráticos e arcoseanos, com siltitos e argilitos associados que, somados, atingem 200 m de espessura. Inclui, também, rochas vulcânicas dos tipos riolitos e andesitos afaníticos com estrutura fluidal, bem como ignimbritos, tufos, aglomerados e brechas.

2.7.3 Grupo Paraná

O Grupo Paraná se originou em um evento transgressivo marinho, possivelmente relacionado ao domínio andino. É constituído de uma seqüência arenosa basal e de uma seqüência argilosa superior. São reconhecidas no grupo duas formações: Furnas e Ponta Grossa – ambas aflorantes nos domínios sul (curso superior) da bacia hidrográfica do rio Tibagi.

2.7.3.1 Formação Furnas

A Formação Furnas, do Devoniano Inferior, constitui um pacote com cerca de 200 m de espessura e sua litologia é composta de arenitos esbranquiçados, de granulação média a muito grossa, pobremente classificados e com matriz caulínica. Localmente, intercalam-se camadas delgadas de material argiloso a siltico micáceo ou de arenito fino. Na base, a formação pode apresentar conglomerados com até pouco mais de um metro de espessura, cujos seixos centimétricos de quartzo e quartzito são mal arredondados e dispersos em matriz arenosa grossa. Em vários níveis do pacote arenoso também podem ser encontrados pequenos seixos dispersos, de quartzo ou quartzito (PETRI; FÚLFARO, 1983).

A Formação Furnas, com base em estudos desenvolvidos na seqüência de topo, é geralmente considerada o registro de uma transgressão marinha desenvolvida sobre topografia de relevo suave. Contudo, a seqüência de base demonstra estratificações cruzadas acanaladas típicas de ambiente continental

fluvial. Existem inúmeras indicações de que o transporte e a deposição dos detritos ocorreram com interferência de correntes relativamente fortes, em águas rasas, quando a bacia sofria lenta subsidência.

2.7.3.2 Formação Ponta Grossa

A Formação Ponta Grossa, de idade devoniana superior, aflora nos estados do Paraná (nas regiões de Ponta Grossa e Jaguariaíva, por exemplo), Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. É constituída de folhelhos, folhelhos silticos e siltitos cinza-escuros a pretos, localmente carbonosos, fossilíferos, micáceos e com intercalações de arenitos cinza-claros, finos a muito finos e micáceos, formando bancos de até 5 m de espessura (SCHNEIDER et al., 1974).

O conteúdo fossilífero da formação indica, inquestionavelmente, condições marinhas de deposição. Os folhelhos pretos laminados evidenciam deposição em águas mais calmas e profundas.

2.7.4 Grupo Itararé

O Grupo Itararé (SCHNEIDER et al., 1974) tem espessura máxima em torno de 1300 m, assinalada no centro-oeste do estado de São Paulo (PRÓ-MINÉRIO, 1981), a qual diminui gradativamente em direção às rochas da borda da bacia. Os litotipos mais comuns desse grupo são os argilitos, arenitos, diamictitos, siltitos e folhelhos (SCHNEIDER et al., 1974; PETRI; FÚLFARO, 1983).

A glaciação está bem comprovada pela ocorrência de rocha *moutonnée* e de pavimento estriados sobre o embasamento, assim como pavimentos de clastos, presença de típicos tilitos com seixos e blocos caracteristicamente trabalhados pela abrasão glacial (PETRI & FÚLFARO, 1983; PRÓ-MINÉRIO, 1981).

2.7.5 Grupo Guatá

Segundo Schneider et al. (1974), o Grupo Guatá constitui-se de siltitos cinza-esverdeados e arenitos, com intercalações de camadas de carvão e de folhelhos carbonosos. Esse grupo, de idade permiana, é dividido em duas formações: Rio Bonito e Palermo. Ambas afloram na bacia hidrográfica do rio Tibagi (região de Curiúva).

2.7.5.1 Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito, de idade eo-permiana, aflora nos estados de Santa Catarina e Paraná contendo espessura máxima de 269 m. É constituída, nos terços inferior e superior, predominantemente por arenitos. No terço médio prevalecem siltitos e folhelhos contendo camadas de carvão e calcários com ocasionais intercalações de arenitos. (PETRI; FÚLFARO, 1983).

As associações litológicas e estruturais observadas são típicas em um contexto de deposição flúvio-deltaica na base da formação, que posteriormente evolui para um ambiente marinho transgressivo na porção média e culmina com um ambiente marinho litorâneo na porção superior da formação (SCHNEIDER et al., 1974).

2.7.5.2 Formação Palermo

A Formação Palermo, de idade neo-permiana, aflora nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e sua maior espessura é 281 m. Segundo Petri & Fulfaro (1983), sua constituição litológica é predominantemente de siltitos arenosos cinza-amarelados e cinza-esverdeados. Localmente, ocorrem arenitos finos a médios no topo, e concreções e nódulos de sílex na base. Schneider et al. (1974) concluíram que, de acordo com as características litológicas dessa

formação, sua deposição foi em ambiente marinho transgressivo de águas rasas, abaixo do nível de ação das ondas.

2.7.6 Grupo Passa Dois

O Grupo Passa Dois, em sua porção no estado do Paraná e, mais especificamente, na bacia hidrográfica do rio Tibagi, aflora em faixas estreitas e constitui-se de quatro formações: Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto. É característico no curso médio do Rio Tibagi.

2.7.6.1 Formação Irati

A Formação Irati, de idade neo-permiana, é a unidade de base do Grupo Passa dois e aflora no Paraná em faixas descontínuas. Segundo Petri & Fúlfaro (1983), a Formação Irati caracteriza-se por folhelhos pretos, geralmente betuminosos, de modo que, pela fragmentação, e quando expostos em superfícies não intemperizadas, exalam sempre odor de petróleo. Esses folhelhos são interestratificados com leitos irregulares de dolomitos e calcários, muitas vezes lenticulares. Podem ser encontradas concreções de sílex de dimensões centimétricas, muitas vezes chamadas de “bonecas” de sílex. Os dolomitos na área de afloramentos predominam sobre os calcários.

O ambiente de sedimentação desta formação parece representar ambiente marinho de águas rasas (SCHNEIDER et al., 1974), em bacias ou bacias grandemente confinadas, em clima adequado à precipitação de calcários e condições físico-químicas favoráveis à sua dolomitização e à acumulação de matéria orgânica geradora de pirobetumes (PETRI & FÚLFARO 1983; PRÓ-MINÉRIO, 1981).

2.7.6.2 Formação Serra Alta

A Formação Serra Alta, de idade neo-permiana, aflora nos estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Possui espessura em torno de 100 m, mas, geralmente, nos estados de São Paulo e Paraná não chega à metade desse valor.

De acordo com Petri & Fúlfaro (1983), diversos autores consideram a Serra Alta com *status* de formação, e sua litologia constitui-se de folhelhos pirobetuminosos no topo, além de siltitos cinza-escuros com fratura concóide acima da formação. Nódulos de calcários cinzentos e eclipsoidais ocorrem ocasionalmente, com o eixo mais longo coincidindo com os planos de estratificação.

A formação Serra Alta possui restos de pelcípodés e de peixes, ainda muito pouco estudados. Aparentemente, representa um ambiente de sedimentação marinho de águas pouco profundas, porém com acumulação abaixo do nível de ação das ondas (PRÓ-MINÉRIO, 1981).

2.7.6.3 Formação Teresina

A Formação Teresina (SCHNEIDER et al., 1974; PETRI; FÚLFARO, 1983) é constituída essencialmente por ritmitos alternados de argilitos e folhelhos cinza escuros, com siltitos e arenitos muito finos. Na parte superior ocorrem calcários, por vezes oolíticos, e leitos de coquina. Em geral, os calcários encontram-se silicificados.

Características litológicas indicam uma bacia sob condições de águas rasas, agitadas, dominadas por marés (SCHNEIDER et al., 1974). A presença de calcários oolíticos e laminações algálicas sugerem ambientes de inframaré, entremaré e até supramaré.

2.7.6.4 Formação Rio do Rasto

A Formação Rio do Rasto, de idade neo-permiana-triássica, apresenta espessura de até 400 m nos afloramentos da borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná. A formação constitui-se de arenitos, siltitos e, secundariamente, argilitos. Os arenitos formam lentes relativamente curtas, em geral, com menos de 3 m de espessura, podendo chegar a 10 m. Nos afloramentos há predomínio das cores vermelhas, podendo ocorrer tonalidades de chocolate, púrpura e verde. A estratificação é predominantemente horizontal (PETRI; FÚLFARO, 1983).

Segundo Schneider et al. (1974), essa formação está dividida em dois membros: Serrinha e Morro Pelado. De acordo com esses autores, o Membro Serrinha é constituído de siltitos esverdeados a arroxeados, com intercalações de argilitos, arenitos finos e bancos carbonáticos, por vezes oólicos, na base da formação, e sua deposição ocorreu em ambiente de planície de maré; o Membro Morro Pelado constitui-se de argilitos e siltitos vermelhos, com intercalações de corpos lenticulares de arenitos finos situados na parte superior da formação.

2.7.7 Grupo São Bento

O Grupo São Bento é marcado por ambiente de deposição desértico (Formação Botucatu) e por derrames basálticos (Formação Serra Geral). Este grupo é bastante marcante na porção inferior da bacia hidrográfica do rio Tibagi.

2.7.7.1 Formação Botucatu

A Formação Botucatu, de idade jurássico-cretácea, aflora nos estados de São Paulo e Paraná e raramente ultrapassa 100 m de espessura. Segundo Petri e Fúlfaro (1983), essa formação constitui-se quase que inteiramente

de arenitos de granulação fina a média, homogêneos, com boa seleção de grãos foscos com alta esfericidade; são avermelhados e exibem estratificação cruzada tangencial de médio a grande porte, característica de duna caminhante.

A Formação Botucatu representa os diversos sub-ambientes de um grande deserto de aridez crescente, cuja existência se prolonga até a ocasião do vulcanismo basáltico. O empilhamento de grandes dunas em vasta área, constituindo *ergs*, foi a característica dominante desse deserto. Pequenas e raras lagoas periódicas acumulavam sedimentos clásticos finos (PETRI; FÚLFARO, 1983).

2.7.7.2 Formação Serra Geral

As eruptivas da Formação Serra Geral, de idade cretáceo-jurássica, compreendem, predominantemente, um conjunto de derrames de basaltos toleíticos (LEINZ et al., 1966) e, subordinadamente, um conjunto de derrames de riolitos, dacitos e riodacitos (MELFI; PICCIRILLO; NARDY, 1988). Nos derrames mais espessos a zona central é maciça, microcristalina, fraturada por juntas subverticais de contração dividindo a rocha em colunas. A parte superior dos derrames, numa espessura que pode alcançar 20m, toma aspecto melafírico, aparecendo vesículas e amígdalas, com frequência alongadas horizontalmente, e sendo aí maior a porcentagem de matéria vítrea na rocha. As amígdalas são parcial ou inteiramente preenchidas por calcedônia e zeólitas.

2.7.8 Grupo Bauru

O Grupo Bauru, no âmbito da bacia hidrográfica do rio Tibagi, está representado pelas formações Santo Anastácio e Adamantina, que são características da porção extremo norte do curso inferior do rio Tibagi. O grupo está localizado na Bacia Sedimentar do Paraná, numa área deprimida, recobrimdo as lavas basálticas da Formação Serra Geral, no planalto ocidental.

2.7.8.1 Formação Santo Anastácio

A Formação Santo Anastácio, de idade cretácea, tem espessura máxima em torno de 80 a 100 m. A litologia mais característica dessa formação é representada por arenitos marrom-avermelhados a arroxeados, de granulação fina a média, seleção geralmente regular a ruim, com grãos arredondados a subarredondados, cobertos por película limonítica. Mineralogicamente constituem-se essencialmente de quartzo, ocorrendo, subordinadamente, feldspato, calcedônia e opacos. O caráter subarcosiano é freqüente. Predominam bancos maciços com espessuras métricas e decimétricas, ocorrendo também incipiente estratificação plano-paralela ou cruzada (PETRI; FÚLFARO, 1983). O ambiente de sedimentação não está totalmente esclarecido.

3 MATERIAIS

3.1 SISTEMA DE DETECÇÃO DE RAIOS GAMA

A espectrometria gama natural de alta resolução tem sido utilizada largamente na determinação de radionuclídeos em amostras ambientais. A técnica consiste na medida direta de emissores gama sem a necessidade da separação química dos elementos da amostra, sendo, dessa forma, um método de medida “não destrutivo” que permite a identificação qualitativa e a determinação quantitativa de radioisótopos na amostra.

As amostras foram analisadas utilizando a estrutura do LFNA, onde foi usado um detector modelo GEM-M-7080-P-S, eficiência relativa de 66%, com diâmetro do cristal igual a 69,9 mm e comprimento 84,2 mm. O detector é equipado da blindagem modelo HPLBS1 produzida pela Ortec (Figura 9). Os módulos de eletrônica disponíveis são módulos padrões tipo NIM (*Nuclear Instruments Modular*) da Ortec sendo constituídos de: amplificador modelo 575^a, fonte de alta tensão modelo 659, e placa multicanal (MCA) TrumpTM de 4096 canais com aplicativo MAESTROTM para Windows versão 3.2, que possibilitou a aquisição, armazenagem, visualização e análise dos espectros adquiridos. O amplificador e a fonte de alta tensão estão conectados em um Minibin modelo 4006. A resolução em energia para a linha de raio gama de 1,33 MeV do ⁶⁰Co é cerca de 2 keV.



Figura 9 - Blindagem produzida pela Ortec (modelo HPLBS1).

3.2 SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA E MAPA GEOLÓGICO

Todos os mapas, representações e análises de dados georeferenciados foram feitos utilizando o software Arcview, versão 3.2. Dentro da plataforma deste Sistema de Informação Geográfica (SIG) foram incluídos o mapa geológico da área (BIZZI et al., 2001) e os pontos amostrados. As coordenadas dos pontos de amostragem foram marcadas com uso de um aparelho de GPS (*Gamin Etrex Summit personal navigator*).

3.3 MATERIAL DE COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras foram coletadas utilizando marreta, cinzel e pá de mão, e foram acondicionadas em sacos plásticos para posterior britagem. Quando necessária, a secagem foi feita ao ar livre por cerca de dois dias. As amostras foram britadas com ajuda da marreta e de uma placa de ferro.

3.4 AMOSTRAS CERTIFICADAS

Tanto para a calibração quanto para a validação da mesma faz-se necessário o uso de amostras com composição e conteúdo radioativo conhecidos. As amostras utilizadas neste trabalho são: IAEA-385, IAEA-326, IAEA-327, IAEA-312, RG-K-1, RG-U-1, RG-Th-1, IAEA-375. Essas amostras foram adquiridas através da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

A IAEA frequentemente realiza exercícios de comparação de resultados entre laboratórios. Estes exercícios têm o objetivo de avaliar o trabalho analítico dos laboratórios que participam e também gerar materiais certificados, como os utilizados no presente trabalho.

Os padrões da IAEA para a análise de radionuclídeos naturais em rocha são conhecidos como RG-Set. O RG-Set é um conjunto de três amostras,

RG-K-1, RG-Th-1 e RG-U-1, com concentrações conhecidas e relativamente altas de potássio, tório e urânio, respectivamente. A RG-U-1 e a RG-Th-1 tratam-se de minérios de urânio e tório diluídos em matriz de sílica com alto grau de pureza, e a RG-K trata-se de sulfato de potássio também com alto grau de pureza. Segundo o relatório de certificação da IAEA, as séries do ^{238}U e do ^{232}Th estão em equilíbrio nas amostras RG-U-1 e a RG-Th-1.

As outras amostras utilizadas são amostras certificadas de solos (IAEA-326, IAEA-327, IAEA-312, IAEA-375) e sedimento marinho (IAEA-385). Todas elas têm como composição majoritária a sílica, possuindo também outros óxidos (Ca, Al, Fe, K).

4 MÉTODOS

4.1 DETECÇÃO E ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

A espectrometria consiste na detecção e discriminação dos raios gama emitidos pelos isótopos radioativos presentes em determinada fonte de radiação.

A radiação gama é detectada através dos efeitos de sua interação com a matéria. Todos os efeitos já discutidos têm como produto final a ionização dos átomos do material com o qual a radiação interage. Se for possível aproveitar a geração destas cargas amplificando este sinal inicial o suficiente para permitir a leitura de um pulso de carga ou tensão, pode-se então detectar a radiação.

Para se realizar a espectrometria, é necessária a discriminação da energia do fóton. Isso só acontece se o sinal de saída for proporcional à energia do fóton incidente. Assim, o número de sinais com determinada intensidade será igual ao número de fótons incidentes detectados com a energia correspondente àquela intensidade.

Dois detectores tipicamente usados em espectrometria gama para análise de materiais geológicos são os detectores de cintilação de iodeto de sódio dopado com tálio (NaI(Tl)) e os detectores semicondutores de germânio hiperpuro (HPGe).

Os detectores de cintilação são constituídos por um cristal cintilador e uma fotomultiplicadora. Um fóton incidente interage com o material do cristal de cintilação e produz cintilações. Estes fótons de luz visível ejetam elétrons do fotocátodo da fotomultiplicadora. O número destes elétrons se multiplica progressivamente nos dinodos da fotomultiplicadora, e uma nuvem eletrônica chega no anodo. Isso induz um pulso de voltagem negativa como sinal de saída com amplitude proporcional à energia do fóton incidente.

Os detectores semicondutores de HPGe usam portadores de carga (pares elétron-buraco) criados pela absorção dos fótons de raios gama no detector. Estes portadores são coletados diretamente nos eletrodos do detector, causando um fluxo de corrente elétrica através do semicondutor, e produzindo um pulso de

voltagem de saída com amplitude proporcional a energia do raio gama incidente. O detector consiste em um cristal de germânio montado em um criostato resfriado a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. O resfriamento é feito geralmente através da inserção do criostato em um *dewar* cheio de nitrogênio líquido.

A resolução em energia de um detector é a capacidade do detector distinguir energias próximas uma da outra. A resolução é calculada medindo-se o FWHM (*Full Width at Half Maximum*, largura total a meia altura) na resposta do detector à um feixe monoenergético incidente, e dividindo-se este valor pela energia do feixe. A Figura 10 ilustra uma medida do FWHM.

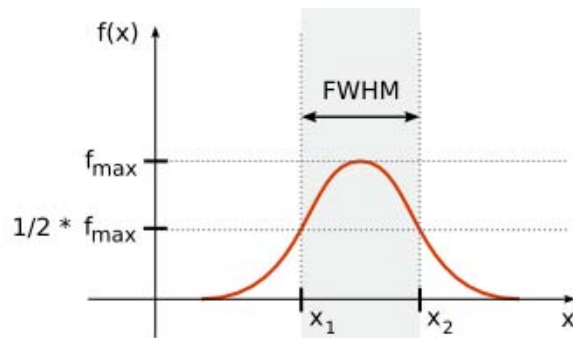


Figura 10 - Gráfico ilustrativo do FWHM.

A resolução em energia está diretamente associada à energia média necessária para que ocorra uma ionização no detector. Se este valor de energia for pequeno, os números de cargas geradas por dois raios gama de energias próximas poderão ser suficientemente diferentes para que a discriminação ocorra. A Figura 11 apresenta dois espectros de detectores com resoluções diferentes. Enquanto um consegue discriminar somente dois picos em um intervalo de 150 keV, o outro discrimina mais de quatro.

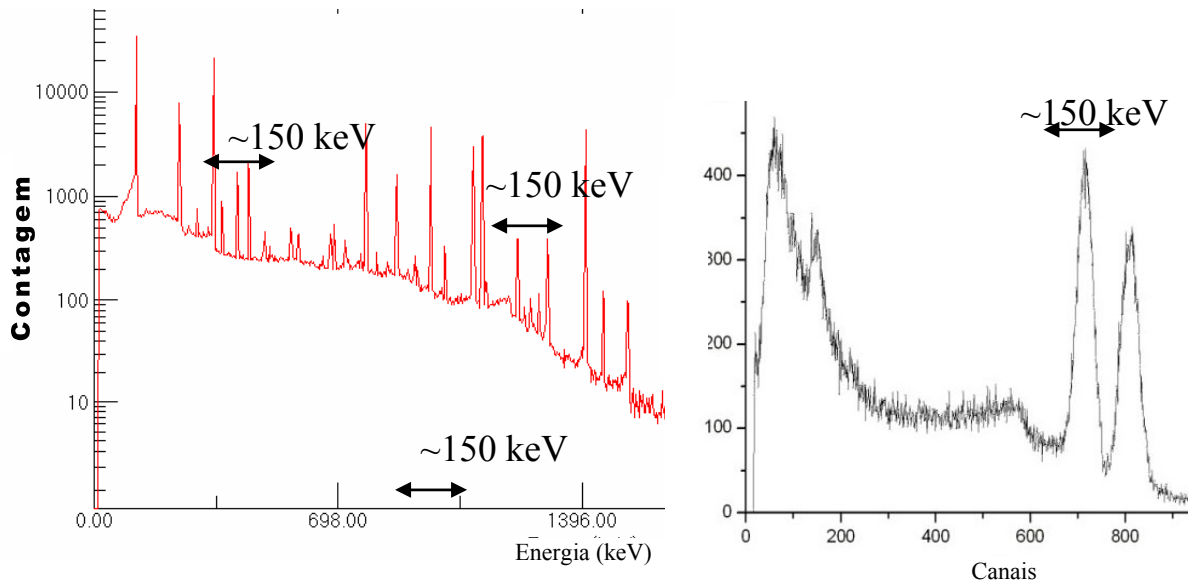


Figura 11 - Dois espectros de detectores com resoluções diferentes.

Outra característica importante dos detectores é a eficiência de detecção.

A eficiência total de um sistema de medida é a razão entre a radiação que é detectada pelo detector e a total emitida pela fonte que se pretende medir. Esta eficiência pode ser dividida em duas: a geométrica e a intrínseca.

A eficiência intrínseca é a razão entre a radiação que é detectada e a radiação total que incide no detector, tendo relação direta, portanto, com o coeficiente de atenuação linear do mesmo e seu volume. A eficiência geométrica é a razão entre a radiação que incide no detector e a emitida pela fonte, tendo, portanto, relação com a configuração geométrica entre a fonte e o detector.

A eficiência relativa é a eficiência de um detector em comparação a de outro detector. Em geral, ela é expressa em porcentagem e representa a razão entre a eficiência do detector para a energia de 1,3 MeV do ^{60}Co e a eficiência de um detector de NaI(Tl), de 3" x 3", para a mesma energia.

4.2 ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

Como apresentado nas seções anteriores, é de muito interesse a determinação das atividades de radionuclídeos naturais em amostras geológicas. Neste sentido, a espectrometria gama natural é uma grande ferramenta por uma série de motivos. Um deles é que o alto poder de penetração da radiação gama permite fazer medidas com detectores transportados por automóveis e aeronaves. Outro aspecto que torna a técnica bastante interessante é o fato de, em análises laboratoriais, a preparação de amostras ser relativamente simples em comparação com outras técnicas radioanalíticas.

Infelizmente não são todos os nuclídeos das séries radioativas naturais que emitem radiação gama. Além disso, nem todas as emissões gama são intensas o suficiente para serem detectadas e quantificadas de forma significativa. A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam os radionuclídeos das séries de decaimento naturais que emitem raios gama com intensidades relativamente altas e que têm sido usadas para estimativas de atividades em materiais geológicos (IAEA, 1989; RIBEIRO et al., 2001; SANTOS, 2001; BASTOS; ANDRELLO; APPOLONI, 2005). Os valores das probabilidades de emissão gama (P_γ) foram extraídos da tabela de isótopos (FIRESTONE et al., 1999).

***Tabela 1 - Nuclídeos utilizados nas estimativas das atividades do ^{238}U e do ^{226}Ra .

Nuclídeos medidos	^{234}Th	^{235}U e ^{226}Ra	^{214}Pb	^{214}Pb	^{214}Bi	^{214}Bi	^{214}Bi
Energia (keV)	92,4 e 92,8	185,7 e 186,0	295,2	351,9	609,3	1120,3	1764,5
P_γ (%)	2,8 e 2,8	57,2 e 3,5	18,5	35,8	44,8	14,8	15,4
Estimativa final	^{238}U		^{226}Ra				

Tabela 2 - Nuclídeos utilizados nas estimativas das atividades do ^{40}K , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{232}Th .

Nuclídeos	^{40}K	^{212}Pb	^{212}Pb	^{212}Bi	^{208}Tl	^{208}Tl	^{208}Tl	^{228}Ac	^{228}Ac
Energia (keV)	1461	238,6	300,1	727,3	583,2	860,6	2614,5	911,2	969,0
P_γ (%)	10,7	43,3	3,3	6,6	84,5	12,4	99,2	26,6	16,2
Result.Parcial		^{228}Th						^{228}Ra	
Estimat. final	^{40}K	$^{232}\text{Th}^*$							

* Atividade referente à concentração elementar de eTh.

Apesar de não apresentar a configuração completa das atividades dos radionuclídeos das séries do ^{238}U e do ^{232}Th , as estimativas possíveis através da espectrometria gama, incluindo a do ^{40}K , podem dar boas indicações de alguns processos geológicos.

Uma prática comum, em espectrometria gama para medida e mapeamento de concentrações elementares em solos e rochas, é expressar as concentrações elementares de Th e de U como, respectivamente, equivalente-tório (eTh) e equivalente-urânio (eU). Isso porque as estimativas de concentrações elementares são baseadas na atividade de outros nuclídeos que não a dos pais das séries de decaimento.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS, GEOMETRIA DE MEDIDA E TEMPO DE CONTAGEM

As análises por espectrometria gama para estimativa da atividade de radionuclídeos tem como desafio medir materiais bastante diferentes encontrados em diversas formas. Juntamente com a geometria do arranjo experimental, a diversidade da densidade total da amostra e da sua composição está entre as variáveis mais importantes afetando a análise. Um nicho particular desta questão mais geral é a análise de materiais geológicos, que é o assunto do presente trabalho.

Geralmente, as rochas não se encontram em um formato que se ajuste à geometria dos recipientes utilizados, tornando necessário moer o material. A questão que surge é quão grande pode ser o diâmetro dos fragmentos de rocha de

maneira que não haja interferência na geometria da medida. Apesar de IAEA (2003) sugerir moer o material a um tamanho de grão menor que 1 mm, alguns trabalhos em basaltos e granitos (SANTOS, 2001; SANTOS, 2005) têm achado bons resultados usando pó como materiais de referência e amostras moídas em grãos menores que 5 mm em béqueres cilíndricos (as atividades medidas corroboram com outras técnicas analíticas, ativação neutrônica e espectrometria alfa). Em análises de solo o material geralmente é peneirado com uma peneira de 2 mm de abertura (BASTOS; ANDRELLO; APPOLONI, 2005), e isso não tem sido um problema para os resultados.

Dessa maneira, optou-se por britar o material a uma granulometria tal que passasse por uma peneira de 4 mm de abertura.

A geometria de medida que permite a maior eficiência é a geometria de béquer Marinelli, onde a parte superior e a lateral do volume sensível do detector são cobertas por uma camada do material a ser medido. As limitações ao uso desta geometria estão na disponibilidade de béqueres, na quantidade de material que deve ser amostrado e na existência de amostras padrão para calibração da eficiência e ratificação da mesma.

Devido ao trabalho de preparação das amostras de rochas (elas são britadas manualmente até uma granulometria relativamente pequena) a geometria de medida usando béquer Marinelli foi abandonada e uma geometria que exigisse uma menor quantidade de amostra a ser preparada foi adotada. A inexistência de amostras padrão certificadas em quantidade suficiente também foi um fator determinante na escolha do volume das amostras a serem analisadas. O laboratório possui somente uma amostra capaz de encher um béquer Marinelli. O recipiente plástico escolhido possui disponibilidade no mercado e diâmetro que se acomoda bem sobre ao detector. Trata-se de um recipiente plástico, com geometria aproximadamente cilíndrica, com 8 cm de diâmetro e 5 cm de altura, volume total de cerca de 250 ml. As amostras foram acondicionadas no recipiente até 2 cm de altura, totalizando cerca de 100 ml.

No total oito amostras padrão puderam ser preparadas: IAEA-385, IAEA-326, IAEA-327, IAEA-312, RG-K-1, RG-U-1, RG-Th-1, IAEA-375, com as quais a calibração foi feita e atestada.

Como as amostras de rocha a serem analisadas possuem um intervalo de atividades bastante amplo, e da mesma forma, como o foco do trabalho

está sobre diferentes núclídeos, este problema deve ser resolvido através de testes prévios. Optou-se inicialmente por um tempo de 1 dia de medida, tempo coerente com outros trabalhos que analisam amostras semelhantes. Além dos argumentos já citados, este tempo também se adequou bem à rotina do laboratório. Os resultados da validação da calibração através de amostras com atividades semelhantes as que se pretende medir neste trabalho mostram que o tempo de medida de 1 dia permite determinações das atividades dos principais núclídeos com precisão aceitável, dentro dos parâmetros de certificação da IAEA.

Assim, cada uma das amostras coletadas foram britadas manualmente até uma granulometria menor que 4 mm e colocadas nos recipientes plásticos cilíndricos. O material foi britado em quantidade suficiente para que se pudessem realizar pelo menos dois procedimentos de quarteamento. Os recipientes foram lacrados para evitar a fuga de radônio, e após 30 dias esperando a subsérie do ^{226}Ra atingir o equilíbrio secular, as amostras foram medidas por 24 horas.

4.4 AUTO ATENUAÇÃO DAS AMOSTRAS

Um fato que merece atenção na análise por espectrometria gama de amostras geológicas é a variedade de densidades e de composição das amostras. Por causa das formas de interação entre fótons e matéria, o fator de correção do efeito de auto-atenuação é altamente dependente da densidade eletrônica da amostra. Então, juntamente com a densidade da própria amostra, o número atômico médio das substâncias que compõem a amostra tem grande importância. A questão natural que surge é se as nuances nas composições das amostras distorcem ou não os resultados.

Para encarar estas questões, calcularam-se os fatores de auto-atenuação para a correção da eficiência através de medidas de transmissão gama em amostras geológicas com variações de composição, densidade e granulação (BASTOS; FERREIRA; APPOLONI, 2007). Este método determina o fator de correção da auto-atenuação comparando a transmissão de um feixe de fótons através da amostra com a transmissão dos fótons emitidos pela própria amostra (RAYA, 1995).

Neste trabalho as eficiências do arranjo experimental foram inicialmente calculadas usando a amostra de referência IAEA-385, colocada em recipiente similar ao usado para as outras medidas. Os pontos de calibração da eficiência mostram o comportamento típico do detector de HPGe (KNOLL, 1994) permitindo o cálculo da eficiência para qualquer energia no intervalo considerado.

Como as eficiências foram estimadas para a geometria, densidade e composição de uma amostra particular, e as amostras a serem analisadas têm densidades variáveis, é necessário corrigir o efeito dessas variações sobre as eficiências, ou, pelo menos, assegurar que elas não influenciem. Isso depende muito da geometria escolhida. Como dito anteriormente, neste trabalho os recipientes plásticos têm geometria cilíndrica com 8 cm de diâmetro e 2 cm de altura, totalizando um volume de cerca de 100 cm³. Para esta altura geralmente assume-se que o efeito da auto-atenuação não interfere muito na eficiência, a não ser para energias abaixo de 50 keV (MOREIRA; APPOLONI, 2006). Isso é verdade se as densidades e composições variam pouco. O problema é saber o tamanho que estas variações podem ter e o quanto de erro que estão inserindo nas análises.

Como dispomos de amostras com matrizes razoavelmente distintas (rochas silicáticas félsicas e máficas, rochas carbonáticas, e solos com diferentes fracionamentos granulométricos), faz-se necessário corrigir as diferenças de auto-atenuação entre a amostra de calibração e as outras.

Para essa correção foi utilizado o método da transmissão direta, com uma aproximação semelhante à proposta por Bolivar et al. (1997), com algumas modificações. Este método determina o fator de correção para auto-atenuação através da comparação da transmissão de um feixe através da amostra com a transmissão dos fótons emitidos pela própria amostra.

4.4.1 Descrição do Método da Transmissão

O método da transmissão direta assume duas hipóteses básicas. A primeira é que a amostra esteja centrada coaxialmente com o detector, em nosso caso ambos cilíndricos. A segunda é que a maior parte dos fótons provenientes da

amostra incida perpendicularmente sobre o detector, o que é verdade se a distância média detector-fonte for suficientemente grande.

Considerando o arranjo experimental esquematizado na Figura 12, onde uma fonte plana é colocada sobre a amostra cilíndrica que fica coaxialmente sobreposta ao detector, podemos escrever as equações 18, 19 e 20:

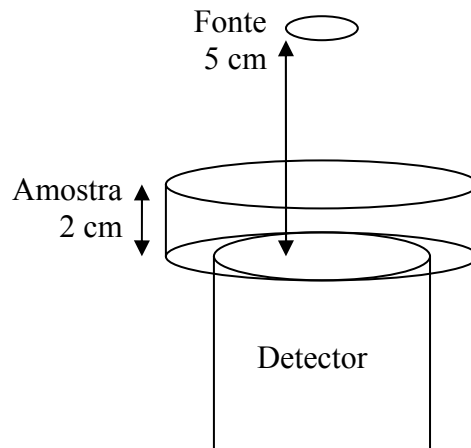


Figura 12 - Arranjo esquemático usado no experimento de transmissão de raios gama.

$$C' = I \cdot e^{-\mu_c L} \quad , \quad 18$$

$$S' = I \cdot e^{-\mu_s L} \quad , \quad 19$$

$$\frac{S'}{C'} = e^{-(\mu_s - \mu_c)L} \rightarrow \ln\left(\frac{S'}{C'}\right) = -(\mu_s - \mu_c) \cdot L \quad . \quad 20$$

Nas equações 18, 19 e 20, I é a intensidade do feixe proveniente da fonte, S' é a intensidade do feixe transmitido através da amostra, C' é a intensidade do feixe transmitido através da amostra de calibração, μ_s e μ_c os coeficientes de atenuação linear das amostras e da amostra de calibração, respectivamente, e L a espessura (altura) da amostra.

A atenuação dos fótons de mesma energia proveniente de emissores homogeneamente distribuídos na amostra e que se encontram em um cilindro de mesmo raio da amostra com espessura infinitesimal dx e uma altura x da base do recipiente é dada pela equação 21:

$$\frac{S}{C} = e^{-(\mu_s - \mu_c) \cdot x} \quad . \quad 21$$

Onde S e C são as intensidades atenuadas para a amostra e para a amostra de calibração respectivamente, considerando que ambas possuem a mesma atividade do emissor gama considerado.

O fator de correção será dado pelo valor médio de S/C para os infinitos cilindros de espessura infinitesimal que somados compõem a amostra, como demonstra a equação 22:

$$f = \left\langle \frac{S}{C} \right\rangle = \frac{\int_0^L e^{-(\mu_s - \mu_c) \cdot x} dx}{\int_0^L dx} = \frac{1 - e^{-(\mu_s - \mu_c) \cdot L}}{(\mu_s - \mu_c) \cdot L} \quad . \quad 22$$

Substituindo o valor de $-(\mu_s - \mu_c) \cdot L$ obtido através das expressões da transmissão direta, encontramos o fator f em função de grandezas determinadas experimentalmente:

$$f = \left\langle \frac{S}{C} \right\rangle = \frac{1 - \frac{S'}{C'}}{\ln\left(\frac{C'}{S'}\right)} \quad . \quad 23$$

A razão $\left\langle \frac{S}{C} \right\rangle$ deverá ser igual à razão entre a eficiência de detecção

para a amostra e a eficiência de detecção para amostra de calibração, $\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_c}$. Assim,

$$\varepsilon_s = f \cdot \varepsilon_c \quad .$$

Pode-se então, através de medidas de transmissão de raios gama através da amostra que não se conhece e da amostra de calibração, calcular o fator de correção da eficiência.

Para que todas estas medidas e cálculos não se façam necessários para todas as amostras de interesse, o que seria demorado e cansativo, é possível encontrar uma função que relacione f com a energia a ser medida e a densidade aparente da amostra em questão.

4.5 ATENUAÇÃO DO FUNDO RADIOATIVO PELAS AMOSTRAS E REDUÇÃO DO LLD

A diminuição do Limite Mínimo de Detecção (LLD) é um objetivo perseguido por todo laboratório que mede radiação. Os LLDs dos sistemas de detecção restringem as possibilidades de estudos sobre baixos níveis de radioatividade, a maior parte deles relacionados com o meio ambiente. Esta seção contribui para este assunto apresentando um *insight* que pode ajudar a diminuir o LLD em análises de espectrometria de raios gama (BASTOS; APPOLONI, 2007).

O procedimento geral para quase todas as aplicações nucleares usando espectrometria gama é a subtração da contagem do fundo radioativo das contagens de interesse real. Em medidas de radioatividade, este ato remove a influência do fundo da estimativa da atividade.

O LLD é a resposta para a seguinte questão: quão diferente do espectro de fundo, deve ser outro espectro, para que o analista afirme que o sistema está detectando radiação que não vem do fundo? Geralmente, o LLD é calculado como uma função do erro da área líquida obtida sob uma região de interesse específica no espectro (Region Of Interest - ROI) entorno da energia do raio gama que se pretende analisar. A IAEA sugere, para um nível de confiança de 95%, que o LLD deve ser calculado como 4,66 vezes este erro (IAEA, 1989; CURRIE, 1968). Se o espectro de fundo não apresenta pico bem definido, este erro é estimado como a raiz quadrada da contagem feita na região de interesse do espectro (ROI). Mas o espectro de fundo geralmente traz vários picos bem definidos de raios gama emitidos pelos radionuclídeos presentes naturalmente no laboratório, a maior parte deles pertencentes às séries do ^{232}Th , ^{238}U e ^{40}K nos materiais do entorno do

detector. Quando o interesse é a estimativa de um desses radionuclídeos, o erro considerado no cálculo do LLD é o erro na determinação destas áreas líquidas. Considerando estes fatos, se o fundo é reduzido, o LLD é reduzido proporcionalmente.

Existem duas práticas comuns usadas para a obtenção do espectro de fundo: medir um recipiente vazio idêntico aos usados para acomodar as amostras; e medir, no mesmo recipiente, uma matriz que seja similar à das amostras mas que não possua radionuclídeos. Se o fundo for estimado através da medida do béquer vazio, será superestimado, pois não estará levando em conta a sua atenuação pela amostra. Dessa maneira, o ideal seria que se pudesse medir uma matriz que reproduzisse as características de atenuação das amostras a serem medidas e que esteja ausente de isótopos radioativos que emitam raios gama no intervalo de energia de interesse. Esta amostra é chamada de amostra branca. O grande problema é achar uma matriz realmente livre de radionuclídeos. Amostras brancas geralmente têm radioatividade suficiente para interferir na medida do fundo.

Dessa maneira, se o primeiro procedimento de medida do fundo o superestima por não levar em conta a atenuação do fundo pela amostra, o segundo método, que a priori, seria o ideal, o superestima porque geralmente as amostras brancas têm radioatividade suficiente para interferir nas medidas do fundo.

Além da dificuldade de encontrar matrizes livres de radionuclídeos, mesmo que os brancos fossem realmente brancos, as amostras a serem posteriormente analisadas geralmente possuem um intervalo de densidades e composições desconhecidas, fazendo com que cada amostra atenuo o fundo em proporções diferentes.

Para solver estes problemas, um modelo foi desenvolvido para obter o espectro do fundo atenuado a partir do espectro adquirido com o recipiente vazio. A idéia é adquirir o fundo real do laboratório antes de considerar sua interação com a amostra, e depois modelar a interação dos raios gama do fundo com a matriz da amostra. Entre as hipóteses do modelo, presume-se o conhecimento do coeficiente de atenuação linear das amostras e sua dependência com a energia dos fótons e as densidades das amostras, o que pode ser alcançado empiricamente pelo método da transmissão (RAYA, 1995), ou pelo uso do software WinXcom (GERWARD et al., 2001).

4.5.1 Descrição do Cálculo da Atenuação do Fundo pela Amostra

O cálculo é baseado no conhecimento do coeficiente de atenuação de massa de cada amostra para todas as energias, e na hipótese de que a maior contribuição da radiação de fundo incidente no detector é dada pela componente perpendicular. Esta hipótese deve ser verdade porque a distância entre o detector e a origem da radiação de fundo é suficientemente grande. Além disso, a eficiência de detecção é maior para os raios que têm incidência normal à superfície do detector, e a atenuação destes raios pela amostra é menor.

Considerando o volume sensível do detector um cilindro de diâmetro D e altura H , o coeficiente de atenuação linear do detector igual a μ , e dividindo a radiação total de fundo, F , nas componentes que incidem sobre a base, F_B , e sobre a lateral, F_L , podemos escrever as seguintes equações, onde a letra d foi sobrescrita às grandezas detectadas:

$$F_L^d = F_L (1 - e^{-\mu D}) \quad , \quad 24$$

$$F_B^d = F_B (1 - e^{-\mu H}) \quad , \quad 25$$

$$F^d = F_L^d + 2 \cdot F_B^d \quad . \quad 26$$

Através das equações 24, 25 e 26 pode-se escrever a equação 27 que representa a fração da radiação de fundo que incide na parte superior do detector, que é justamente a parte da radiação de fundo que é a parte atenuada por uma amostra cilíndrica:

$$\frac{F_B^d}{F^d} = \frac{F_B (1 - e^{-\mu H})}{F_L (1 - e^{-\mu D}) + 2 \cdot F_B (1 - e^{-\mu H})} = \frac{f \cdot A_B (1 - e^{-\mu H})}{f \cdot A_L (1 - e^{-\mu D}) + 2 \cdot f \cdot A_B (1 - e^{-\mu H})} \quad . \quad 27$$

Na equação 27 a fluência da radiação (fluxo de fótons por área, incidente no detector), f , foi considerada como constante em todo o entorno do

detector. Na mesma equação, A_L e A_B representam respectivamente a área lateral e a área da base do detector cilíndrico. A fração para um detector de HPGe (6,99 cm de diâmetro e 8,42 cm de comprimento) é 14,7 % para a energia de 100 keV, 15,2 % para a energia de 1000 keV, 15,4 % para a energia de 2000 keV e 15,5 % para a energia de 3000 keV, considerando o coeficiente de atenuação linear do HPGe igual a $2,95 \text{ cm}^{-1}$, $0,30 \text{ cm}^{-1}$, $0,22 \text{ cm}^{-1}$ e $0,19 \text{ cm}^{-1}$ para cada energia citada respectivamente. Os valores desses coeficientes de atenuação linear foram obtidos multiplicando a densidade do HPGe, $5,32 \text{ g.cm}^{-3}$ (WEAST; ASTLE, 1980), pelos valores dos coeficientes de atenuação de massa calculados pelo WinXCom (GERWARD, 2001).

Como a fração não varia muito com a energia, é possível expandir as exponenciais até a primeira ordem, $e^{-\mu \cdot x} \cong 1 - \mu \cdot x$, e escrever uma quantidade independente do coeficiente de atenuação linear do detector, como mostrado na equação 28:

$$\frac{F_B^d}{F^d} = \frac{A_B(1 - e^{-\mu \cdot H})}{A_L(1 - e^{-\mu \cdot D}) + 2 \cdot A_B(1 - e^{-\mu \cdot H})} \cong \frac{A_B \cdot \mu \cdot H}{A_L \cdot \mu \cdot D + 2 \cdot A_B \cdot \mu \cdot H} = \frac{A_B \cdot H}{A_L \cdot D + 2 \cdot A_B \cdot H} \quad 28$$

Esta quantidade pode ser interpretada como um quociente de volumes, cada volume sendo a área da superfície do detector atingida pela radiação multiplicada pelo comprimento do caminho através do qual a radiação pode atravessar o detector. Para o detector de HPGe tendo as mesmas dimensões do citado anteriormente, a fração é igual a 16,7 %.

Conhecendo-se o coeficiente de atenuação linear de cada amostra, μ_s , pode-se calcular o fundo atenuado pela amostra, dado pela equação 29:

$$F_a^d = F_B^d \cdot e^{-\mu_s \cdot l} + F_L^d + F_B^d = \frac{F_B^d}{F^d} \cdot F^d \cdot e^{-\mu_s \cdot l} + \left(1 - \frac{F_B^d}{F^d}\right) \cdot F^d \quad 29$$

Onde F^d é o fundo medido com o béquer vazio, a fração da radiação de fundo que incide na parte superior do detector é dada pelas equações 27 ou 28, e l é a altura da amostra cilíndrica responsável pela atenuação do fundo.

Dessa forma, se $\mu_m(E)$ para cada amostra for conhecido, é possível estimar a atenuação da componente do fundo de radiação que incide na parte superior do detector. O comportamento de μ_m com a energia pode ser desvendado através de medidas de transmissão de raios gama, ou, se a composição da amostra é conhecida, pode ser acessado através do software WinXcom.

4.6 CALIBRAÇÃO DA EFICIÊNCIA

A calibração da eficiência tem papel fundamental neste trabalho, pois influencia diretamente na acurácia e na precisão dos resultados. Foi buscando precisão e acurácia que emergiram as questões, previamente tratadas, sobre atenuação do fundo pela amostra e auto-atenuação.

A eficiência do sistema de medida é calculada de maneira semelhante ao cálculo da atividade, mostrado na equação 30. No entanto, no caso da calibração da eficiência, a atividade é conhecida e a eficiência é a incógnita a ser calculada.

$$Act(^AX) = \frac{C(E)}{P_\gamma(E) \cdot f(E, m) \cdot \varepsilon(E) \cdot m} \quad . \quad 30$$

Na equação 30 a $Act(^AX)$ é a atividade do isótopo AX , m é a massa da amostra, $P_\gamma(E)$ e $\varepsilon(E)$ são a probabilidade de emissão e a eficiência para o raio gama de energia E , e $f(E, m)$ é o fator de correção da eficiência por causa da auto-atenuação. $C(E)$ é a razão da contagem líquida pelo tempo obtida sob a região de interesse no espectro (ROI) em torno da energia E do raio gama emitido por AX , subtraída da razão de contagem líquida obtida no mesmo ROI do espectro de fundo atenuado pela amostra.

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam os núclídeos utilizados nas estimativas da concentração de atividade do ^{40}K , ^{226}Ra e ^{232}Th , juntamente com seus raios gama característicos e suas respectivas probabilidades de emissão. Para as estimativas finais foram calculadas médias ponderadas pelo inverso da variância,

de acordo com o Anexo B. Para cada média calculada, foi realizado um teste χ^2 , onde foi testada a representatividade da média com respeito aos valores usados para calculá-la. Este procedimento tem sido usado em aplicações semelhantes (RIBEIRO, 2001; SANTOS, 2001; CARLOS, 2004; FERREIRA, 2008).

No caso em que duas emissões gama não podem ser resolvidas pelo detector, cuidados especiais devem ser tomados. No caso do ^{234}Th basta somar as probabilidades de emissão, pois ambas contribuem no mesmo ROI. No caso do ^{235}U e do ^{226}Ra , sabendo-se previamente a estimativa do ^{226}Ra , pode-se subtrair sua contribuição do ROI em torno da energia 185 keV e obter uma estimativa para o ^{235}U . Multiplicando-se o valor encontrado pela razão isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ obtém-se uma estimativa do ^{238}U . Este cálculo é mostrado na equação 31:

$$Act(^{238}\text{U}) = 21.5 \cdot \frac{C(185) - (Act(^{226}\text{Ra}) \cdot P_{\gamma}(^{226}\text{Ra}, 186) \cdot f(186, m) \cdot \varepsilon(186) \cdot m)}{P_{\gamma}(^{235}\text{U}, 185) \cdot f(186, m) \cdot \varepsilon(185) \cdot m} \quad 31$$

A validação da calibração foi feita com base nos resultados da análise de amostras certificadas não utilizadas na calibração. Os resultados encontrados para estas amostras foram avaliados segundo sua acurácia e precisão utilizando os parâmetros estatísticos calculados através das equações 32 e 33. Estes são os mesmos parâmetros utilizados pela IAEA no exercício IAEA-CU-2007-03, aberto aos laboratórios de todo o mundo para testar a proficiência na determinação de radionuclídeos em solo, espinafre e água.

$$U_{\text{teste}} = \frac{|Valor_{IAEA} - Valor_{medido}|}{\sqrt{Inc_{IAEA}^2 + Inc_{medida}^2}} \quad , \quad 32$$

$$P = \sqrt{\left(\frac{Inc_{IAEA}}{Valor_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{Inc_{medida}}{Valor_{medido}}\right)^2} \quad . \quad 33$$

Nas equações 32 e 33 a variável *Inc* corresponde a um desvio padrão, relacionado ao valor medido ou ao valor reportado pela IAEA.

Os resultados obtidos para as amostras certificadas foram considerados aceitos no que diz respeito à acurácia quando os valores de U foram menores que 2,58. No que diz respeito à precisão os resultados foram considerados

aceitos quando o valor de P foi menor que a metade do intervalo de confiança de 95% dividido pelo valor certificado, ambos reportados no papel de referência da amostra certificada. Estes também são os critérios de aceitação adotados no exercício IAEA-CU-2007-03 (IAEA, 2007).

4.7 DOSE DE RADIAÇÃO GAMA *OUTDOOR* DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS TERRESTRES

Os estudos de Grasty et al. (1984), fundamentados em grande parte em Lovborg & Kirkegaard (apud GRASTY et al., 1984) e Beck & Planque (apud GRASTY et al., 1984), demonstram que existe boa concordância entre valores de dose de radiação gama ambiental *outdoor* medidos e valores estimados através das concentrações de U, Th e K em solos e rochas. Nessas pesquisas, os autores calculam e atestam a contribuição da concentração de cada radioelemento na exposição à radiação terrestre.

Os coeficientes de conversão (dose absorvida no ar a 1 m do solo por concentração de radioelemento) indicados por Grasty et al. (1984) revelam-se bastante razoáveis quando comparados aos recomendados pela UNSCEAR (1993) e fundamentados em trabalhos mais recentes (SAITO et al. apud UNSCEAR, 1993; PETOUSSI et al. apud UNSCEAR, 1993).

A Tabela 3 mostra esses coeficientes além dos apresentados por IAEA (2003), que foram os utilizados no presente trabalho.

Tabela 3 - Coeficientes de conversão (razão de dose absorvida no ar por concentração de radioelemento) indicados por diferentes estudos.

Coeficientes (nGy.h ⁻¹ / Bq.kg ⁻¹)	U (sub-série do ²²⁶ Ra)*	Th (toda a série do ²³² Th)	K (⁴⁰ K)
Grasty <i>et al.</i> 1984	0,440**	0,664**	0,0418**
UNSCEAR 1993	0,461	0,623	0,0414
IAEA 2003	0,460**	0,614**	0,0418**

* A contribuição para dose dos radionuclídeos que precedem o Ra na série do U é muito pequena – cerca de 1,5%.

** Valores calculados considerando a atividade específica de amostras contendo separadamente 1ppm de U, 1ppm de Th, e 1% de K, como respectivamente 12,35 , 4,06 e 313 Bq.kg⁻¹ (IAEA, 2003)

Assim, utilizando as concentrações superficiais e as contribuições para a dose de cada um dos radioelementos, pode-se estimar a razão da dose absorvida no ar devido à componente terrestre da radiação gama ambiental. Vale ressaltar aqui, que os valores apresentados dizem respeito à dose no ar a 1 m do solo, que por sua vez deve ser plano e homogêneo, segundo as considerações feitas nos modelos.

4.8 ÍNDICES PARA MONITORAMENTO DA RADIOATIVIDADE DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Quando as rochas são utilizadas como materiais de construção, elas provocam uma dose de radiação nos ambientes internos das construções. A exposição à radiação devido a esses materiais pode ser dividida em externa e interna. A exposição externa é causada pela radiação gama diretamente. A exposição interna é causada pela inalação dos isótopos do radônio (^{222}Rn e ^{220}Rn) e seus filhos de meia vida curta.

Com o objetivo de derivar parâmetros que sejam práticos no monitoramento de materiais de construção, vários índices relacionados às concentrações de atividade têm sido calculados e utilizados. Estes índices reduzem o valor das atividades dos três principais radionuclídeos naturais em um único valor relacionado ao possível impacto radioativo dos mesmos.

Beretka e Mathew (1985) definiram uma quantidade chamada atividade equivalente de rádio, ou radioequivalente (Ra_{eq}), que tem sido usada por vários pesquisadores (XINWEI 2005; AHMED 2005; VEIGA et al. 2006; NGACHIN et al. 2007). Segundo as estimativas de Beretka e Mathew (1985) as atividades de 370 Bq.kg^{-1} de ^{226}Ra , 259 Bq kg^{-1} de ^{232}Th e 4810 Bq kg^{-1} de ^{40}K em materiais de construção provocam doses similares de radiação gama, cerca de $1,5 \text{ mSv.a}^{-1}$. Com base neste fato, Beretka e Mathew (1985) escrevem a equação 34 para o Ra_{eq} , sendo definido como a atividade de ^{226}Ra que reproduz a dose total causada pelos três radionuclídeos.

$$Ra_{eq} = A_{226Ra} + \frac{370}{259} \cdot A_{232Th} + \frac{370}{4810} \cdot A_{40K} = A_{226Ra} + 1,43 \cdot A_{232Th} + 0,077 \cdot A_{40K} \quad , \quad 34$$

Na equação 34 A_{226Ra} , A_{232Th} e A_{40K} são as concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{232}Th e do ^{40}K em $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

O máximo valor de Ra_{eq} permitido em materiais de construção está relacionado diretamente à dose permitida que estes materiais contribuam. Beretka e Mathew (1985) sugerem o valor menor que $370 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o uso seguro dos materiais, optando portanto pela dose de $1,5 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$.

Com o objetivo de permitir o livre movimento de materiais de construção entre países que mantêm relacionamento comercial, a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) organizou um grupo de especialistas para analisar a questão de controle regulatório de materiais de construção com respeito a seu conteúdo de radionuclídeos de ocorrência natural (OECD 1999). A publicação resultante desta análise, aqui referida como OECD (1999), tem o propósito de servir como guia para a harmonização dos controles feitos pelos países sobre esta questão.

Segundo OECD (1999), quando as doses gama são limitadas a níveis abaixo de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, a concentração de ^{226}Ra nos materiais são limitadas, praticamente, a níveis que dificilmente causariam concentrações de radônio excedendo $200 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ no ar interior da construção, nível este recomendado pela comissão de especialistas. Assim, a OECD (1999) propõe que o aumento de dose de radiação gama dentro de uma construção em comparação à dose devido ao fundo radioativo natural pode exceder até $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Aumentos de dose maiores que este devem ser levados em conta do ponto de vista de proteção radiológica. Dessa maneira o índice de concentração de atividade calculado para satisfazer este critério de dose fica um pouco mais rigoroso que no caso de Beretka e Mathew (1985).

A OECD (1999) sugere aos países membros que o controle adotado pode ser baseado em um critério de dose ainda mais baixo que $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ caso isso seja desejável e não leve a regras impraticáveis. Neste caso é recomendado que o critério de dose não seja menor que $0,3 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, abaixo do qual, portanto, todo o material de construção deve estar isento de qualquer controle.

A Tabela 4 mostra os parâmetros usados na derivação do índice de concentração de atividade pela OECD (1999).

Tabela 4 - Valores dos parâmetros usados na derivação do índice de atividade. As razões de dose específicas foram calculadas com o programa de computador publicado em Markkanen (1995 apud OECD 1999).

Dimensões do modelo	4 m . 5 m . 2,8 m		
Espessura e densidade das estruturas	20 cm, 2,35 g.cm ⁻³ (concreto)		
Tempo de exposição anual	7000 h		
Conversão de dose	0,7 Sv.Gy ⁻¹		
Fundo radioativo	50 nGy.h ⁻¹		
	Razão de dose específica, nGy.h ⁻¹ por Bq.kg ⁻¹		
Estruturas na construção causando irradiação	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Chão, teto e paredes	0,92	1,1	0,080
Chão e paredes	0,67	0,78	0,057
Chão	0,24	0,28	0,020
Material superficial: telhas ou pedras em todas as paredes (espessura de 3 cm, densidade de 2,6 g.cm ⁻³)	0,12	0,14	0,0096

Fonte:OECD (1999).

Utilizando os parâmetros da Tabela 4, é possível calcular os valores de atividade de cada radionuclídeo que geram a dose de 1 mSv.a⁻¹. As equações 35, 36 e 37 mostram os cálculos para o ²²⁶Ra, o ²³²Th e o ⁴⁰K respectivamente:

$$1 \cdot mSv \cdot a^{-1} = 10^{-3} \cdot Sv \cdot a^{-1} = (0,92 \cdot A_{226Ra} - 50) \cdot 10^{-9} \cdot Gy \cdot h^{-1} \cdot 0,7 \cdot Sv \cdot Gy^{-1} \cdot 7000 \cdot h \cdot a^{-1}; \quad \mathbf{35}$$

$$1 \cdot mSv \cdot a^{-1} = 10^{-3} \cdot Sv \cdot a^{-1} = (1,1 \cdot A_{232Th} - 50) \cdot 10^{-9} \cdot Gy \cdot h^{-1} \cdot 0,7 \cdot Sv \cdot Gy^{-1} \cdot 7000 \cdot h \cdot a^{-1}; \quad \mathbf{36}$$

$$1 \cdot mSv \cdot a^{-1} = 10^{-3} \cdot Sv \cdot a^{-1} = (0,080 \cdot A_{40K} - 50) \cdot 10^{-9} \cdot Gy \cdot h^{-1} \cdot 0,7 \cdot Sv \cdot Gy^{-1} \cdot 7000 \cdot h \cdot a^{-1}. \quad \mathbf{37}$$

Os resultados para A_{226Ra} , A_{232Th} e A_{40K} nas equações 35, 36 e 37 são respectivamente 276, 231 e 3176 Bq.kg⁻¹. No índice de concentração de atividade final proposto por OECD (1999) os valores calculados são arredondados para a centena mais próxima, no caso do ²²⁶Ra e do ²³²Th, e para a milhar mais próxima no caso do ⁴⁰K. A equação 38 mostra como o índice é calculado:

$$I = \frac{A_{226Ra}}{300} + \frac{A_{232Th}}{200} + \frac{A_{40K}}{3000} . \quad 38$$

Na equação 38 A_{226Ra} , A_{232Th} e A_{40K} são as concentrações de atividade do ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K em Bq.kg⁻¹ respectivamente. O índice deve ser menor que a unidade para satisfazer o critério de dose menor que 1 mSv.a⁻¹.

Um ponto importante a ser levado em conta são as formas típicas e as quantidades nas quais os materiais são usados nas construções. Isso pode ser feito de duas maneiras: pode-se calcular índices específicos de acordo com a forma de uso do material; ou pode-se utilizar o mesmo índice mostrado na equação 38, diminuindo ou aumentando seu limite máximo aceito, de maneira a satisfazer tanto critério de dose como a forma de uso do material. A Tabela 5 mostra os limites máximos que o índice da equação 38 pode atingir para satisfazer dois critérios de dose diferentes levando em conta também a forma de uso do material.

Tabela 5 - Limites máximos que o índice da equação 38 pode atingir para satisfazer dois ~~critérios~~critérios de dose diferentes levando em conta também a forma de uso do material.

Critério de Dose	0,3 mSv.a ⁻¹	1 mSv.a ⁻¹
Materiais usados em quantidades grandes: concreto, brita, etc.	$I \leq 0.5$	$I \leq 1$
Superficial e outros materiais com uso restrito: telhas, revestimentos, etc.	$I \leq 2$	$I \leq 6$

Fonte:OECD (1999).

Segundo OECD (1999) o índice de concentração de atividade deve ser usado somente como uma ferramenta para identificar materiais que merecem atenção. Qualquer decisão sobre a restrição do uso do material deve ser baseada em uma estimativa de dose separada. Restringir o uso de certos materiais de construção pode ter conseqüências econômicas, ambientais e sociais significantes localmente ou nacionalmente.

4.9 AMOSTRAGEM

A amostragem foi executada ao longo de 8 viagens de campo onde 34 pontos de afloramentos de rocha foram visitados. As amostras foram coletadas de acordo com a variabilidade de cor, granulometria e estratificação observada em cada ponto visitado. Quando o afloramento permitiu ver diferenças litológicas, cerca de 2 kg de amostra foi retirada dos principais litotipos encontrados. Quando as rochas do afloramento não apresentaram diferenciação visual, somente uma amostra foi coletada. A amostragem foi feita principalmente em afloramentos à margem de rodovias.

Na amostragem dos litotipos mais comuns do afloramento tomou-se o cuidado de evitar ao máximo amostrar rochas com sinais de intemperismo. Em alguns casos, também foram coletadas amostras de feições nodulares, seixos, preenchimento de fratura e zonas com evidência de alteração. Isso foi feito com o objetivo de se obter, além da distribuição primária dos elementos, indicações de uma possível remobilização secundária. Muitas vezes, estes efeitos secundários podem servir como um guia geral para localização de reservas minerais economicamente viáveis (DURRANCE, 1986).

Ao todo 87 amostras foram coletadas. A Figura 13 representa os pontos amostrados sobre mapa geológico.

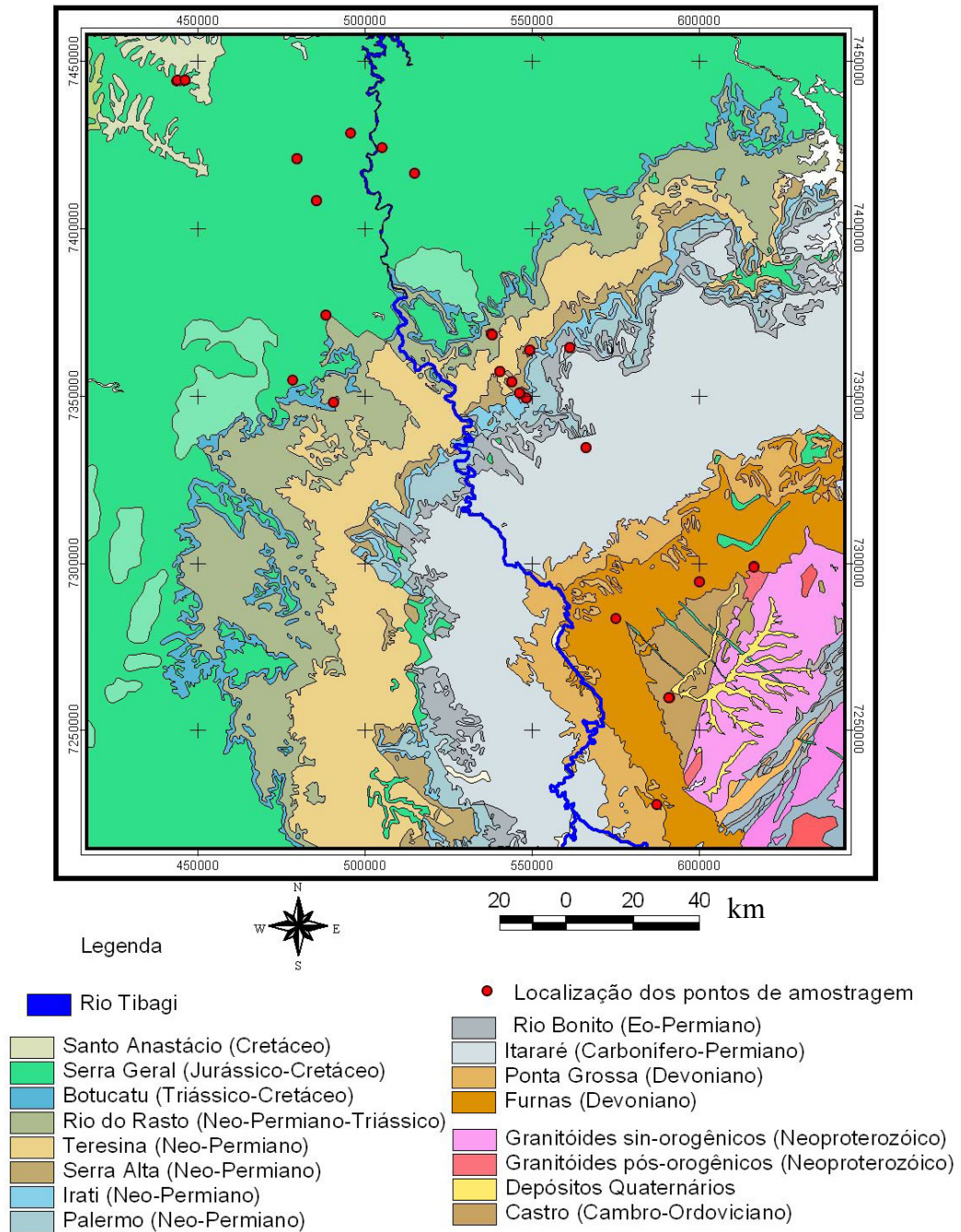


Figura 13 – Mapa geológico mostrando os pontos de coleta das amostras.

4.10 APRESENTAÇÃO DAS ATIVIDADES POR FORMAÇÃO

Como o presente trabalho tem como foco principal o estudo da radioatividade de rochas, optou-se por apresentar os resultados em unidades de concentração de atividade ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$), unidade mais utilizada em estudos radioecológicos, em vez de concentrações elementares (ppm e %), como é mais usual em estudos geológicos.

Quando as razões entre radionuclídeos são citadas ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ e $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$) deve-se entender que são razões entre concentrações de atividade ($^{228}\text{Th}(\text{Bq}/\text{kg})/^{228}\text{Ra}(\text{Bq}/\text{kg})$ e $^{238}\text{U}(\text{Bq}/\text{kg})/^{226}\text{Ra}(\text{Bq}/\text{kg})$). Estas razões indicam se as séries do ^{238}U e ^{232}Th estão ou não em equilíbrio secular. O parâmetro estatístico para se afirmar que determinada amostra está em equilíbrio foi que a unidade se apresentasse dentro do intervalo de 99 % de confiança calculado para o valor da razão estimada, assumindo uma distribuição normal. Caso contrário a amostra foi considerada em desequilíbrio. A equação 39 mostra a condição para se afirmar o equilíbrio. Nesta equação, σ representa o desvio padrão:

$$\text{Razão} - (2,33 \cdot \sigma) \leq 1 \leq \text{Razão} + (2,33 \cdot \sigma) \quad . \quad 39$$

Como a série do tório é menos passível de desequilíbrio, optou-se por apresentar para sua concentração de atividade, a média encontrada para os nuclídeos ^{228}Ra e ^{228}Th . Assim, a atividade atribuída ao ^{232}Th é a atividade relacionada à concentração elementar eTh.

O único caso em que as concentrações elementares são apresentadas, em vez de concentrações de atividade, é no caso das razões entre elementos (eTh/eU e eTh/K). Isso é feito pelo fato dessas razões terem implicações geológicas sobre associações de minerais apontando para possíveis condições de formação das rochas. Portanto, quando as razões apresentadas são entre elementos, deve-se entender que são razões entre concentrações elementares (eTh(ppm)/eU(ppm) e eTh(ppm)/K(%)). Assim, as duas razões são adimensionais. A razão eTh/K está sempre apresentada em unidades de 10^{-4} , ou melhor, ppm/%.

Como na maior parte dos casos a estimativa do ^{226}Ra é mais confiável que a do ^{238}U (veja a Tabela 11 e discussão associada na seção de resultados), optou-se por apresentar as razões eTh/eU em vez das razões eTh/U.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AUTO-ATENUAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tabela 6 mostra algumas características das 17 amostras geológicas utilizadas no experimento.

Para cada amostra, medidas de transmissão foram feitas para 17 energias no intervalo de 59 a 1409 keV, usando três fontes pontuais, ^{152}Eu , ^{133}Ba e ^{241}Am . Para medir o espectro de energias dos raios gama foi utilizado o mesmo sistema de espectrometria de alta resolução descrito na seção de materiais.

Tabela 6 - Características das amostras

Descrição da amostra	Densidade aparente (g.cm^{-3})	Diâmetro dos grãos (mm)
basalto	2,09	< 4
basalto	2,22	< 1
IAEA-RG-K-1, sulfato de potássio	1,57	< 0,5
carbonato de cálcio	0,53	< 0,5
sílica	1,08	< 4
mistura de sílica e carbonato de cálcio	0,93	< 4
IAEA-385, sedimento marinho de referência	1,12	< 0,5
IAEA-326, solo de referência	1,31	< 0,5
latossolo vermelho distroférico	1,42	< 2
material detrítico sobre basalto intemperizado	1,16	< 4
material detrítico fino sobre basalto intemperizado	0,89	< 0,5
basalto intemperizado	2,02	< 4
riolito	1,78	< 4
areia	1,92	< 2
siltito	1,81	< 4
arenito argiloso	1,64	< 4
arenito fino cinza	2,19	< 4

Além das medidas citadas, foram realizados testes de reprodutibilidade das áreas líquidas dos picos em relação ao deslocamento lateral de cerca de 1 cm do ponto central.

Os picos analisados, contando com os espectros levantados para análise do posicionamento das fontes, totalizaram 342. Os fatores f foram calculados para as 17 amostras e 17 energias consideradas.

A fim de encontrar uma função que relacione f com a energia e a densidade aparente, aproxima-se o fator f para uma função mais simples:

$$f = \frac{1 - e^{-(\mu_s - \mu_c)L}}{(\mu_s - \mu_c) \cdot L} \quad . \quad 40$$

Expandindo a exponencial do numerador em série até o termo quadrático, pode-se aproximar o fator f por:

$$f = \frac{1 - e^{-(\mu_s - \mu_c)L}}{(\mu_s - \mu_c) \cdot L} = \frac{1 - e^{-x}}{x} \cong 1 - \frac{x}{2} = 1 - \mu_s + \mu_c \quad . \quad 41$$

Na última passagem da equação 41 foi considerado $L = 2$ cm, como é o caso das amostras do presente trabalho. Esta última consideração faz de μ_s e μ_c grandezas adimensionais.

É aqui que o método se diferencia do utilizado por Bolivar et al. (1997), que depois de expandir a exponencial, aproxima a equação $1 - (x/2)$ para outra exponencial $e^{-x/2}$.

Os resultados obtidos para f através da aproximação executada na equação 41 são bastante razoáveis quando comparados com os resultados obtidos através da mesma equação antes da aproximação. O desvio médio relativo entre os resultados é 0,67%. A maior parte dos desvios, 302 de 342, é menor que 1%.

Se considerarmos que as amostras possuem coeficientes de atenuação de massa μ_m similares, ou melhor, se o coeficiente de atenuação linear guardar uma relação linear com a densidade das amostras, independentemente de suas composições médias, encontrar-se-á uma relação linear entre o fator f e a densidade aparente das amostras.

$$f \cong 1 - \mu_s + \mu_c \cong 1 - \mu_m \rho_s + \mu_m \rho_c = -\mu_m \rho_s + (1 + \mu_m \rho_c) \quad . \quad 42$$

É importante notar que na equação acima μ_m não é exatamente o coeficiente de atenuação de massa das amostras, mas este mesmo coeficiente multiplicado por 1 cm.

A consideração feita acima normalmente é verdade para energias maiores que 100 keV (RAYA, 1995). Por exemplo, os coeficientes de atenuação de massa encontrados por este autor para o SiO_2 , o concreto e o ar variam no máximo cerca de 5% para energias maiores de 100 keV. Para energias menores, o coeficiente de atenuação de massa pode apresentar diferenças maiores. Apesar disso, cálculos realizados para diversas composições de várias rochas terrestres, lunares e marcianas, mostram que os coeficientes de atenuação de massa apresentam variações significativas somente para energias menores de 50 keV (MOREIRA; APPOLONI, 2006). Resultados semelhantes a estes também são encontrados por autores que mediram coeficientes de atenuação de massa de diversos solos de distintas procedências (RAYA, 1995).

O gráfico da Figura 14 mostra os resultados da avaliação da reprodutibilidade das áreas líquidas frente ao deslocamento lateral da fonte.

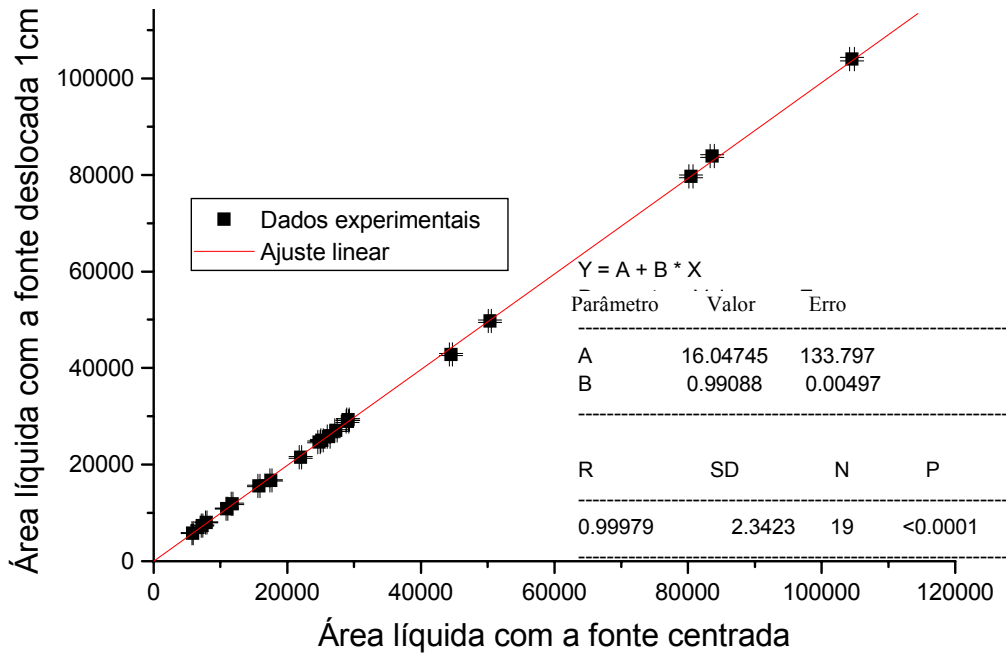


Figura 14 - Gráfico representando a reprodutibilidade das áreas líquidas frente ao deslocamento da fonte

Gráficos do fator f versus densidade das amostras foram feitos para cada uma das 17 energias. A Figura 15 mostra um dos gráficos, e a Tabela 7 mostra todos os parâmetros encontrados para os ajustes.

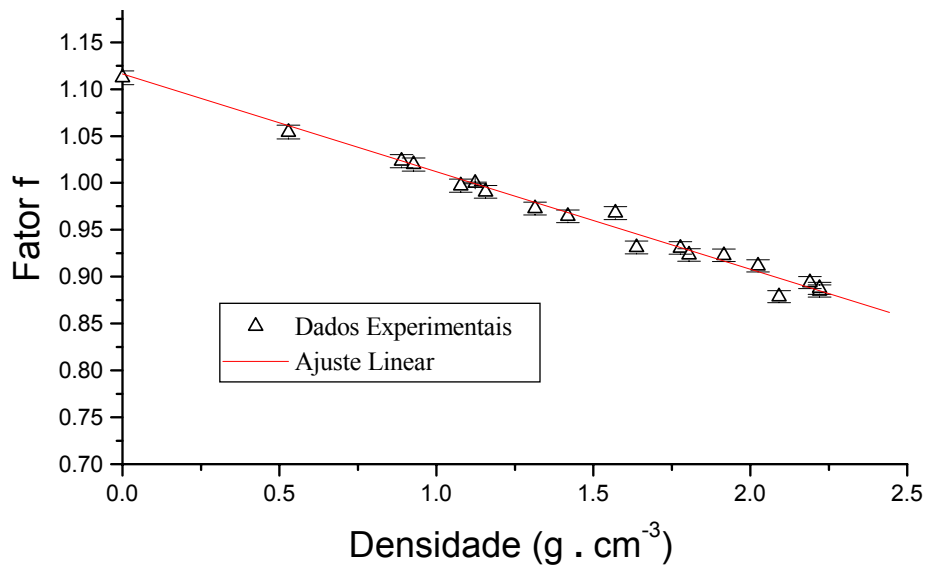


Figura 15 - Fator de correção para auto-atenuação como função da densidade aparente das amostras para a energia de 276 keV.

Tabela 7 - Parâmetros dos ajustes obtidos nas 17 regressões lineares.

Energia (keV)	μ_m (cm ³ .g ⁻¹)	$\pm \Delta\mu_m$ (cm ³ .g ⁻¹)	$(1 + \mu_m \rho_c)$	$\pm \Delta(1 + \mu_m \rho_c)$	SD	μ_m (cm ³ .g ⁻¹) calculado a partir de $(1 + \mu_m \rho_c)$	$\pm \Delta\mu_m$ (cm ³ .g ⁻¹) calculado a partir de $(1 + \mu_m \rho_c)$
59	0,278	0,028	1,294	0,042	23,6	0,261	0,038
81	0,195	0,013	1,211	0,020	10,5	0,188	0,017
122	0,1492	0,0055	1,1616	0,0088	7,6	0,1438	0,0078
245	0,1094	0,0034	1,1218	0,0047	2,2	0,1083	0,0042
276	0,1042	0,0029	1,1163	0,0038	1,3	0,1035	0,0034
303	0,1028	0,0034	1,1136	0,0048	2,4	0,1011	0,0043
344	0,0987	0,0037	1,1067	0,0058	4,4	0,0950	0,0052
356	0,0944	0,0032	1,1036	0,0049	3,8	0,0922	0,0044
384	0,0968	0,0025	1,1094	0,0033	1,2	0,0973	0,0029
411	0,0951	0,0044	1,1062	0,0053	1,2	0,0945	0,0047
444	0,0868	0,0045	1,0980	0,0055	1,4	0,0872	0,0049
779	0,0746	0,0033	1,0822	0,0045	2,0	0,0732	0,0040
867	0,0748	0,0049	1,0834	0,0059	1,4	0,0742	0,0052
964	0,0630	0,0029	1,0711	0,0040	1,8	0,0633	0,0036
1086	0,0649	0,0031	1,0719	0,0041	1,5	0,0640	0,0036
1112	0,0660	0,0039	1,0713	0,0053	2,2	0,0635	0,0047
1408	0,0545	0,0031	1,0598	0,0044	2,1	0,0532	0,0039

Em todos os casos $p < 0,0001$. Em todas as regressões $N = 19$, exceto para a energia de 59 keV onde $N = 21$. Em todas as regressões $R \leq -0,97$, exceto para as energias de 59 keV ($R = -0,92$) e 81 keV ($R = -0,96$).

Os ajustes satisfatórios indicam que a hipótese previamente assumida das amostras terem coeficientes de atenuação de massa similares é razoável. Mesmo os dois piores ajustes, encontrados para as energias de 59 e 81 keV, podem ser considerados bons.

Ainda com o objetivo de encontrar a função que relacione o fator de correção f com a densidade e a energia, devemos agora encontrar uma relação entre os coeficientes de atenuação de massa médios, encontrados através dos parâmetros das retas, e a energia.

O fator f tende à unidade quando a energia tende ao infinito, para qualquer densidade de amostra. Isso é causado pela diminuição rápida do efeito de auto-atenuação para energias maiores. Os parâmetros das retas apresentados na tabela seguem bem este comportamento, os coeficientes angulares (μ_m) tendem a zero quando a energia tende ao infinito e os coeficientes lineares $(1 + \mu_m \rho_c)$ tendem

à unidade. Uma função que respeita bem estas características é a equação potencial. As equações 43 e 44 expressam estes fatos.

Como o efeito da auto-atenuação diminui consideravelmente para altas energias, ou melhor, f tende à unidade quando a energia tende ao infinito, para qualquer densidade. Os coeficientes das retas devem também respeitar esta condição, isto é, μ_m deve tender a zero quando a energia tende a infinito, e o coeficiente linear das retas deve tender à unidade.

$$f(E, \rho) \cong -\mu_m(E)\rho_s + (1 + \mu_m(E)\rho_c) \xrightarrow{E \rightarrow \infty; \mu_m \rightarrow 0} f = 1 \quad . \quad 43$$

Uma equação que tem estas características é a equação potencial mostrada na equação 44.

$$\mu_m = a \cdot E^b \rightarrow \ln(\mu_m) = \ln a + b \ln E \quad . \quad 44$$

A Figura 16 e a Tabela 8 mostram os resultados para o ajuste dos resultados na equação 44.

Tabela 8 - Coeficientes da equação 44 obtidos através dos parâmetros do ajuste linear representado na Figura 16 para energias maiores de 100 keV.

a (cm ³ .g ⁻¹ .keV ⁻¹)	±Δa (cm ³ .g ⁻¹ .keV ⁻¹)	b	±Δb	R	SD	N	P
0,909	0,063	-0,382	0,011	-0,988	10,130	30	<0,0001

Dessa maneira, para energias maiores de 100 keV, a equação 45 pode ser utilizada.

$$f \cong 1 - \mu_s + \mu_c \cong 1 + \mu_m \cdot (\rho_c - \rho_s) = 1 + a \cdot E^b \cdot (\rho_c - \rho_s) \quad . \quad 45$$

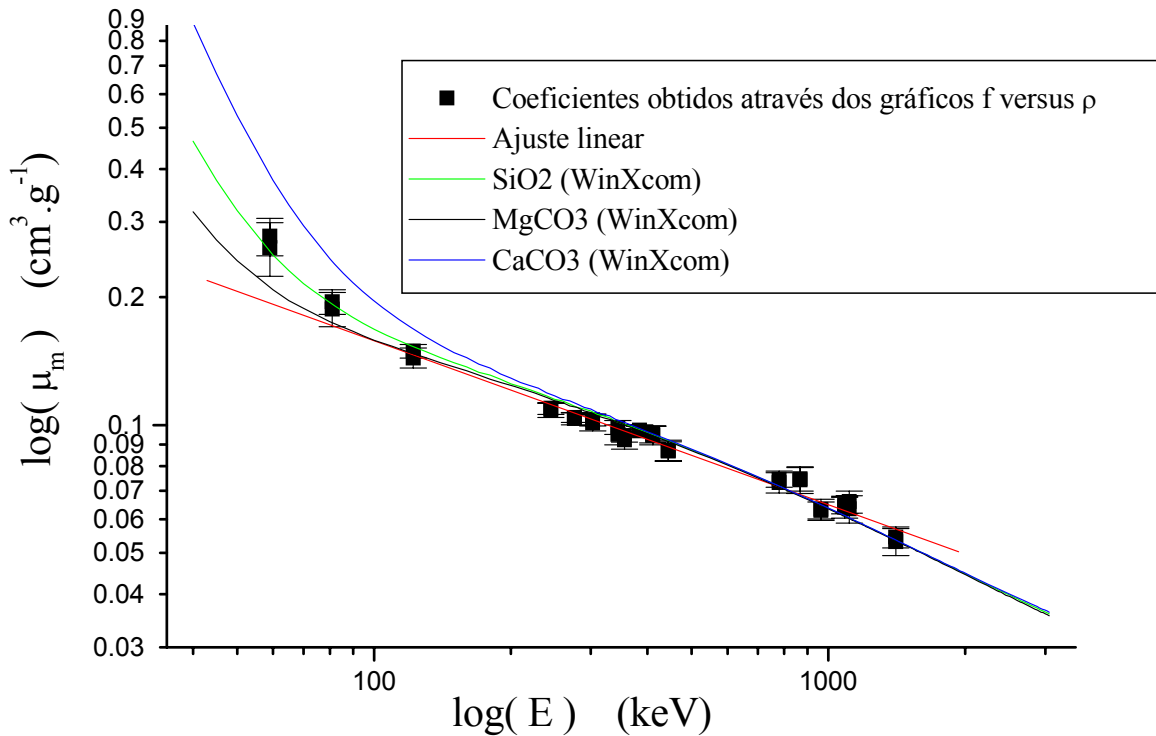


Figura 16 - Coeficiente de atenuação de massa como função da energia para diferentes substâncias (dados extraídos do software WinXCom), dados experimentais e ajuste linear para energias maiores de 100 keV.

É interessante notar que a equação 45 não ajusta os resultados para energias menores que 100 keV. Abaixo desta energia o aumento da seção de choque para o efeito fotoelétrico faz com que o coeficiente de atenuação de massa aumente mais rapidamente com a diminuição da energia. A Figura 16 mostra as curvas obtidas utilizando valores de coeficientes de atenuação de massa do programa WinXCom juntamente com os resultados já apresentados.

A curva que mais se ajusta aos dados experimentais é a correspondente à sílica. A maior parte das amostras medidas tem a sílica como substância majoritária.

Optando por utilizar a curva extraída do WinXcom, pode-se usar a equação original 40, e não a equação 45 aproximada, para o fator de auto atenuação. E, dessa maneira, encontramos uma equação relacionando o fator de correção da auto-atenuação da amostra em função da densidade e da energia.

É interessante notar que apesar das variações nas composições e na granulometria das amostras (Tabela 6), o modelo se ajustou bem aos dados experimentais. O gráfico da Figura 16 aponta para a similaridade dos coeficientes de atenuação de massa entre as amostras e o bom comportamento deste coeficiente

com a energia. As variações nas composições são principalmente devido a nuances nos conteúdos de Al, Fe, Mg e K.

Neste trabalho, as amostras são majoritariamente compostas de sílica, e carbonato de magnésio com cálcio.

5.2 MEDIDA DO FUNDO E DOS BRANCOS

Com o objetivo de verificar o fundo radioativo e sua atenuação pela amostra, foram preparadas duas amostras “brancas”, uma contendo SiO_2 e outra contendo CaCO_3 , ambas substâncias compradas como sendo puras. Estas substâncias foram escolhidas por serem componentes majoritárias de uma grande variedade de rochas e solos. Três espectros foram medidos, um espectro de fundo foi medido com um recipiente vazio, idêntico aos usados para o condicionamento das amostras, e outros dois com as amostras de sílica e carbonato de cálcio. A Tabela 9 mostra as áreas líquidas obtidas para os picos de interesse em cada espectro.

Tabela 9 - Áreas líquidas de alguns ROIs nos espectros de fundo adquiridos durante três dias para duas amostras brancas diferentes e um recipiente vazio.

Nuclídeo	Energia	P_γ (%)	Béquer Vazio		Branco 2 (SiO_2)		Branco 1 (CaCO_3)		Massa 107,8g		Massa 52,9g	
			cps. 10^3	Erro (cps. 10^3)	cps. 10^3	Erro (cps. 10^3)	cps. 10^3	Erro (cps. 10^3)	cps. 10^3	Erro (cps. 10^3)		
Th-234	63,3	4,84	2,88	0,34	2,90	0,34	3,19	0,35				
Th-234	92,4	5,58	10,61	0,46	13,80	0,46	14,02	0,47				
Ra-226	186,1	3,50	10,57	0,42	10,92	0,43	12,87	0,44				
Pb-212	238,6	43,30	12,23	0,34	16,44	0,37	14,73	0,36				
Pb-214	295,2	18,50	6,40	0,31	10,58	0,34	8,37	0,33				
Pb-212	300,1	3,28	0,99	0,22	1,07	0,23	0,71	0,23				
Pb-214	351,9	35,80	10,55	0,37	17,39	0,41	16,37	0,40				
Tl-208	583,2	84,48	5,09	0,29	6,54	0,30	6,27	0,30				
Bi-214	609,3	44,79	9,87	0,37	14,82	0,37	12,91	0,36				
Bi-212	727,3	6,58	1,43	0,24	1,27	0,24	0,59	0,25				
Tl-208	860,6	12,42	0,42	0,21	0,75	0,19	0,73	0,19				
Ac-228	911,2	26,60	3,26	0,25	3,30	0,24	4,06	0,24				
Ac-228	969,0	16,17	2,00	0,21	1,95	0,19	2,29	0,19				
Bi-214	1120,3	14,80	2,53	0,21	3,71	0,21	3,01	0,21				
K-40	1460,8	10,70	3,34	0,23	3,34	0,23	4,20	0,24				
Bi-214	1764,5	15,36	2,02	0,20	3,35	0,20	3,11	0,19				
Tl-208	2614,5	99,16	4,73	0,22	5,11	0,21	4,70	0,21				

Os resultados da Tabela 9 mostram que as contagens obtidas para as amostras supostamente brancas foram maiores que para o b quer vazio para quase todos os picos. Isso indica que as amostras “brancas” possuem radioatividade suficiente para interferir na medida da atenua o do fundo e, portanto, justificando o uso do modelo desenvolvido para a obten o do espectro do fundo atenuado a partir do espectro adquirido com o recipiente vazio.

5.3 Atenua o do Fundo pelas Amostras e a Diminui o do LLD

Uma avalia o dos efeitos deste modelo no LLD   apresentado para amostras geol gicas acondicionadas em recipientes cil ndricos que cobrem completamente o topo de um detector de HPGe com 66% de efici ncia relativa, aquele com dimens es citadas na se o anterior. O quociente calculado pela equa o 28 foi o usado, 16,7%.

Figura 17 mostra as redu es relativas do LLD quando a atenua o do fundo   considerada em amostras cil ndricas de SiO₂. As porcentagens representam as redu es em compara o aos valores dos LLDs calculados com o espectro de fundo n o atenuado. Os coeficientes de atenua o de massa foram calculados atrav s do software WinXCom. As redu es s o apresentadas para as energias no intervalo de 40 a 3000 keV, para densidades de amostras variando de 0,5 g.cm⁻³ a 3,0 g.cm⁻³, e para alturas de material sobre o detector de 2 cm e 5 cm.

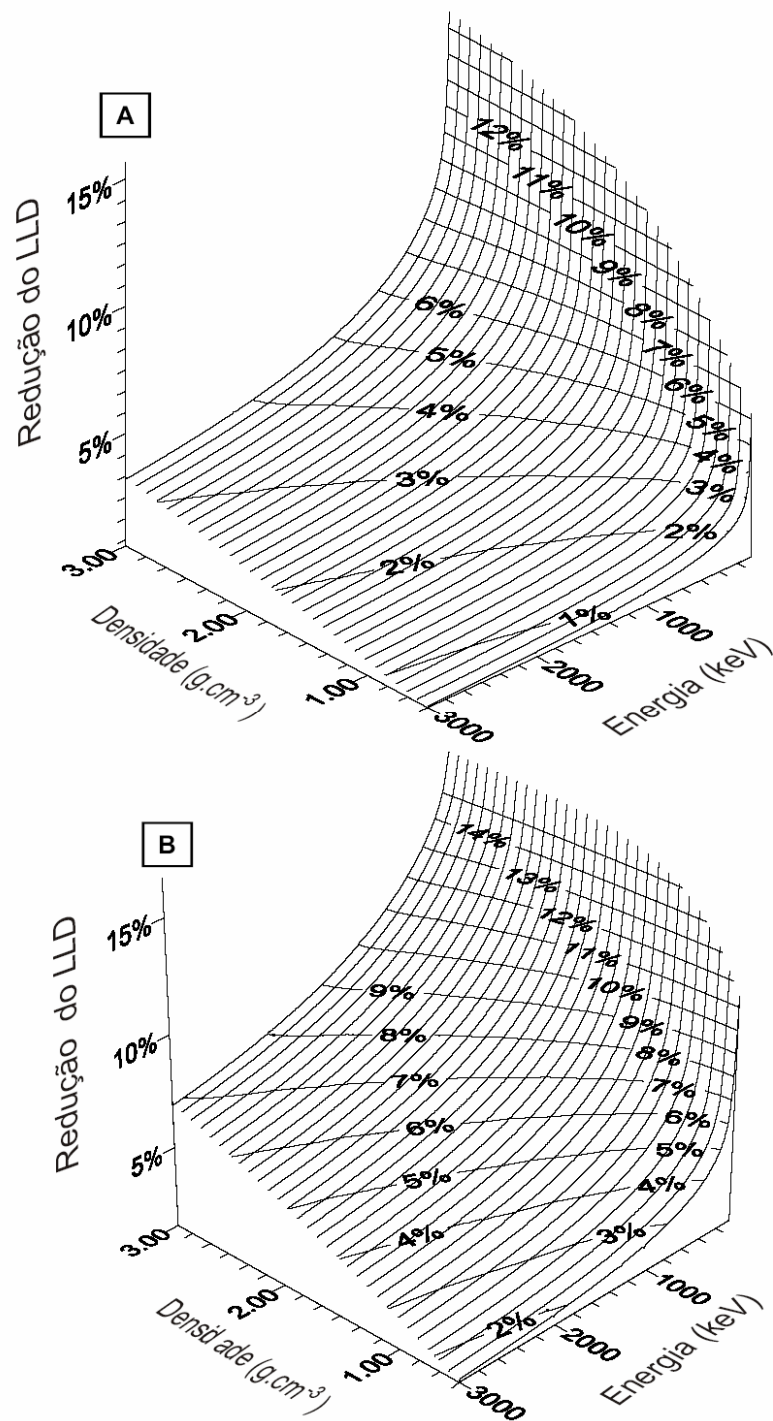


Figura 17 - Os gráficos mostram a redução relativa do LLD como função da energia e da densidade da amostra. O gráfico A considera a amostra com 2 cm de altura e o gráfico B uma amostra com 5 cm de altura. Os coeficientes de atenuação de massa foram extraídos do software WinXcom.

O problema de modelar a atenuação do fundo na amostra não tem sido abordado por analistas de espectrometria gama. Apesar de simplista, o

modelo apresentado aqui aponta para um meio possível de corrigir o erro sistemático de superestimar o fundo.

A maior parte das limitações do modelo está relacionada às componentes do fundo não consideradas e às interações da radiação de fundo com a matriz da amostra que foram consideradas de maneira muito geral.

Outro aspecto importante a ser notado é que a hipótese de a fluência de radiação ser constante em toda a superfície do detector não é sempre verdadeira, particularmente para os detectores que não têm o formato de L. Neste caso, a fluência da radiação de fundo incidindo por baixo do detector, tende a ser maior devido à ausência de componentes da blindagem sob o detector, onde está presente o *dewar* com nitrogênio para refrigeração.

Parte das interações do fundo com a matriz da amostra, consideradas de maneira muito geral, são aquelas interações que resultam em outros raios gama. Como somente o coeficiente de atenuação total é levado em conta, os raios resultantes desses eventos têm sido negligenciados, e qualquer interação foi considerada como um evento que tira o raio gama fora do “campo de visão” do detector. Mas, por exemplo, a radiação de fundo espalhada em ângulos pequenos por efeito Compton tem certa probabilidade de chegar no detector e ser detectada, aumentando o fundo. Outra dessas interações que resultam em raios gama é a produção de pares seguida pela aniquilação de pares, produzindo dois raios de 511 keV.

Embora as interações citadas não tenham sido consideradas, o experimento de transmissão de raios gama mostra que os coeficientes de atenuação de massa fornecidos pelo programa WinXcom (sobre os quais recaem as críticas do parágrafo anterior) coincidem, dentro dos erros experimentais, com os medidos experimentalmente (que supostamente contariam os eventos citados).

Por todas as considerações feitas sobre as limitações do modelo, a redução dos LLDs pode ser menor que a expressa pelo modelo, principalmente para o intervalo de baixa energia.

Apesar dos vários pontos não considerados com respeito ao fundo (produção de raios gama no detector e nos materiais da blindagem devido aos raios cósmicos, variação do fundo devido a diferentes distâncias entre fonte da radiação de fundo e o detector, contaminação radioativa dos materiais constituintes do detector, e as outras citadas previamente), novas pesquisas podem

considerar essas variáveis. Abordagens através de técnicas de Monte Carlo podem dar grandes contribuições para esta questão.

5.4 Os Valores dos LLDs

Como dito anteriormente, os limites mínimos de detecção (LLD) são calculados como $4,66 \cdot \sigma$, onde σ é o erro da área líquida no ROI em questão. Para converter o valor do LLD em unidade de concentração utiliza-se a fórmula convencional (IAEA, 1989).

$$LLD_{conc}(E) = \frac{4,66 \cdot \sigma(E)}{P_{\gamma}(E) \cdot f(\rho, E) \cdot \varepsilon(E) \cdot t \cdot m} \quad 46$$

A Tabela 10 mostra os resultados do LLD para duas diferentes amostras, amostra 191 (arenito da formação Rio do Rasto) e a amostra IAEA-385, considerando como fundo o espectro do béquer vazio atenuado.

Tabela 10 - LLDs para as amostras 191 (arenito da formação Rio do Rasto) e amostra IAEA-385

Amostra	Energia (keV)	191 (massa=186,6g)			IAEA-385 (massa=112,4g)		
		LLD=4,66. σ (contagem) 86400s	LLD Atividade (Bq)	LLD Conc. de ativ. (Bq.kg ⁻¹)	LLD=4,66. σ (contagem) 86400s	Atividade LLD (Bq)	LLD Conc. de ativ. (Bq.kg ⁻¹)
Th-234	92,4	169	0,61	3,26	174	0,55	4,87
U-235	185,7	158	1,00	5,35	162	0,93	8,24
Pb-212	238,6	130	0,07	0,37	133	0,07	0,58
Pb-214	295,2	117	0,17	0,93	120	0,16	1,46
Pb-212	300,1	84	0,69	3,68	86	0,65	5,75
Pb-214	351,9	142	0,11	0,60	145	0,11	0,93
Tl-208	583,2	110	0,05	0,28	112	0,05	0,45
Bi-214	609,3	142	0,15	0,80	145	0,14	1,27
Bi-212	727,3	91	0,56	2,99	93	0,54	4,77
Tl-208	860,6	83	0,31	1,65	84	0,30	2,63
Ac-228	911,2	96	0,18	0,97	97	0,17	1,56
Ac-228	969,0	80	0,29	1,54	81	0,28	2,48
Bi-214	1120,3	83	0,36	1,95	84	0,35	3,14
K-40	1460,8	91	0,57	3,03	92	0,55	4,89
Bi-214	1764,5	78	0,37	2,01	78	0,37	3,25
Tl-208	2614,5	85	0,10	0,52	86	0,09	0,84

5.5 CALIBRAÇÃO DA EFICIÊNCIA E VALIDAÇÃO DA CALIBRAÇÃO

Uma das grandes vantagens de se utilizar um detector de alta resolução em energia como o HPGe para se medir as séries naturais do ^{232}Th e ^{238}U , se comparado ao NaI(Tl), é a possibilidade de se medir diferentes emissões gama de um mesmo nuclídeo e ou de nuclídeos diferentes da mesma série, e assim, além de ter uma melhor estimativa de e_{Th} e e_{U} , pode-se averiguar se há desequilíbrio na série em questão. Para isso, faz-se necessário validar a calibração para as energias de interesse.

A determinação das atividades foram feitas através da equação 30.

Todas as amostras citadas nesta seção passaram por exercícios de comparação entre laboratórios promovidos pela IAEA. Os valores de referência citados nas tabelas dizem respeito aos valores que a IAEA classifica como certificados. Estes valores são encontrados nas folhas de referência dos relatórios da compilação feita com as análises dos vários laboratórios que participaram do exercício para certificação da amostra.

No caso das amostras IAEA-385 e IAEA-375 os valores dos nuclídeos ^{228}Th e ^{228}Ra citados na Tabela 11 não são certificados. Mas como os valores classificados pela IAEA como informativos, no relatório de certificação, indicam que a série do tório está em equilíbrio secular, então foram atribuídos a estes nuclídeos os mesmos valores encontrados certificados para o ^{232}Th .

Quando o papel de referência indicou concentrações de elementos em vez de concentrações de atividade dos nuclídeos, como no caso das amostras IAEA-312, IAEA-375 e RG-Set, foram utilizados os seguintes valores de conversão indicados por IAEA 1989: $12,35 \text{ Bq.kg}^{-1}$ de ^{238}U por cada 1 ppm de U; $4,06 \text{ Bq.kg}^{-1}$ de ^{232}Th por cada 1 ppm de Th; e 313 Bq.kg^{-1} por cada 1 % de K.

A calibração foi inicialmente executada utilizando o mesmo tempo de medida que se pretendia utilizar para as amostras, um dia, e a amostra IAEA-385 foi a escolhida por conter todos os radionuclídeos de interesse e matriz de composição similar – trata-se de um sedimento marinho que tem como componente principal SiO_2 . Ao se testar esta calibração, apesar da maior parte dos resultados ter acurácia aceitável, somente alguns resultados foram aceitos quanto à precisão.

Após esta primeira calibração, foi feita outra utilizando o conjunto de amostras RG-Set, recomendado pela IAEA para a análise de espectrometria gama de materiais geológicos.

Ao se testar a validade desta calibração utilizando as outras amostras certificadas, percebeu-se que, apesar dos valores encontrados para a série do ^{232}Th e para o ^{40}K estarem de acordo com os certificados, os valores para o ^{226}Ra e para o ^{238}U estavam, em sua maioria, fora dos limites estatísticos estabelecidos para todas as amostras, com os valores para ^{226}Ra sistematicamente abaixo, e os valores para o ^{238}U sistematicamente acima. Este resultado concorda com os resultados obtidos anteriormente com a primeira calibração feita com o espectro de um dia da IAEA-385, onde, quando feita a validação utilizando a amostra RG-U-1, os resultados para o ^{226}Ra apresentaram-se acima dos valores de referência, e os valores para o ^{238}U abaixo. Este comportamento foi observado somente para a amostra RG-U-1.

Parte deste problema encontrado com a amostra RG-U-1 acontece pela própria complexidade do espectro desta amostra. Além da presença de muitos picos de probabilidade de emissão mais baixa que geralmente não aparecem nos espectros de amostras ambientais, a alta atividade também favorece o aparecimento de joelhos de espalhamento Compton por todo o espectro, além de picos resultantes de eventos simultaneamente detectados dentro da resolução temporal do sistema (efeito soma-coincidência).

Com o objetivo de solucionar este problema, a amostra IAEA-385 foi medida novamente por um período de 4 dias e os valores das eficiências correspondentes às energias da série do ^{238}U foram utilizadas para nova validação. A Figura 18 mostra que o aspecto da curva de calibração permaneceu bom ($R = -0,98$ para o ajuste linear para energias maiores de 180 keV, e comportamento esperado para energias menores). Neste gráfico, além das energias citadas anteriormente, estão mostradas as eficiências para as energias de 46 keV e 63 keV, calculadas através da amostra RG-U-1, e para a energia de 59 keV, calculada através da amostra IAEA-385.

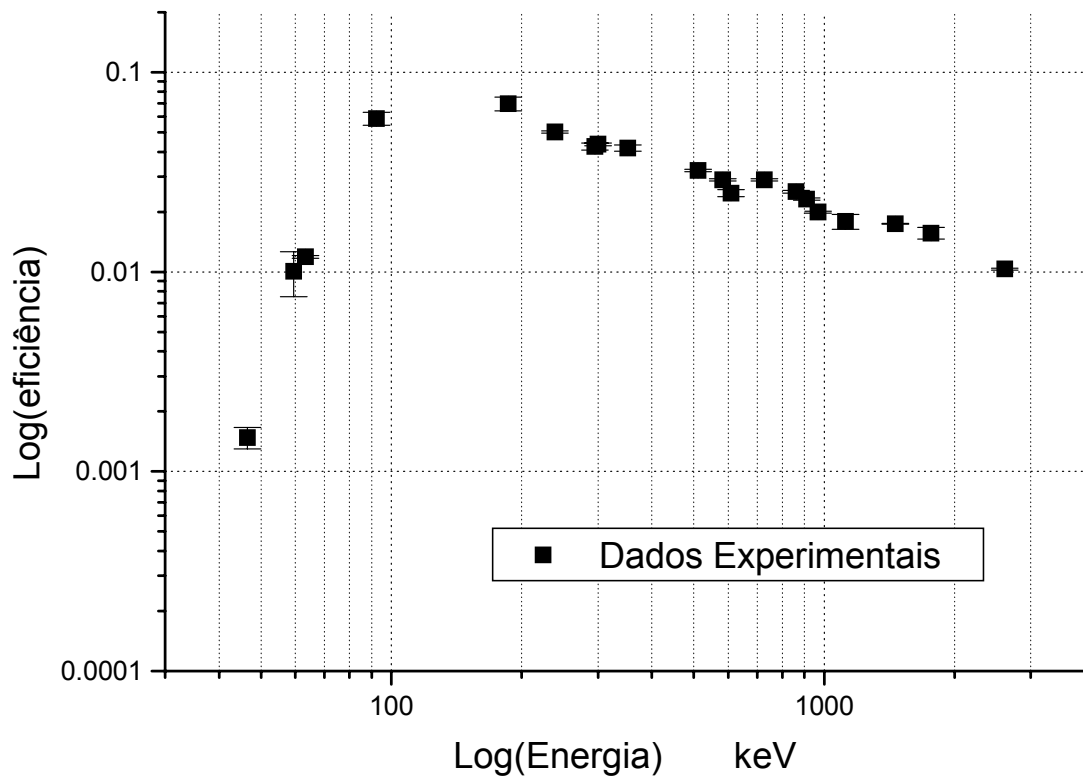


Figura 18 - Gráfico da eficiência em função da energia

A Tabela 11 resume a comparação entre os resultados medidos utilizando os valores de eficiência da última calibração citada, que estão representados na Figura 18.

Tabela 11 - Validação da calibração. Valores de U (equação 32) menores que 2,58 são aceitos (Ac.), caso contrário, rejeitados (Rej.). Para aceitação de P (equação 33) seu valor deve ser menor que P Máx (metade do intervalo de confiança de 95% dividido pelo valor certificado, ambos reportados no papel de referência).

IAEA-327										
	Referência		Medida		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P (%)	P Máx	precisão
K-40	621	5,47	631,05	7,21	1,14%	1,11	Ac.	1,44	1,45	Ac.
Th-228	38,2	0,61	39,30	0,57	1,45%	1,32	Ac.	2,15	2,62	Ac.
Ra-228	38,7	0,55	41,56	1,13	2,72%	2,28	Ac.	3,07	2,33	Rej.
Th-232	38,7	0,91	39,76	0,51	1,28%	1,01	Ac.	2,68	3,88	Ac.
U-238	32,8	0,85	37,49	3,37	9,00%	1,35	Ac.	9,37	4,27	Rej.
Ra-226	34,1	0,85	34,02	0,84	2,47%	0,07	Ac.	3,51	4,11	Ac.
IAEA-312										
	Referência		Medida		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P (%)	P Máx	precisão
Th-232	371,08	24,93	398,15	2,36	0,59%	1,08	Ac.	6,74	11,05	Ac.
U-238	203,775	6,38	228,98	12,36	5,40%	1,81	Ac.	6,24	5,15	Rej.
Ra-226	269	11,25	300,90	6,21	2,06%	2,48	Ac.	4,66	6,88	Ac.
IAEA-326										
	Referência		medido		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P (%)	P Máx	precisão
K-40	580	5,47	591,08	6,57	1,1	1,30	Ac.	1,46	1,55	Ac.
Th-228	39,1	0,55	38,39	0,54	1,4	0,93	Ac.	1,98	2,30	Ac.
Ra-228	40,1	0,49	43,09	1,05	2,4	2,58	Ac.	2,72	2,00	Rej.
Th-232	39,4	1,09	39,36	0,48	1,2	0,03	Ac.	3,03	4,57	Ac.
U-238	29,4	0,79	35,92	3,20	8,9	1,98	Ac.	9,31	4,42	Rej.
Ra-226	32,6	0,97	33,45	0,81	2,4	0,67	Ac.	3,85	4,91	Ac.
IAEA-375										
	Referência		Medida		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P (%)	P Máx	precisão
K-40	424	4,56	425,64	4,84	1,1	0,25	Ac.	1,56	1,77	Ac.
Th-228	21,1	0,49	21,16	0,56	2,7	0,07	Ac.	3,55	3,85	Ac.
Ra-228	21,1	0,49	21,82	0,73	3,4	0,81	Ac.	4,09	3,85	Rej.
Th-232	21,1	0,49	21,41	0,45	2,1	0,45	Ac.	3,13	3,85	Ac.
U-238	23,0	1,46	36,75	5,23	14,2	2,54	Ac.	15,60	10,48	Rej.
Ra-226	20	1,22	18,00	0,76	4,2	1,39	Ac.	7,40	10,00	Ac.
IAEA-385										
	Referência		Medida		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P (%)	P Máx	precisão
K-40	611	6,69	629,26	7,00	1,1	1,89	Ac.	1,56	1,80	Ac.
Th-228	33,8	0,58	35,04	0,52	1,5	1,60	Ac.	2,26	2,81	Ac.
Ra-228	33,8	0,58	34,36	0,96	2,8	0,50	Ac.	3,28	2,81	Rej.
Th-232	33,8	0,58	34,89	0,46	1,3	1,49	Ac.	2,15	2,81	Ac.
U-238	29,4	0,76	35,40	3,14	8,9	1,86	Ac.	9,25	4,25	Rej.
Ra-226	22,7	0,67	23,19	0,64	2,7	0,53	Ac.	4,02	4,85	Ac.

As estimativas para o ^{226}Ra , que estavam fora dos parâmetros estatísticos na calibração feita utilizando a amostra RG-U-1 no lugar da IAEA-385, apresentaram-se dentro dos parâmetros nesta nova calibração. As estimativas para o ^{238}U , apesar de também estarem dentro dos parâmetros de aceitação de acurácia, em boa parte por terem menor precisão (todos os valores foram rejeitados neste aspecto), apresentam tendência a valores mais altos que os valores de referência.

A precisão na determinação do ^{228}Ra também foi rejeitada segundo os parâmetros estatísticos escolhidos. Apesar disso, os desvios relativos nestas estimativas não passaram de 3,5 %, o que pode ser considerado razoável (os valores de P ficaram próximos dos valores máximos de P aceitos).

Ao averiguar-se algum possível problema com as estimativas do ^{238}U , observou-se que os valores para o ^{238}U calculados através do pico de 92 keV são sistematicamente maiores que os calculados através do 185 keV. Ao se considerar somente as estimativas através do 185 keV, os valores estimados para o ^{238}U se aproximam mais dos valores de referência, mas os erros associados à medida aumentam muito. Enquanto os desvios apresentados na Tabela 11 são menores que 10%, ao não se considerar o pico de 92 keV os desvios sobem para cerca de 15 %.

Apesar dos valores serem sistematicamente um maior que o outro, os testes quiquadrado executados com as estimativas feitas pelo 92 e 185 keV, são favoráveis para as amostras IAEA-326, 327 e 385. O mesmo teste não é favorável para as outras duas amostras, cada uma delas tendo um motivo diferente. A IAEA-375 possuía mais de 3000 Bq.kg^{-1} de ^{137}Cs na data da medida. Como o pico de retroespalhamento do gama de 661 keV do ^{137}Cs é justamente por volta da energia de 185 keV, a estimativa usando este pico fica prejudicada. Já na amostra IAEA-312, a estimativa através do pico de energia 93 keV é bem maior que a do 185 keV, podendo isso ser atribuído ao fato de esta amostra possuir 91 ppm de Th, que possui raio X K_{α} com este mesmo valor de energia. Além disso, a atividade de U também é maior que a encontrada nas outras amostras, podendo servir de fonte de excitação dos átomos de Th.

Concluindo, todos esses argumentos indicam que podemos usar a calibração para qual a validação consta na Tabela 11 com segurança, usando os valores estimados para o U com cautela, principalmente com amostras que possuam maior quantidade de Th que as amostras usadas para calibração (cerca de 10 ppm).

Amostras com atividades mais altas dos outros radionuclídeos

também merecem cautela, pois podem agir como fontes excitadoras dos átomos de Th.

A Tabela 12 mostra os resultados caso a atenuação do fundo pela amostra e a auto-atenuação não tivessem sido consideradas.

Tabela 12 - Validação da calibração sem considerar a atenuação do fundo pela amostra e a auto-atenuação. Valores de U (equação 32) menores que 2,58 são aceitos (Ac.), caso contrário, rejeitados (Rej.). Para aceitação de P (equação 33) seu valor deve ser menor que P Máx (metade do intervalo de confiança de 95% dividido pelo valor certificado, ambos reportados no papel de referência).

IAEA-327										
	Referência		Medida		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	Valor	desvio	(%)	U	acurácia	P(%)	PMáx	precisão
K-40	621	5,47	645,98	7,39	1,14	2,72	Rej.	1,44	1,45	Ac.
Th-228	38,2	0,61	41,36	0,60	1,45	3,70	Rej.	2,15	2,62	Ac.
Ra-228	38,7	0,55	43,04	1,18	2,73	3,34	Rej.	3,08	2,33	Rej.
Th-232	38,7	0,91	41,71	0,53	1,28	2,84	Rej.	2,68	3,88	Ac.
U-238	32,8	0,85	36,77	3,56	9,69	1,08	Ac.	10,0	4,27	Rej.
Ra-226	34,1	0,85	36,19	0,90	2,50	1,68	Ac.	3,53	4,11	Ac.
IAEA-312										
	Referência		medido		desvio	Testes Estatísticos				
		desvio	Valor	desvio	(%)	U	acurácia	P(%)	PMáx	precisão
Th-232	371,08	24,93	397,70	2,36	0,59	1,06	Ac.	6,74	11,05	Ac.
U-238	203,775	6,38	200,57	12,17	6,07	0,23	Ac.	6,83	5,15	Rej.
Ra-226	269	11,25	305,75	6,36	2,08	2,84	Rej.	4,67	6,88	Ac.
IAEA-326										
	Referência		medido		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	Valor	desvio	(%)	U	acurácia	P(%)	PMáx	precisão
K-40	580	5,47	598,86	6,66	1,11	2,19	Ac.	1,46	1,55	Ac.
Th-228	39,1	0,55	39,62	0,56	1,40	0,67	Ac.	1,98	2,30	Ac.
Ra-228	40,1	0,49	44,05	1,08	2,45	3,34	Rej.	2,73	2,00	Rej.
Th-232	39,4	1,09	40,55	0,49	1,22	0,96	Ac.	3,03	4,57	Ac.
U-238	29,4	0,79	34,02	3,28	9,63	1,37	Ac.	9,99	4,42	Rej.
Ra-226	32,6	0,97	34,97	0,86	2,45	1,83	Ac.	3,86	4,91	Ac.
IAEA-385										
	Referência		medido		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	Valor	desvio	(%)	U	acurácia	P(%)	PMáx	precisão
K-40	611	6,69	644,01	7,17	1,11	3,37	Rej.	1,56	1,80	Ac.
Th-228	33,8	0,58	36,84	0,55	1,48	3,83	Rej.	2,26	2,81	Ac.
Ra-228	33,8	0,58	35,56	1,00	2,82	1,52	Ac.	3,30	2,81	Rej.
Th-232	33,8	0,58	36,55	0,48	1,31	3,66	Rej.	2,15	2,81	Ac.
U-238	29,4	0,76	34,87	3,31	9,50	1,61	Ac.	9,85	4,25	Rej.
Ra-226	22,7	0,67	24,63	0,68	2,77	2,02	Ac.	4,04	4,85	Ac.
IAEA-375										
	Referência		medido		desvio	Testes Estatísticos				
	valor	desvio	valor	desvio	(%)	U	acurácia	P	PMáx	precisão
K-40	424	4,56	422,24	4,80	1,14	0,27	Ac.	1,57	1,77	Ac.
Th-228	21,1	0,49	20,95	0,56	2,69	0,20	Ac.	3,54	3,79	Ac.
Ra-228	21,1	0,49	21,68	0,73	3,38	0,66	Ac.	4,09	3,79	Rej.
Th-232	21,1	0,49	21,22	0,45	2,10	0,19	Ac.	3,12	3,79	Ac.
U-238	23,0	1,46	33,08	4,97	15,02	1,95	Ac.	16,30	10,43	Rej.
Ra-226	20	1,22	18,06	0,77	4,26	1,35	Ac.	7,43	10,00	Ac.

A Tabela 12 mostra que, ao se desconsiderar as correções de atenuação do fundo e de auto-atenuação, 9 dos 27 resultados não foram aceitos quanto à acurácia. Isto indica a necessidade das correções quando das análises das amostras.

O estudo apresentado sobre auto-atenuação foi todo executado considerando-se a amostra IAEA-385 como a de calibração. A readequação neste caso é simples, bastando mudar a densidade da amostra de calibração na equação do fator de correção para auto-atenuação. Assim, optou-se por usar uma densidade mais próxima das densidades da maior parte das amostras a serem analisadas, com o valor de $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$.

5.5.1 Reprodutibilidade

Um estudo da capacidade do sistema reproduzir uma mesma medida foi realizado por Ferreira (2008), que mostra que o sistema, funcionando nas mesmas condições das medidas deste trabalho, reproduz com confiabilidade maior que 95% as medidas de amostras de diferentes concentrações.

Um fato que corrobora com a boa reprodutibilidade do sistema é que a medida da amostra IAEA-385 apresentada na Tabela 11 e na Tabela 12 foi realizada a cerca de um ano antes da calibração, na qual a amostra foi medida novamente por um período de 4 dias. O resultado satisfatório mostra que a eficiência do detector não mudou neste período, e que o sistema de medida está reproduzindo bem os resultados.

5.6 ATIVIDADES POR FORMAÇÃO

Nesta seção os resultados são apresentados e discutidos separadamente para cada formação.

5.6.1 Granito Cunhaporanga

Duas amostras do granito Cunhaporanga foram coletadas, uma bem próximo de um dique basáltico que corta o granito (Figura 19), e outra cerca de 350 m de distância deste ponto. A Tabela 13 mostra resultados encontrados.

Tabela 13 - Radioatividade de amostras do granito Cunhaporanga

Amostras	^{40}K (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	^{232}Th (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
PG12	1168,6	8,5	93,68	0,71	49,3	1,1	granito
PG14	1384,2	9,9	172,7	1,1	88,8	1,9	granito

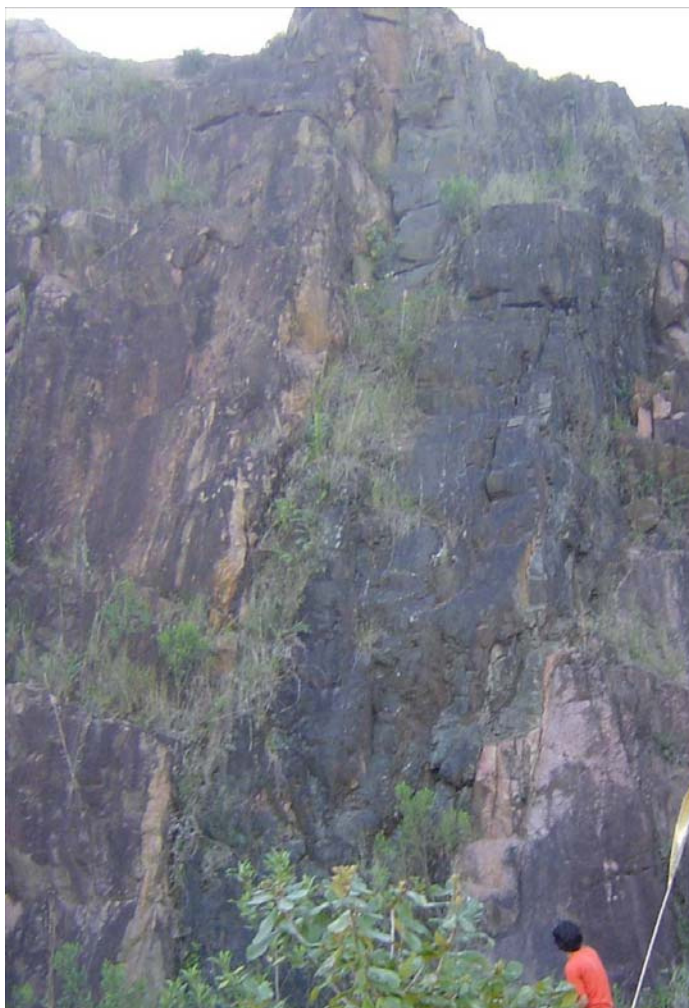


Figura 19 - Foto tomada em um dos pontos de amostragem (amostra PG12) do granito Cunhaporanga. A foto mostra a intrusão de um dique basáltico (amostra PG13) no granito.

Os valores de atividade encontrados para as duas amostras são coerentes com valores de outros granitos brasileiros apresentados por Anjos (2005).

Os valores encontrados para cada amostra são bem distintos, sugerindo que possivelmente foram coletadas em duas diferentes fácies graníticas. Além dos diferentes valores de atividade, outro fato que torna razoável essa possibilidade é que os valores da razão eTh/K também são distintos, indicando prováveis diferenciações composicionais entre as duas amostras. As razões eTh/K encontradas para as amostras PG12 e PG14 são respectivamente $6,18 \pm 0,06$ e $9,62 \pm 0,09$.

Como o U e o Th são elementos traço fortemente incompatíveis, a igualdade das razões eTh/eU para as duas amostras ($5,78 \pm 0,13$ e $5,92 \pm 0,13$) faz sentido no contexto da diferenciação magmática. Rochas magmáticas provenientes

do mesmo líquido magmático devem ter razões eTh/eU semelhantes, como é o caso analisado aqui.

As amostras não apresentaram desequilíbrio na série do ^{232}Th .

A amostra PG12 apresentou razão $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ significativamente maior que um ($1,23 \pm 0,09$), possivelmente por lixiviação preferencial do ^{234}U , ou mesmo do ^{226}Ra , no estágio inicial do processo de intemperismo.

5.6.2 Grupo Castro

O ponto amostrado é uma pedreira inativa que extraía brita para ser usada na construção civil. Além de três amostras de riolito, uma amostra de milonito foi coletada. Esta última trata-se de um material folheado de cor verde, bastante filitizado. Sua origem é metamórfica e está presente como o preenchimento de uma fratura. A Figura 20 mostra algumas fotos ilustrativas destas amostras. A Tabela 14 mostra as atividades encontradas.

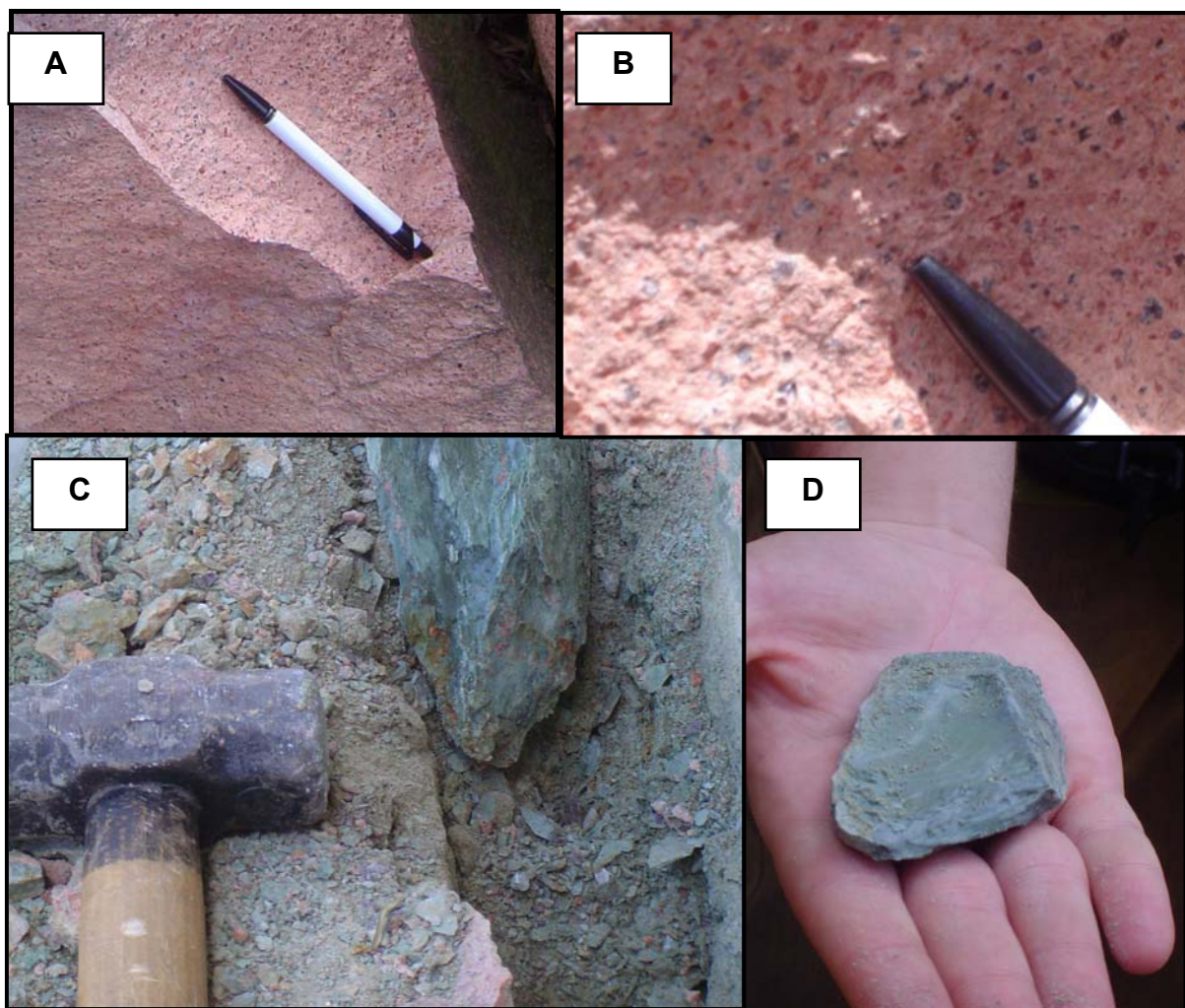


Figura 20 - A e B: riolito do Grupo Castro. C e D: milonito de riolito.

Tabela 14 - Radioatividade de amostras do Grupo Castro

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
PG17	2443	15	118,17	0,90	423,87	8,70	Milonito de riolito
PG16	1905	12	59,13	0,58	43,97	1,00	Riolito próximo à zona milonitizada
PG18	1838	12	56,56	0,57	30,99	0,76	Riolito distante da zona milonitizada
R1	1871	12	55,21	0,58	33,51	0,82	Riolito

A não ser pelo milonito, as amostras apresentam valores bastante similares para todos os radionuclídeos. Apesar da variação não ser tão expressiva, pode-se observar um pequeno aumento nas atividades com a proximidade da zona

milonitizada. Os valores altos de potássio são justificados pela presença de feldspato potássico como mineral formador desta rocha.

Não somente os valores das atividades se alteram na zona milonitizada, as razões eTh/K nas três amostras de riolito ficam entre $2,27 \pm 0,03$ e $2,39 \pm 0,03$, enquanto que para a amostra de milonito a razão é igual a $3,73 \pm 0,04$. As razões eTh/eU também se mostram diferentes, ficam entre $4,09 \pm 0,10$ e $5,55 \pm 0,15$ para os riolitos, enquanto para o milonito o valor é de $0,85 \pm 0,02$. Este último resultado aponta para um ambiente que está provavelmente fixando U, seja através da redução e precipitação do U (a cor verde aponta para um ambiente possivelmente redutor), seja por processo de adsorção (o material apresenta-se bastante argilizado).

A análise do desequilíbrio aponta a série do ^{232}Th em equilíbrio secular em todas as amostras.

As amostras que apresentaram desequilíbrio na série do ^{238}U foram as amostras de milonito PG17 ($^{238}U/^{226}Ra$ igual a $0,88 \pm 0,04$) e de riolito PG 18 ($^{228}U/^{226}Ra$ igual a $1,28 \pm 0,11$). Apesar da amostra PG18 não ter indícios claros de intemperismo, a lixiviação do ^{234}U ou do ^{226}Ra é a causa mais provável do desequilíbrio encontrado. Estes resultados são coerentes entre si, pois o excesso de ^{226}Ra na zona milonitizada deve ter origem na lixiviação provocada pelo intemperismo do riolito, que parece mobilizar mais prontamente o ^{226}Ra ou o ^{234}U que o ^{238}U .

5.6.3 Formação Furnas

Quatro amostras foram coletadas da Formação Furnas, uma amostra de uma camada delgada de material argiloso, e três amostras de arenitos esbranquiçados, de granulação grossa, com baixo grau de seleção granulométrica. A Figura 21 traz uma ilustração do arenito e a Tabela 15 os resultados encontrados para as amostras desta formação.

Tabela 15 - Radioatividade de amostras da Formação Furnas.

Amostras	K-40 (Bq.kg-1)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg-1)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg-1)	desv.pad.	Descrição
PG8	131,03	2,88	25,38	0,33	7,71	0,30	Arenito com baixo grau de seleção granulométrica
PG10	100,53	2,56	30,45	0,35	8,74	0,30	Arenito com baixo grau de seleção granulométrica
PG11	1463,50	10,09	166,54	1,15	81,01	1,74	Faixa de argila
PG19	173,46	3,37	36,04	0,40	15,86	0,44	Arenito com baixo grau de seleção granulométrica

**Figura 21** - Arenito da Formação Furnas.

As razões eTh/eU iguais a $10,01 \pm 0,41$; $10,60 \pm 0,38$; $6,25 \pm 0,14$ e $6,91 \pm 0,21$, respectivamente para as amostras PG8, PG10, PG11 e PG19, sugerem um ambiente deposicional possivelmente oxidante, corroborando com a hipótese de deposição em águas rasas.

Os valores relativamente mais altos para a razão eTh/K apontam para a matriz caulínica do arenito. Os valores encontrados são $14,93 \pm 0,38$; $23,35 \pm 0,65$ e $16,02 \pm 0,36$, para as amostras PG8, PG10 e PG19, respectivamente. Para a amostra de argila, PG 11, com razão Th/K igual a $8,77 \pm 0,09$, é

possivelmente indicada uma composição enriquecida de montmorillonita (SCHLUMBERGER, 2005). Apesar disso, os altos teores de eTh e K encontrados nesta amostra (4,7 % e 41 ppm respectivamente) indicam uma provável presença de outros minerais que não somente os de argila.

A análise do desequilíbrio aponta a série do ^{232}Th em equilíbrio secular em todas as amostras.

Excetuando-se a amostra de argila, todas as outras apresentaram desequilíbrio na série do ^{238}U . As razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ encontradas para as amostras PG 8, PG10 e PG19 são respectivamente 2,37; 2,13; 1,64.

5.6.4 Formação Ponta Grossa

A Formação Ponta Grossa foi amostrada em um ponto nas proximidades da cidade Ponta Grossa, em um corte transversal feito na formação para a passagem de uma estrada de ferro. O afloramento mostra folhelhos sílticos cinza escuro com conteúdo fossilífero. A laminação observada é plano-paralela. A Figura 22 mostra uma ilustração do ponto amostrado e a Tabela 16 os resultados encontrados para esta amostra.



Figura 22 - Foto do siltito amostrado da Formação Ponta Grossa

Tabela 16 - Radioatividade da amostra da Formação Ponta Grossa.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
PG15	886,3	7,6	82,53	0,69	43,8	1,0	Folhelhos silticos

O valor da razão eTh/eU é igual a 5,73, não corroborando totalmente com a hipótese de deposição em águas mais calmas e profundas evidenciada pelo conteúdo fossilífero e pelos folhelhos escuros laminados. A evidência para este tipo de ambiente de deposição, que seria mais redutor, seria a razão eTh/eU menor que 2.

A razão eTh/K igual a 7,18 não corrobora com a afirmação de que seu conteúdo é micáceo. A razão aponta para maiores concentrações de montmorillonita e argilas de camada misturada (SCHLUMBERGER, 2005).

As razões $^{228}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ indicam que tanto a série do ^{232}Th quanto a do ^{238}U apresentam-se em equilíbrio.

5.6.5 Grupo Itararé

O Grupo Itararé foi amostrado somente em um afloramento, onde três amostras foram coletadas: siltito amarelo; seixos arredondados, que se apresentam encravados no siltito amarelo; e siltito cinza. A Figura 23 mostra uma foto do siltito amarelo com os seixos encravados e a Tabela 17 apresenta os resultados das análises.

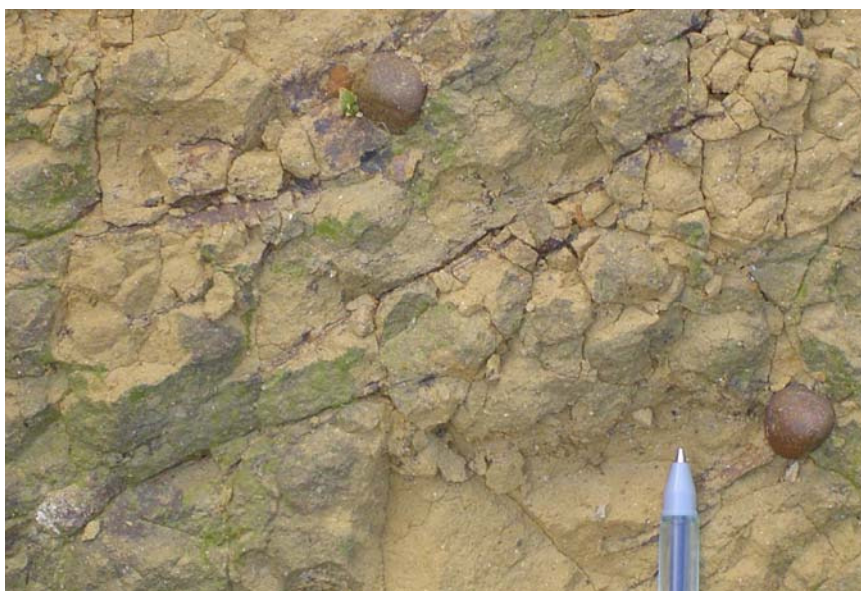


Figura 23 - Siltito do Grupo Itararé

Tabela 17 - Radioatividade de amostras da Formação Rio do Sul do Grupo Itararé.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
PG6	554,99	5,31	29,69	0,35	19,65	0,50	Siltito amarelo
PG7	810,54	6,50	23,18	0,31	15,08	0,42	Seixos encravados
PG9	640,43	5,67	32,32	0,37	20,56	0,52	Siltito cinza

As razões eTh/K sugerem a presença de argila de camada misturada nos siltitos ($3,89 \pm 0,06$ e $4,12 \pm 0,06$) e de illita nos seixos ($2,21 \pm 0,03$).

As razões eTh/eU iguais a $4,60 \pm 0,13$; $4,68 \pm 0,14$ e $4,78 \pm 0,13$, para as amostras PG6, PG7 e PG8, indicam um ambiente deposicional provavelmente neutro em termos do potencial de oxidação.

A série do ^{232}Th está em equilíbrio nas três amostras.

A série do ^{238}U está em desequilíbrio nas três amostras. Os valores das razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ encontrados são $1,58 \pm 0,13$; $1,73 \pm 0,17$ e $1,37 \pm 0,13$, respectivamente para as amostras PG6, PG7 e PG8.

5.6.6 Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito foi amostrada em uma mina explorada pela Companhia Carbonífera do Cambuí localizada no município de Figueiras. As amostras foram coletadas ao longo de um perfil, do teto à base de um dos níveis da mina. São amostras de siltito e carvão. A Figura 24, mostra a parede de onde, ao todo, foram coletadas 16 amostras. A Figura 25, a Figura 26 e a Figura 27 mostram as concentrações de atividade medidas.

Além das amostras citadas, mais duas amostras foram coletadas: uma amostra de carvão já beneficiado, pronto para a queima; e uma amostra de cinza, resíduo da queima usada para geração de energia elétrica pela companhia.



Figura 24 - Foto da parede da mina de carvão da Companhia Carbonífera do Cambuí de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Rio Bonito.

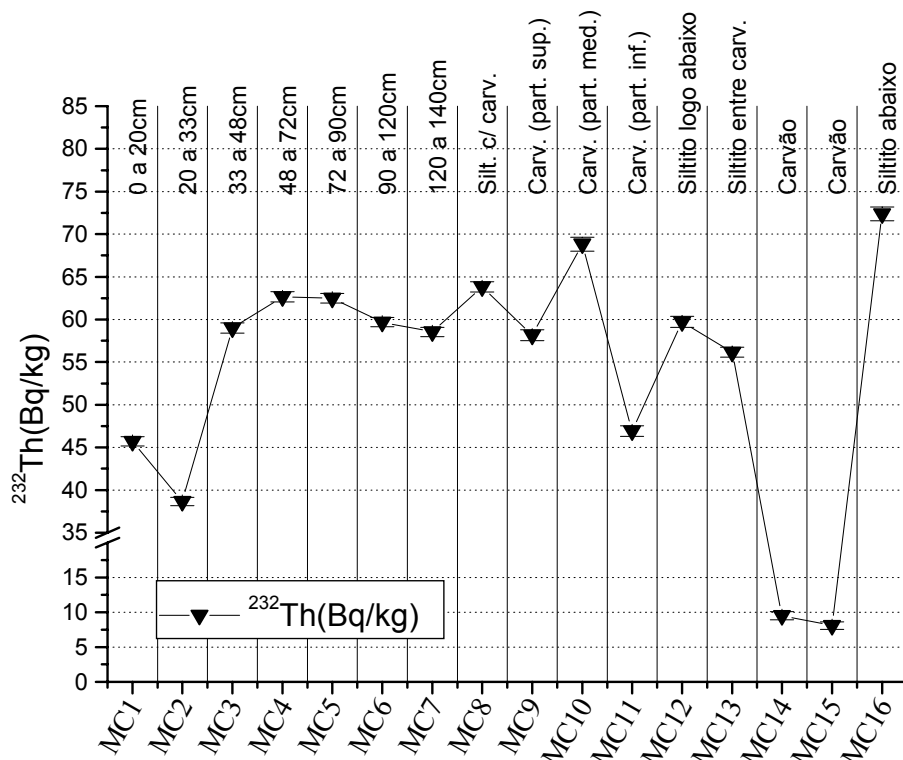


Figura 25 - Concentrações de atividade do ^{232}Th para o perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.

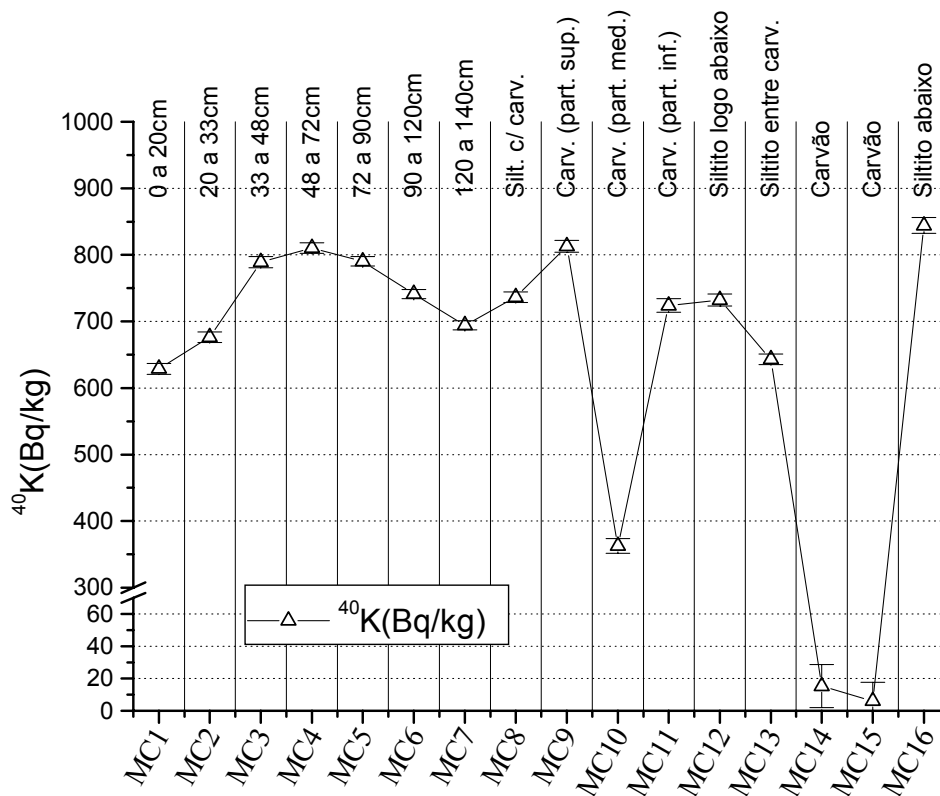


Figura 26 - Concentrações de atividade do ^{40}K para o perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.

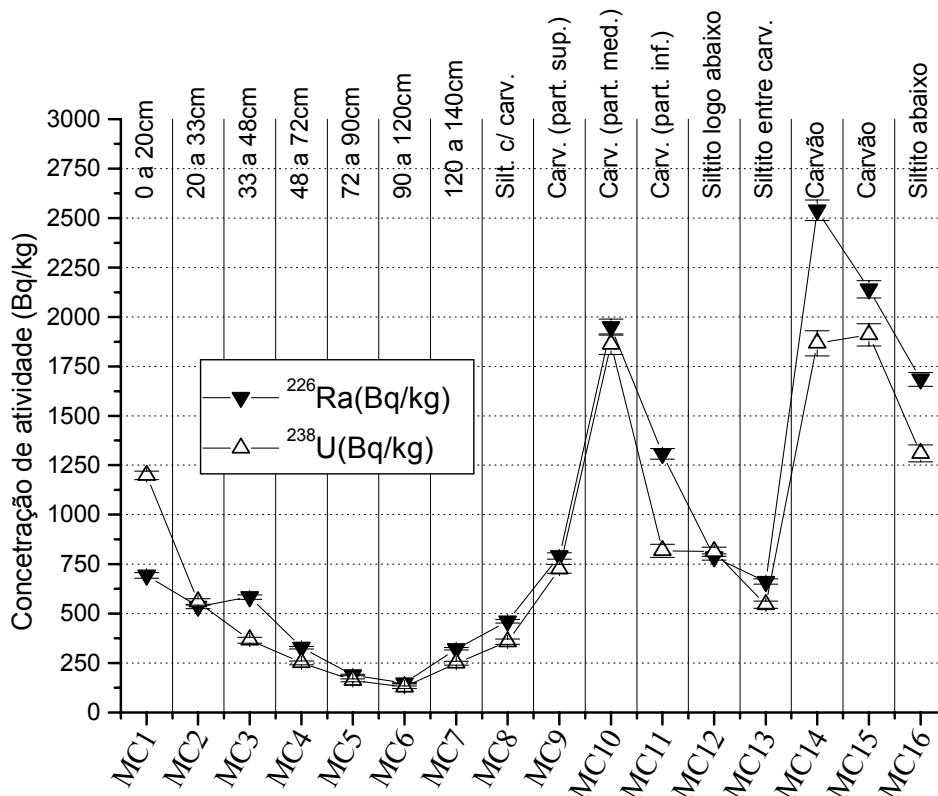


Figura 27 - Concentrações de atividade do ^{238}U e do ^{226}Ra no perfil estudado da Formação Rio Bonito. As distâncias têm como referência o topo da parede. As amostras de MC1 a MC7 são siltitos.

As concentrações de atividade variam relativamente pouco de um nível de siltito para outro. As maiores variações acontecem nos níveis de carvão, onde a tendência foi de diminuição de ^{232}Th e ^{40}K , e de aumento de ^{238}U e ^{226}Ra . Isso está de acordo com o fato do carvão ter menor conteúdo de minerais silicáticos e apresentar menor potencial de oxidação.

A Figura 28 mostra a relação entre ^{232}Th e ^{40}K para todas as amostras, assim como o perfil das razões eTh/K.

Excluindo-se os níveis mais puros de carvão, as razões eTh/K variaram entre $4,41 \pm 0,08$ a $6,73 \pm 0,11$, indicando a possível presença majoritária de argilas de camada misturada. No gráfico de ^{40}K em função do ^{232}Th , os três pontos mais distantes da nuvem de pontos dizem respeito às amostras de carvão MC10, MC14 e MC15, que são as amostras de carvão mais puro, sem muitos detritos silicáticos. Apesar de visualmente as amostras de siltito e carvão com maior conteúdo de silicático mostrarem uma tendência de aumento de ^{40}K em função do aumento de ^{232}Th , a correlação não é significativa ($R=0,67$; $p=0,012$).

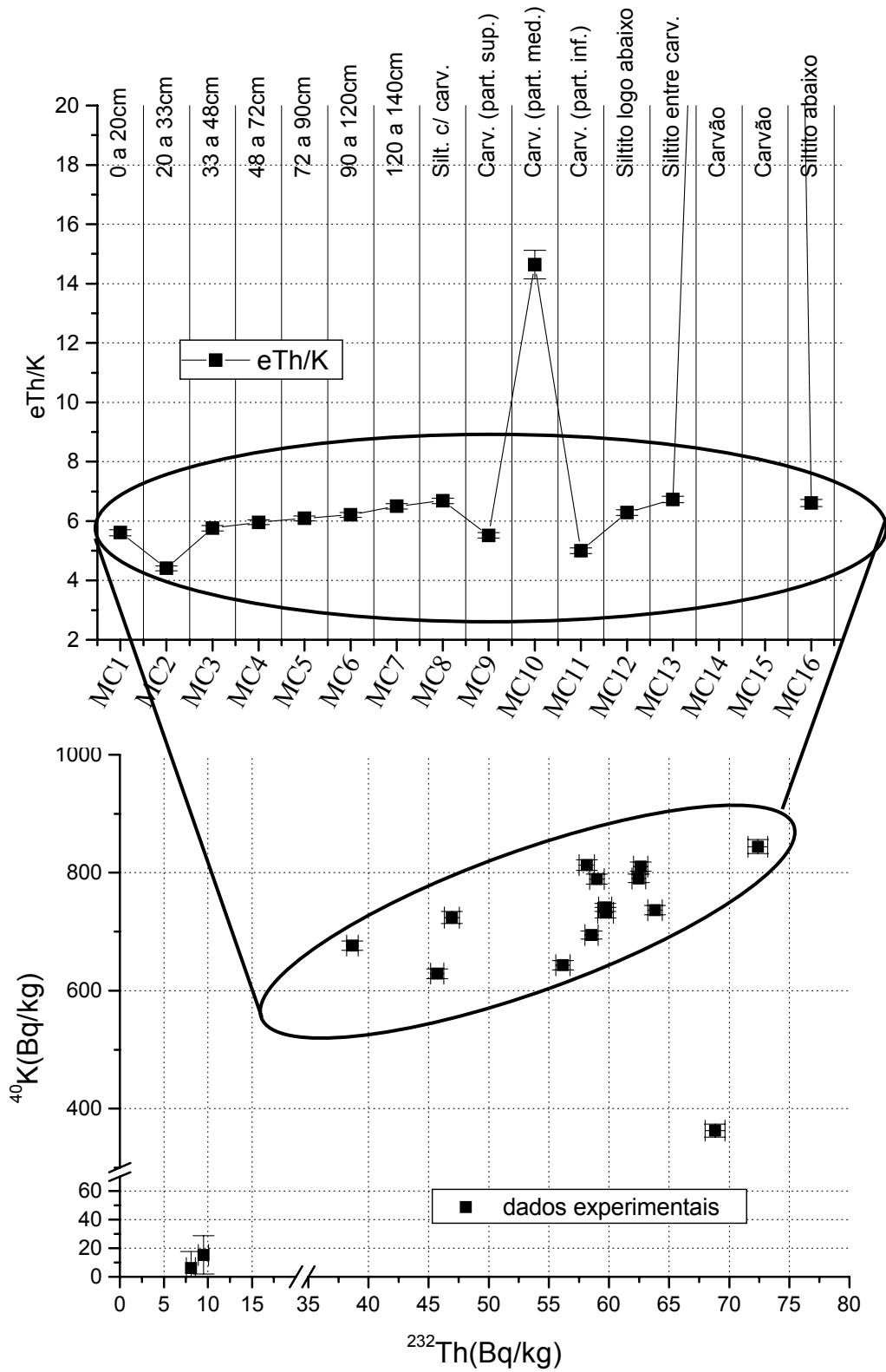


Figura 28 - Relação entre as concentrações de atividade do ^{40}K e do ^{232}Th para as amostras da Formação Rio Bonito.

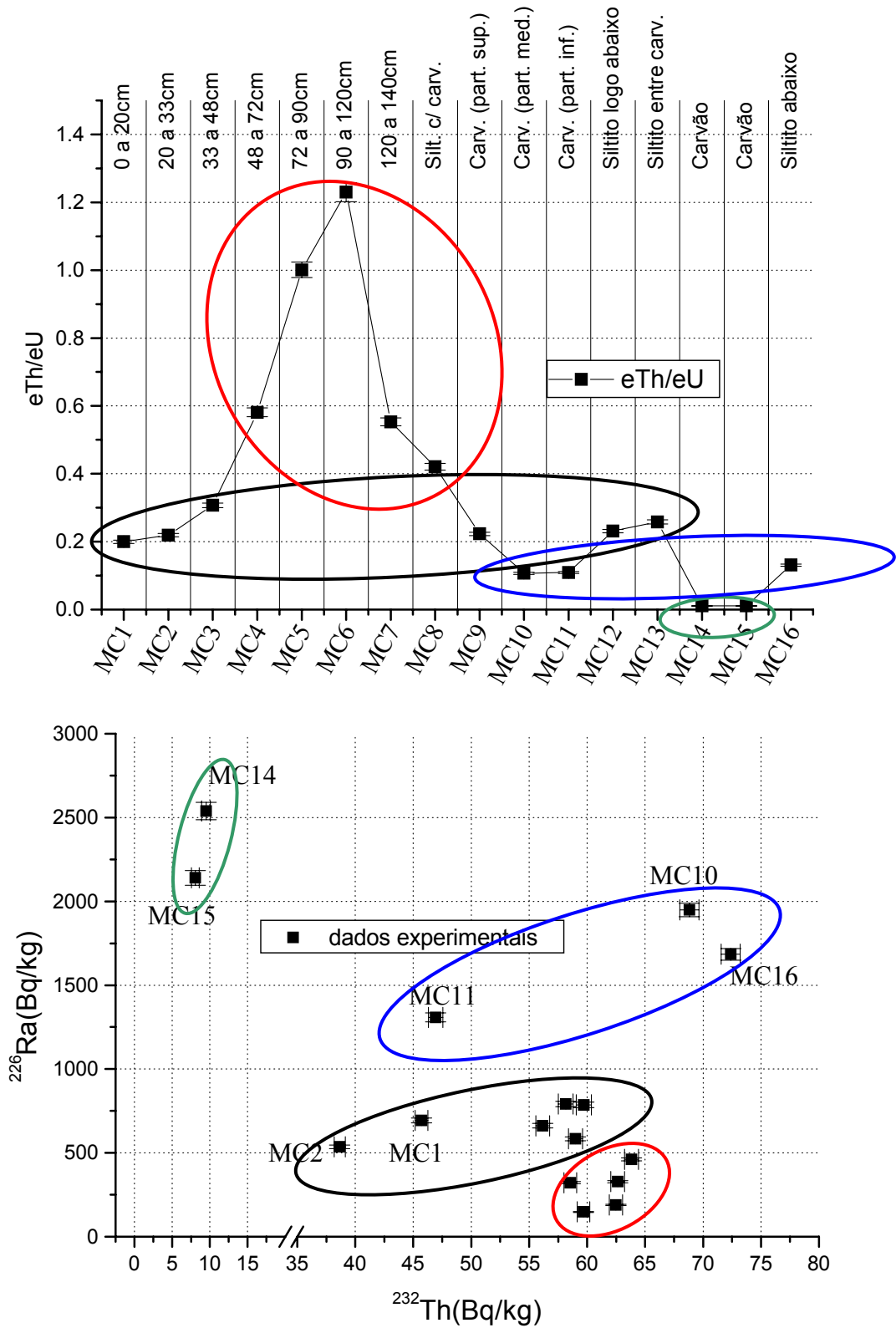


Figura 29 - Relação entre as concentrações de atividade do ^{226}Ra e do ^{232}Th para as amostras da Formação Rio Bonito.

A Figura 29 mostra a relação entre ^{226}Ra e ^{232}Th para todas as amostras, assim como o perfil das razões eTh/eU. Os círculos indicam grupos de amostras que apresentaram razões eTh/eU semelhantes.

As razões eTh/eU variaram entre valores menores que $1,23 \pm 0,03$, indicando um ambiente possivelmente redutor na deposição destes sedimentos. Os menores valores desta razão foram obtidos pelas amostras de carvão MC14 e MC15, $0,011 \pm 0,001$ nas duas amostras. É interessante observar na Figura 29 um aumento na razão eTh/eU, seguido de uma diminuição, entre as amostras MC4 e MC8, indicando a possibilidade de um aumento no potencial de oxidação quando da deposição dessas camadas de siltitos que precedem a camada de carvão.

A série do ^{232}Th mostrou-se em desequilíbrio em 10 das 16 amostras analisadas. As razões $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ variaram entre $0,83 \pm 0,03$ e $0,94 \pm 0,02$.

A série do ^{238}U mostrou-se em desequilíbrio em 13 das 16 amostras analisadas. Excluindo-se a amostra MC1, cuja razão $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ foi igual a $1,73 \pm 0,05$, a mesma razão para as outras 12 amostras variaram de $0,62 \pm 0,03$ a $0,92 \pm 0,03$.

5.6.7 Formação Palermo (Grupo Guatá)

Dois locais foram visitados para a amostragem desta formação, ambos são pontos de retirada de argila para uso na confecção de tijolos e telhas pela indústria cerâmica local. Em um dos locais, foram encontradas diferenças de coloração das argilas ao longo de um perfil de cerca de 2 m (Figura 30). Uma amostra de cada coloração mais distinta foi coletada. No outro ponto visitado foram coletadas 4 amostras (Figura 31), também de colorações distintas.

Os resultados das análises estão mostrados na Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

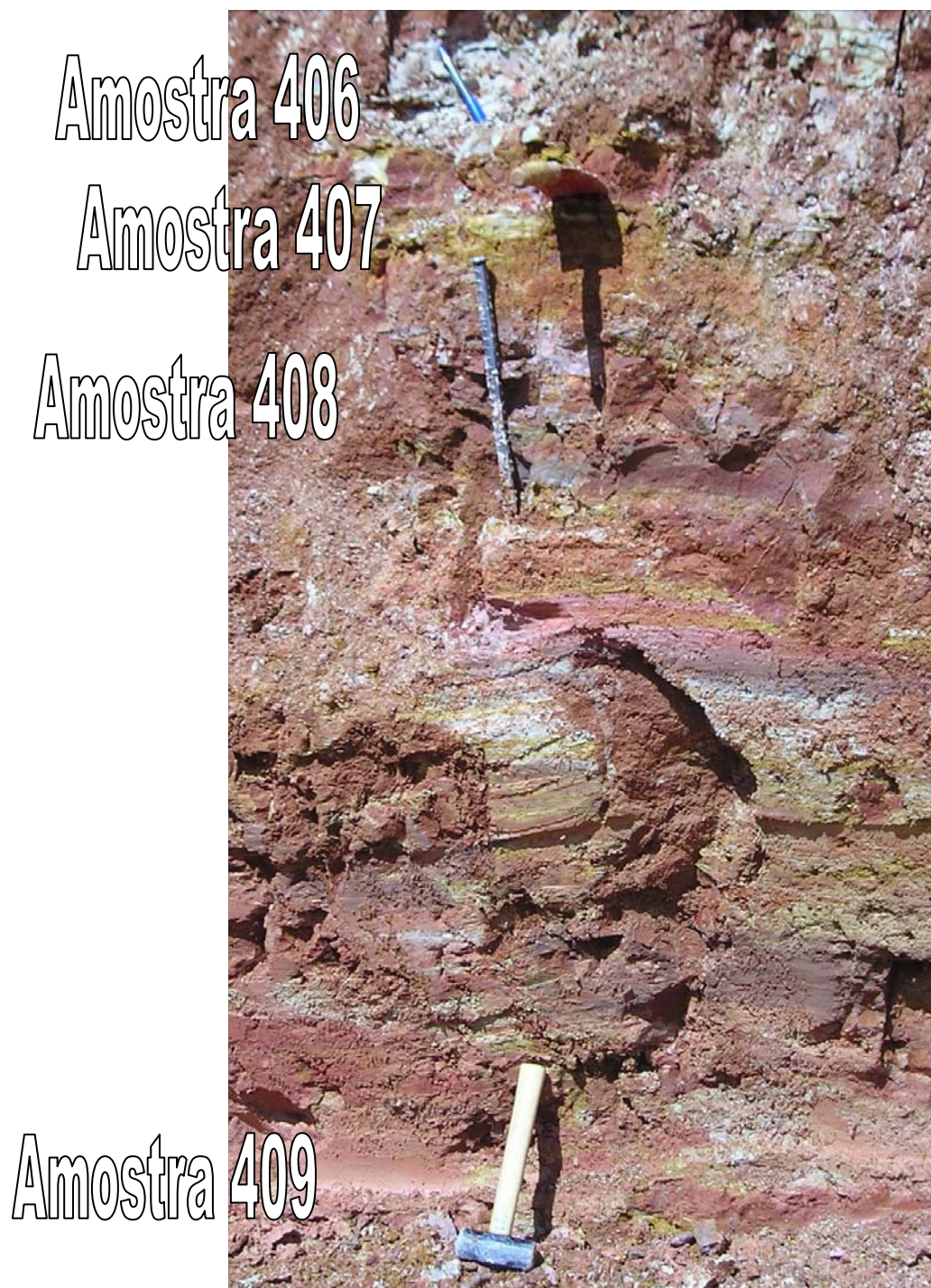


Figura 30 - Foto da parede na lavra de argila de onde foi amostrado um perfil referente à Formação Palermo. A posição de cada instrumento mostra um ponto onde foi amostrado.

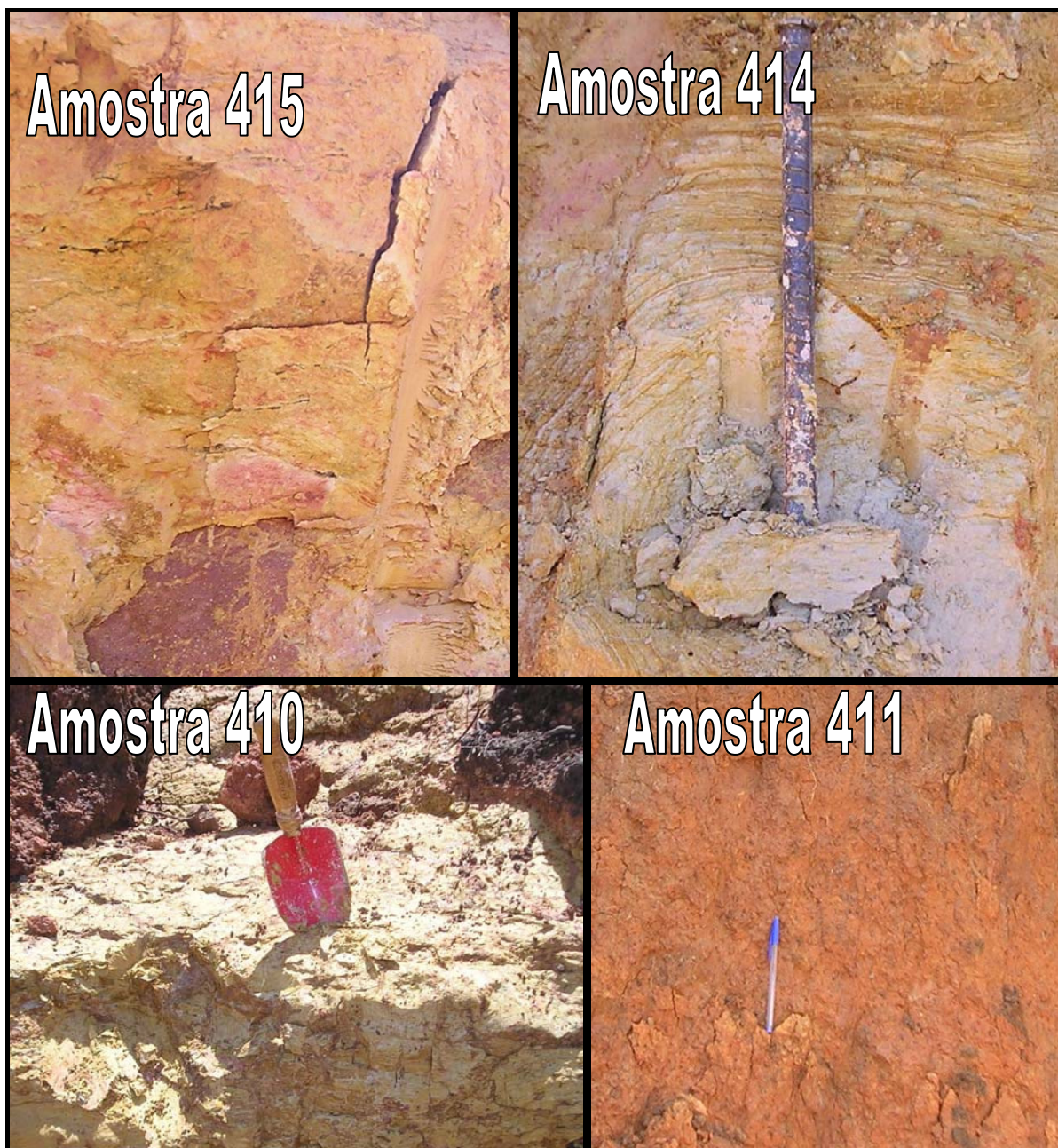


Figura 31 - Fotos de quatro amostras referentes à Formação Palermo.

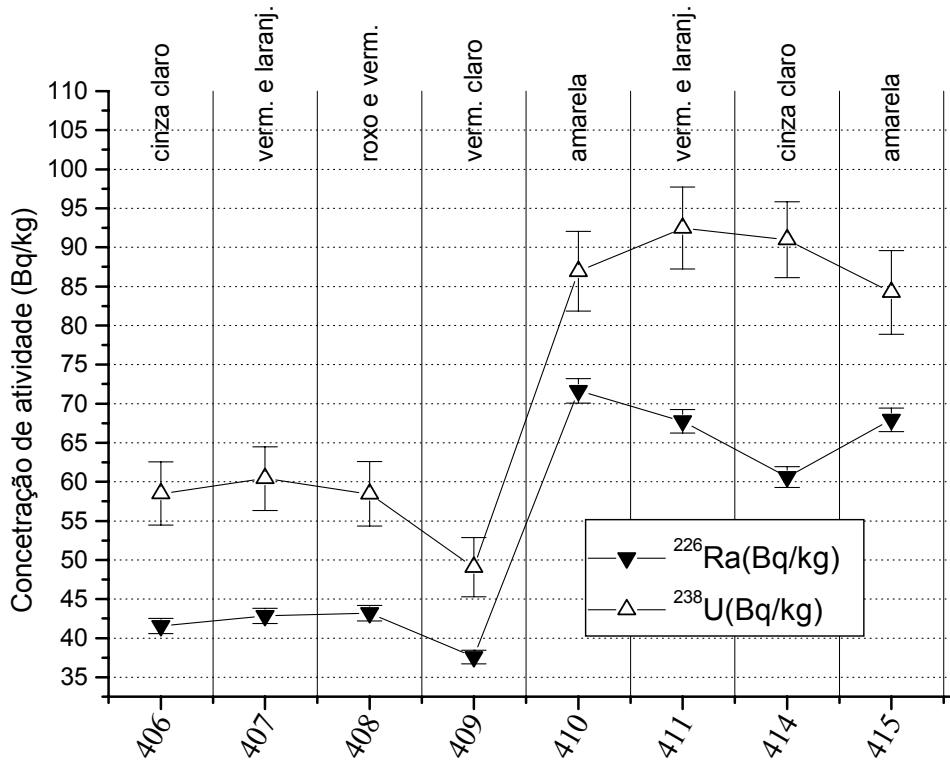


Figura 32 - Concentrações de atividade do ^{238}U e ^{226}Ra nos afloramentos estudados da Formação Palermo.

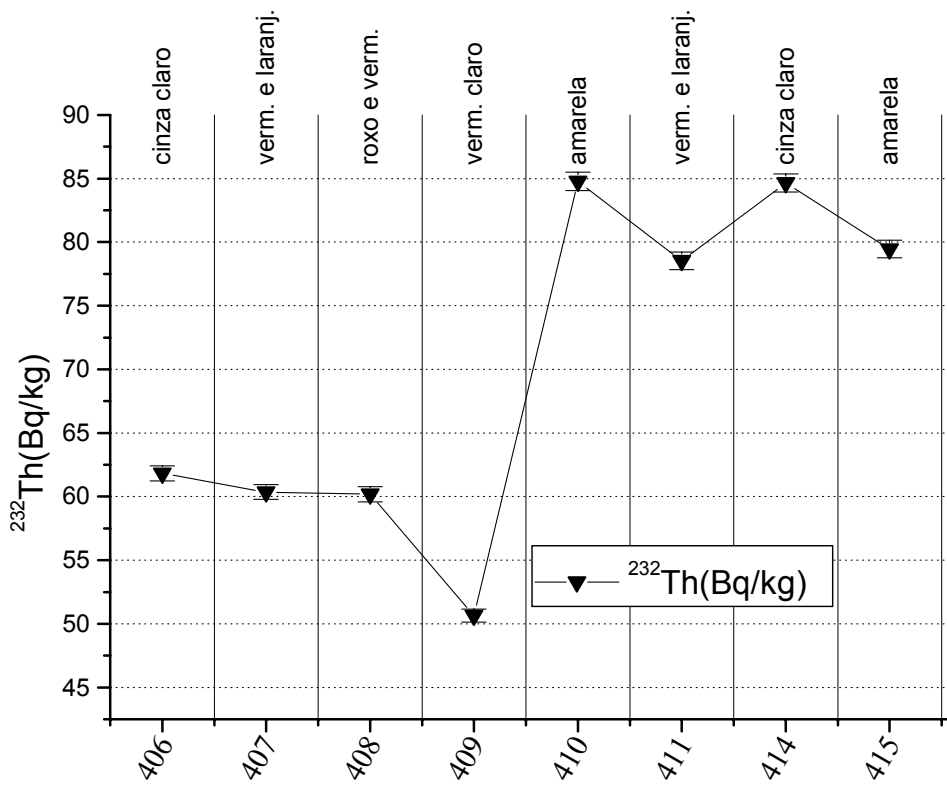


Figura 33 - Concentrações de atividade do ^{232}Th nos afloramentos estudados da Formação Palermo.

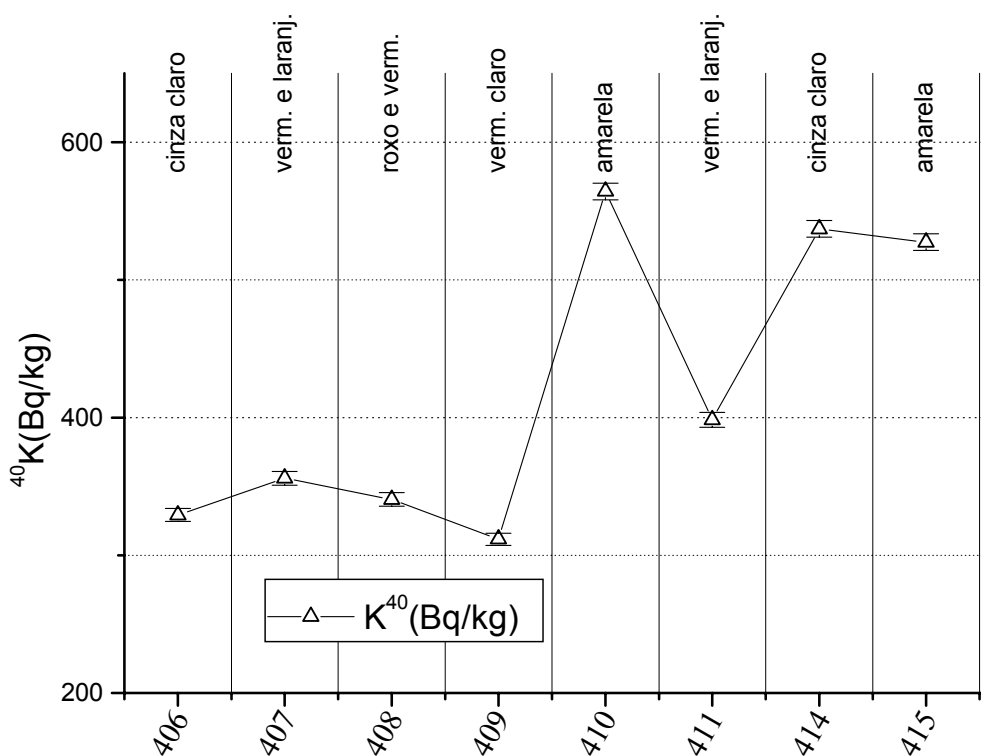


Figura 34 - Concentrações de atividade do ^{40}K nos afloramentos estudados da Formação Palermo.

Excetuando-se a concentração de ^{40}K da amostra 411 e a concentração de ^{232}Th da amostra 409, os valores se distinguem de acordo com o local amostrado. As diferenças de cores não implicam em diferenças na radioatividade. As amostras 406, 407, 408 e 409 (coletadas em um dos locais) apresentaram menores concentrações de todos os radionuclídeos quando comparadas com as amostras 410, 411, 414 e 415 (amostradas no outro local). A distância entre os locais de amostragem é cerca de 2,4 km.

Conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 35 e Figura 36, as concentrações medidas se correlacionam relativamente bem entre os diferentes locais de coleta de amostras.

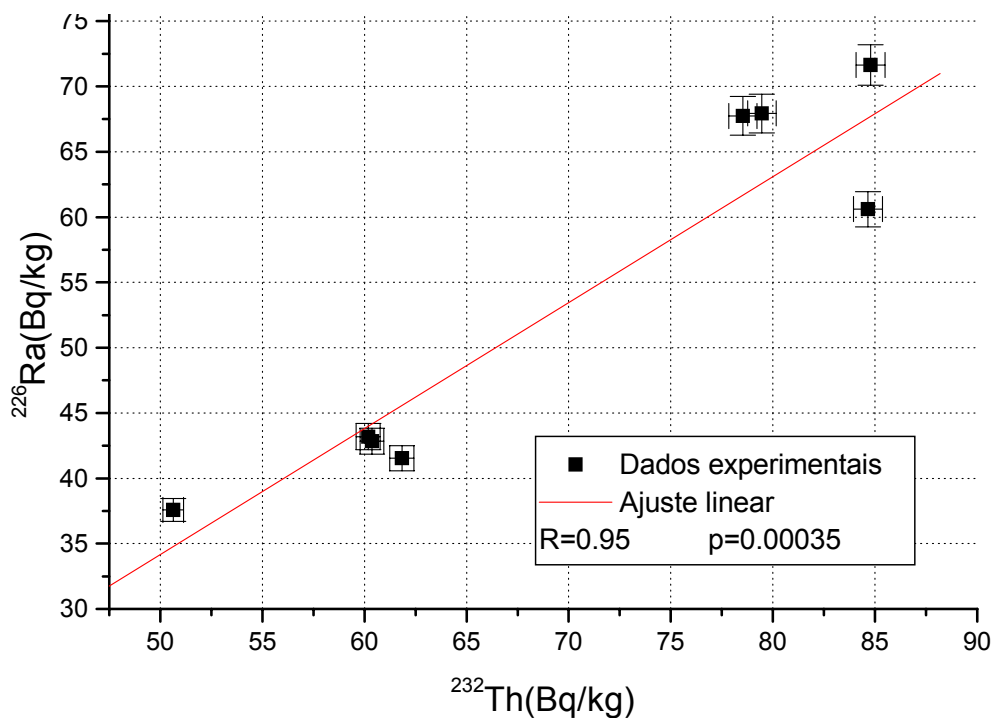


Figura 35 - Gráfico de correlação entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{226}Ra para as amostras da Formação Palermo.

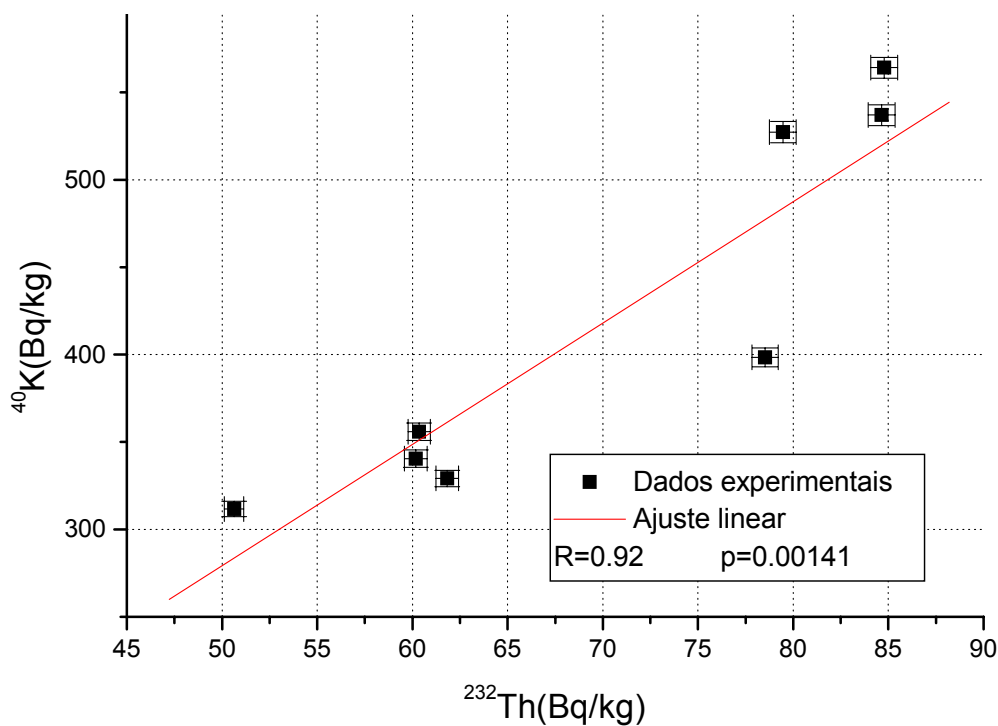


Figura 36 - Gráfico de correlação entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{40}K para as amostras da Formação Palermo.

As razões eTh/K, variando entre $11,59 \pm 0,16$ e $15,20 \pm 0,25$, sugerem a caulinita como possível mineral de argila majoritário (SCHLUMBERGER, 2005).

As razões eTh/eU variaram de $3,53 \pm 0,08$ a $4,53 \pm 0,11$. Esses valores dão indicações de um ambiente de deposição relativamente neutro com respeito ao potencial de oxidação.

As séries do ^{232}Th e do ^{238}U mostram-se em desequilíbrio em todas as amostras analisadas. As razões $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ variaram de $0,89 \pm 0,02$ a $0,95 \pm 0,02$. As razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ variaram de $1,21 \pm 0,08$ a $1,50 \pm 0,09$.

5.6.8 Formação Irati (Grupo Passa Dois)

A formação Irati foi amostrada em um afloramento exposto por uma mina de calcário abandonada localizada à cerca de 25 km da cidade de Sapopema, próximo ao cemitério do vilarejo Vida Nova.

O perfil sedimentar exposto tem cerca de 8 metros e é constituído basicamente da alternância de camadas decimétricas de folhelhos betuminosos, calcários e ritmitos (lâminas milimétricas de calcário e folhelho betuminoso). A Figura 37 e a Figura 38 mostram o perfil amostrado.

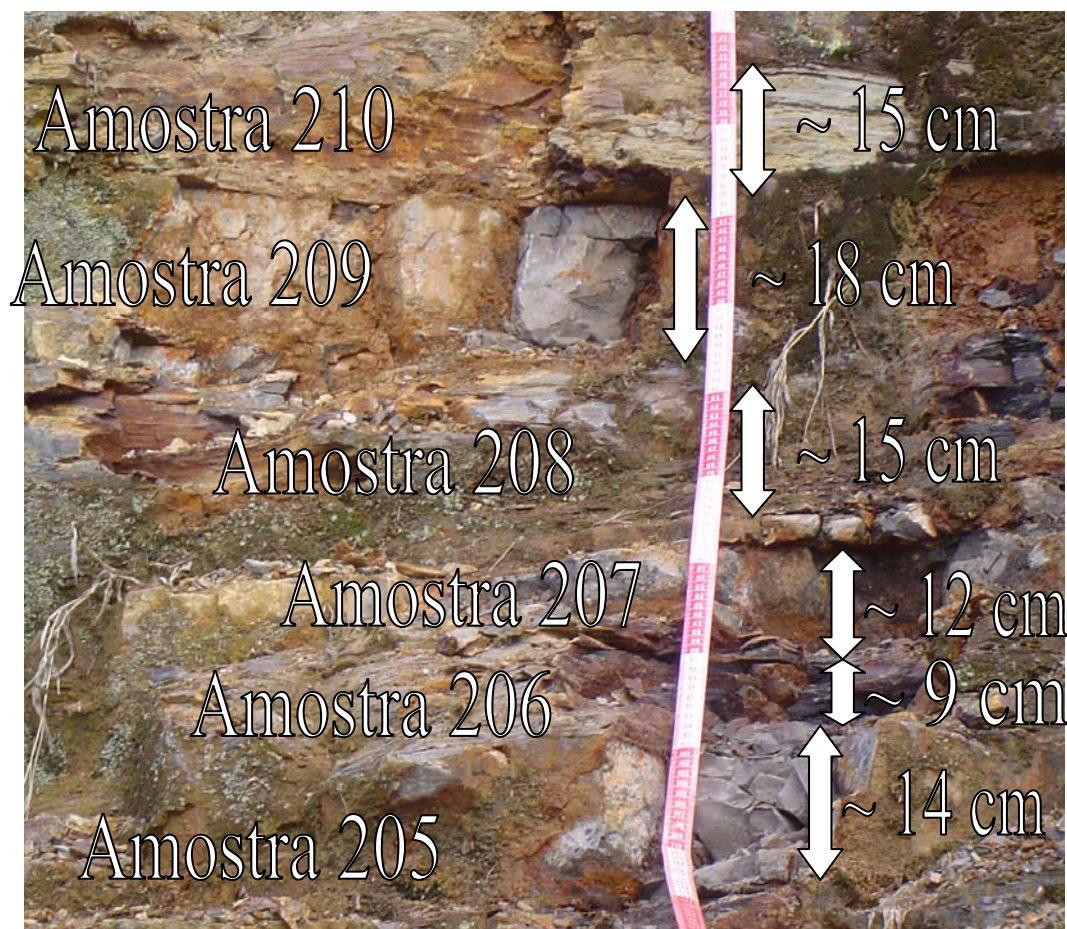


Figura 37 - Foto da parede da mina de calcário de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Irati. A camada da qual a amostra 204 faz parte está cerca de 50 cm abaixo da 205.

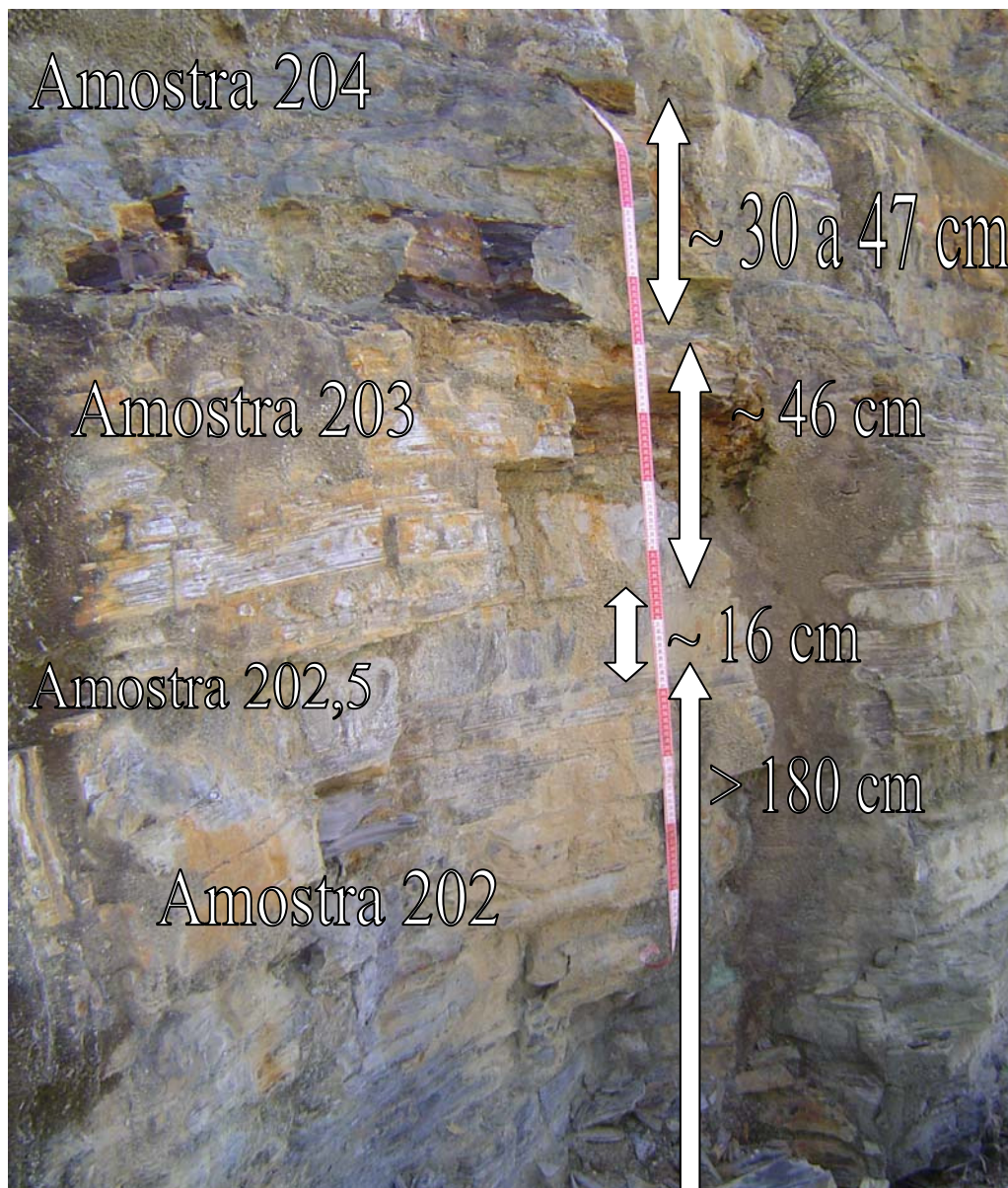


Figura 38 - Foto da parede da mina de calcário de onde foi amostrado o perfil referente à Formação Irati. A camada da qual a amostra 204 faz parte está cerca de 50 cm abaixo da 205.

Não sendo possível diferenciar na camada correspondente à amostra 202, outras camadas decimétricas diferentes, de acordo com o padrão encontrado ao longo do perfil, coletou-se 10 amostras dessa camada.

A Figura 39, a Figura 40 e a Figura 41 mostram os gráficos dos perfis de concentrações de atividade.

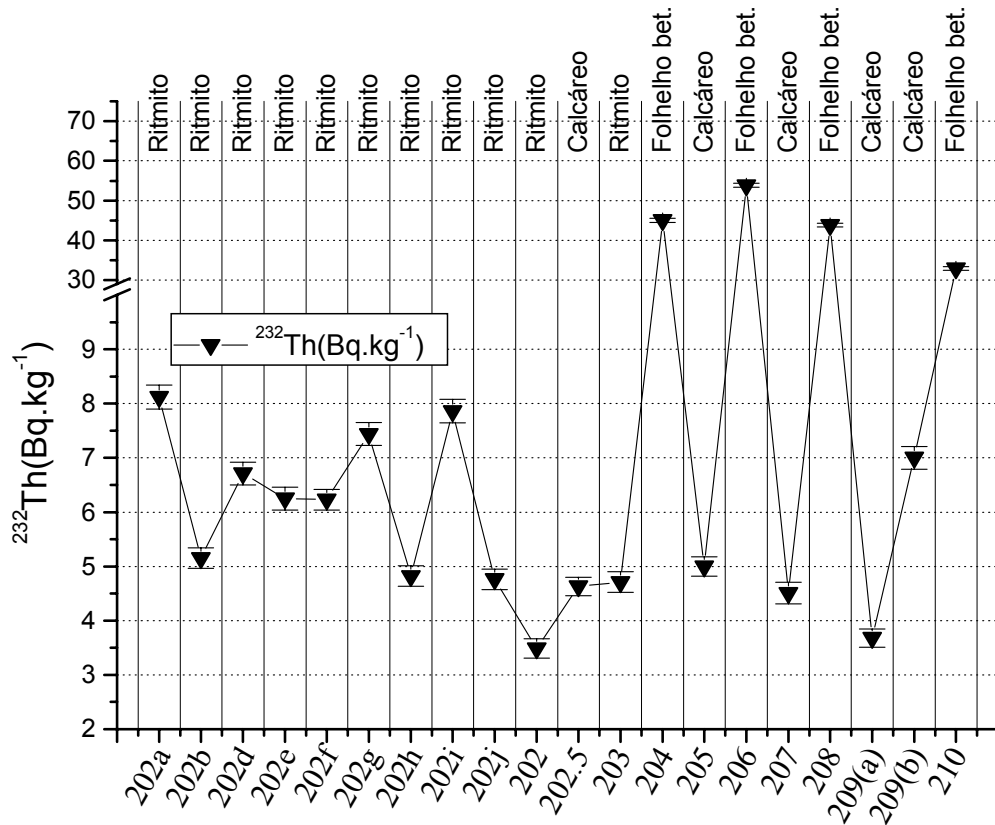


Figura 39 - Perfil de concentrações de atividade do ^{232}Th no afloramento estudado da Formação Irati.

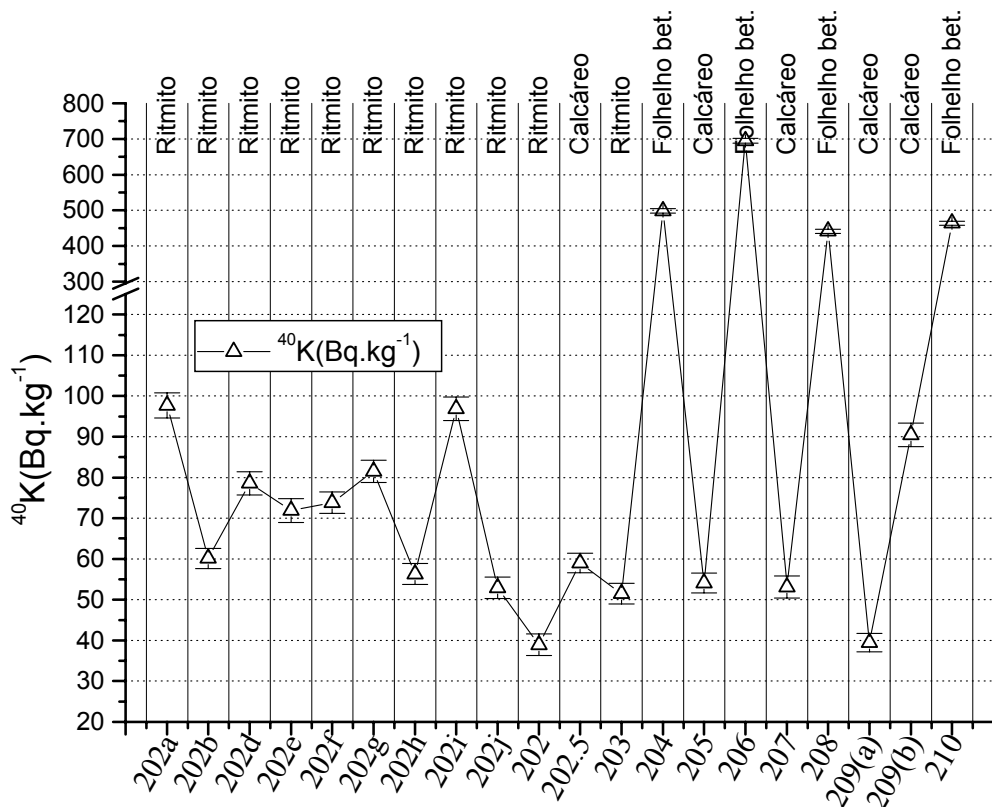


Figura 40 - Perfil de concentrações de atividade do ^{40}K no afloramento estudado da Formação Irati.

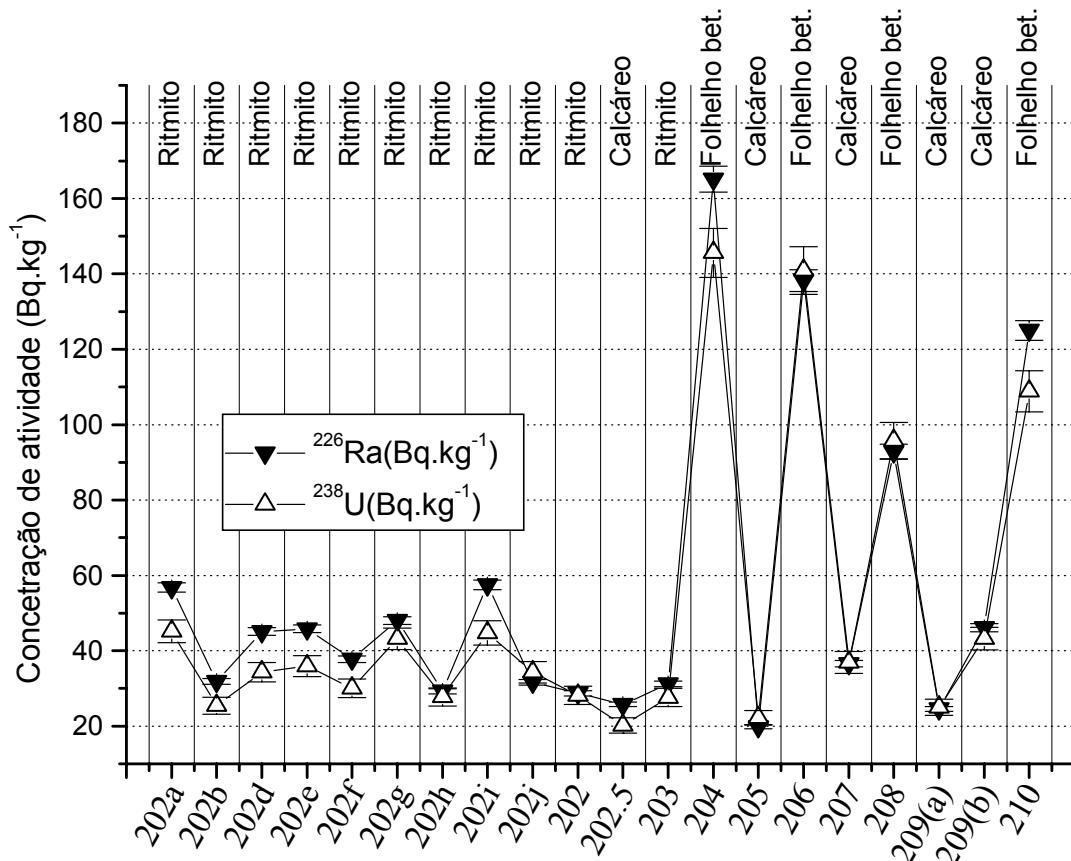


Figura 41 - Perfil de concentrações de atividade de ^{238}U e ^{226}Ra no afloramento estudado da Formação Irati.

Fica bastante claro na Figura 39, Figura 40 e Figura 41 que os folhelhos betuminosos se distinguem dos calcários e ritmitos, apresentando os maiores valores de atividade para todos os radionuclídeos. Esta diferenciação pode ser vista também nos gráficos de correlação, Figura 42 e Figura 44.

Apesar dos diferentes valores de concentração de atividade, os folhelhos betuminosos se ajustam razoavelmente bem na reta de correlação entre ^{232}Th e ^{40}K . Esta reta foi ajustada utilizando todas as amostras do afloramento, incluindo os folhelhos, e o coeficiente de correlação é igual a 0,99. Este fato indica a possível similaridade mineralógica dos componentes detríticos de todas as amostras. O detalhe da Figura 42, mostrando somente os calcários e ritmitos, evidencia a ótima correlação entre as atividades para estas amostras. O valor a razão $e\text{Th}/\text{K}$ indicada pelo gráfico é de $6,30 \pm 0,22$, sugerindo a presença de montmorillonita e/ou argila de camada misturada (SCHLUMBERGER, 2005). A Figura 43 mostra a pouca variação da razão $e\text{Th}/\text{K}$ ao longo do perfil.

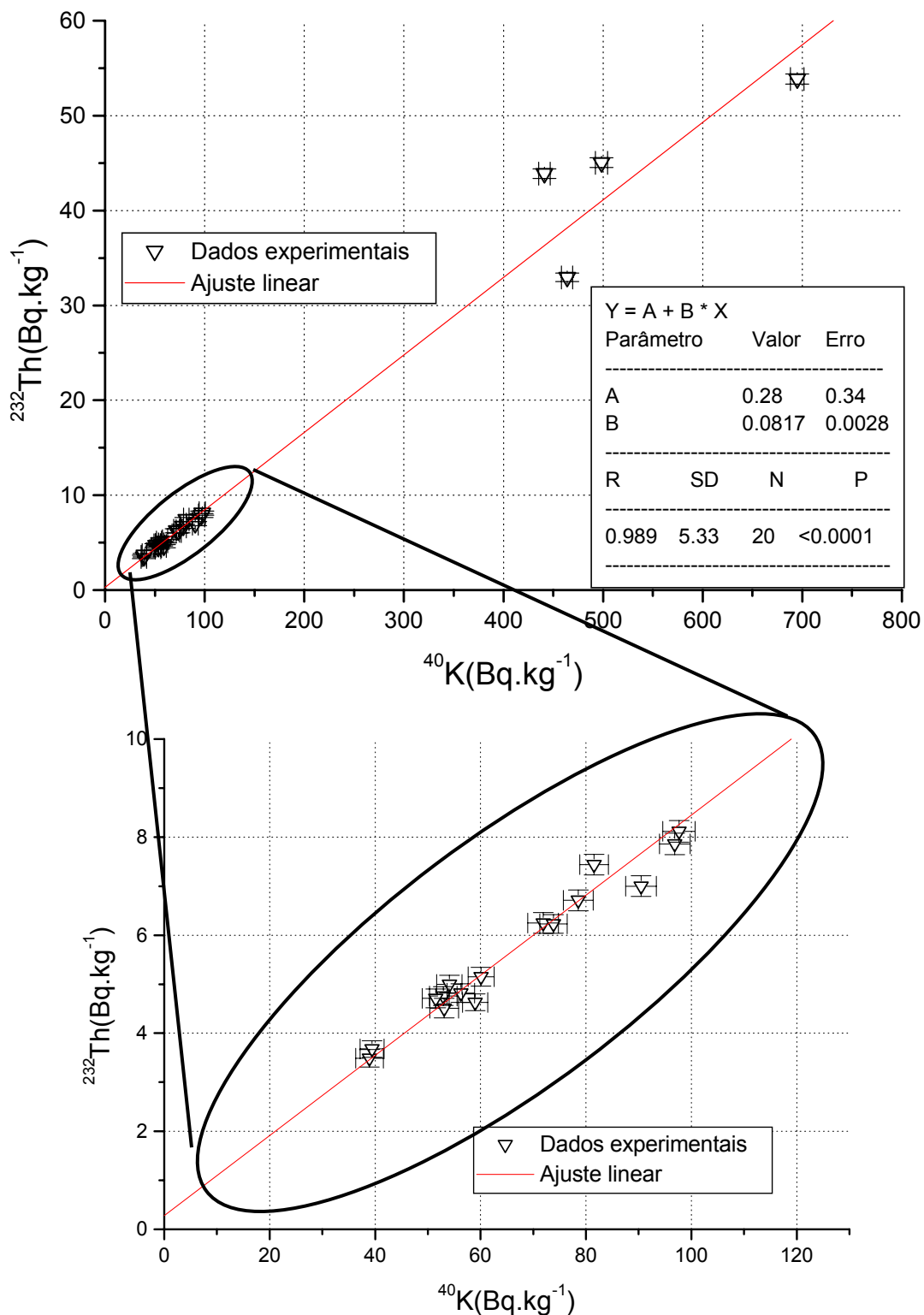


Figura 42 - Gráficos mostrando a relação entre as atividades do ^{40}K e do ^{232}Th para as amostras da Formação Irati. As amostras circuladas correspondem aos calcários e ritmitos.

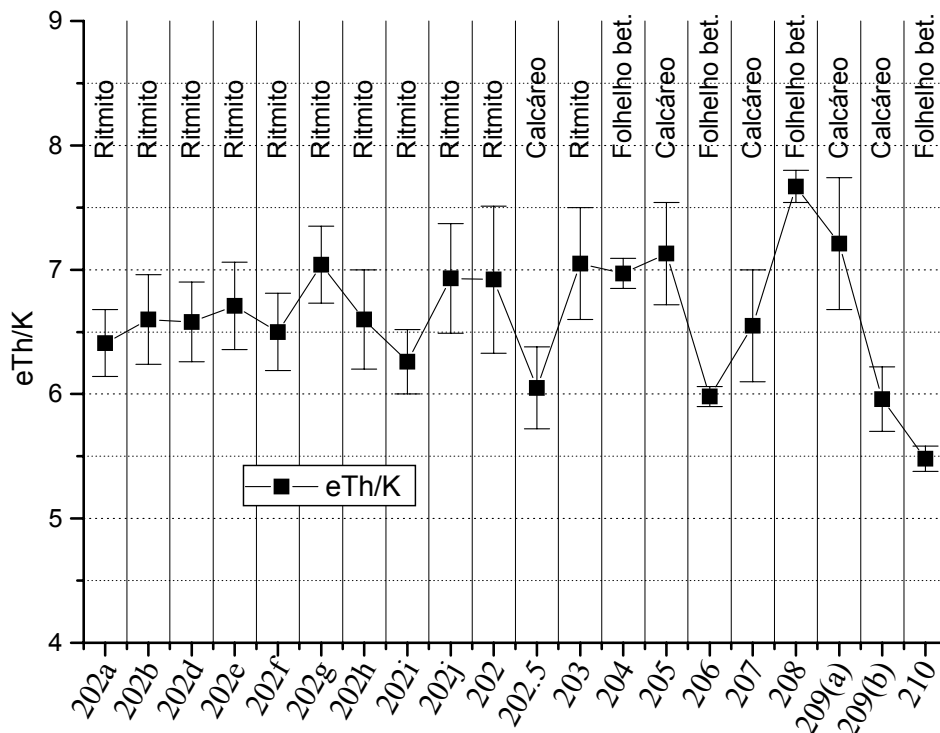


Figura 43 - Perfil encontrado para a razão eTh/K no afloramento estudado da Formação Irati.

Apesar da maior dispersão dos pontos no gráfico relacionando as atividades de ^{232}Th e de ^{226}Ra (Figura 44), ainda podemos observar uma correlação bastante razoável, e estatisticamente significativa, entre os calcários e ritmitos (coeficiente de correlação igual a 0,89). Os folhelhos betuminosos ficam fora do ajuste linear para essas amostras.

Segundo Durrance (1986), a origem do U neste tipo de depósito sedimentar pode ser considerada a descarga de soluções hidrotermais em uma bacia marinha de águas calmas deficiente em O_2 . A precipitação provavelmente ocorreu quando os fluidos hidrotermais relativamente oxigenados encontraram estas condições redutoras. Segundo o mesmo autor, pode-se atribuir parte da concentração de U em folhelhos betuminosos à precipitação pós-deposicional por migração de águas subterrâneas, mas a maior parte do urânio é em geral considerada singenética. Durrance (1986) diz que em folhelhos pretos, cerca de 3 a 7 ppm de U está geralmente incorporado em material detrítico, principalmente argilas e minerais pesados resistentes, mas o resto é tanto adsorvida em compostos orgânicos ou foram precipitados, possivelmente como uraninita coloidal dentro dos

sedimentos ou na interface água sedimento. O efeito redutor do H_2S teria provavelmente influência neste processo.

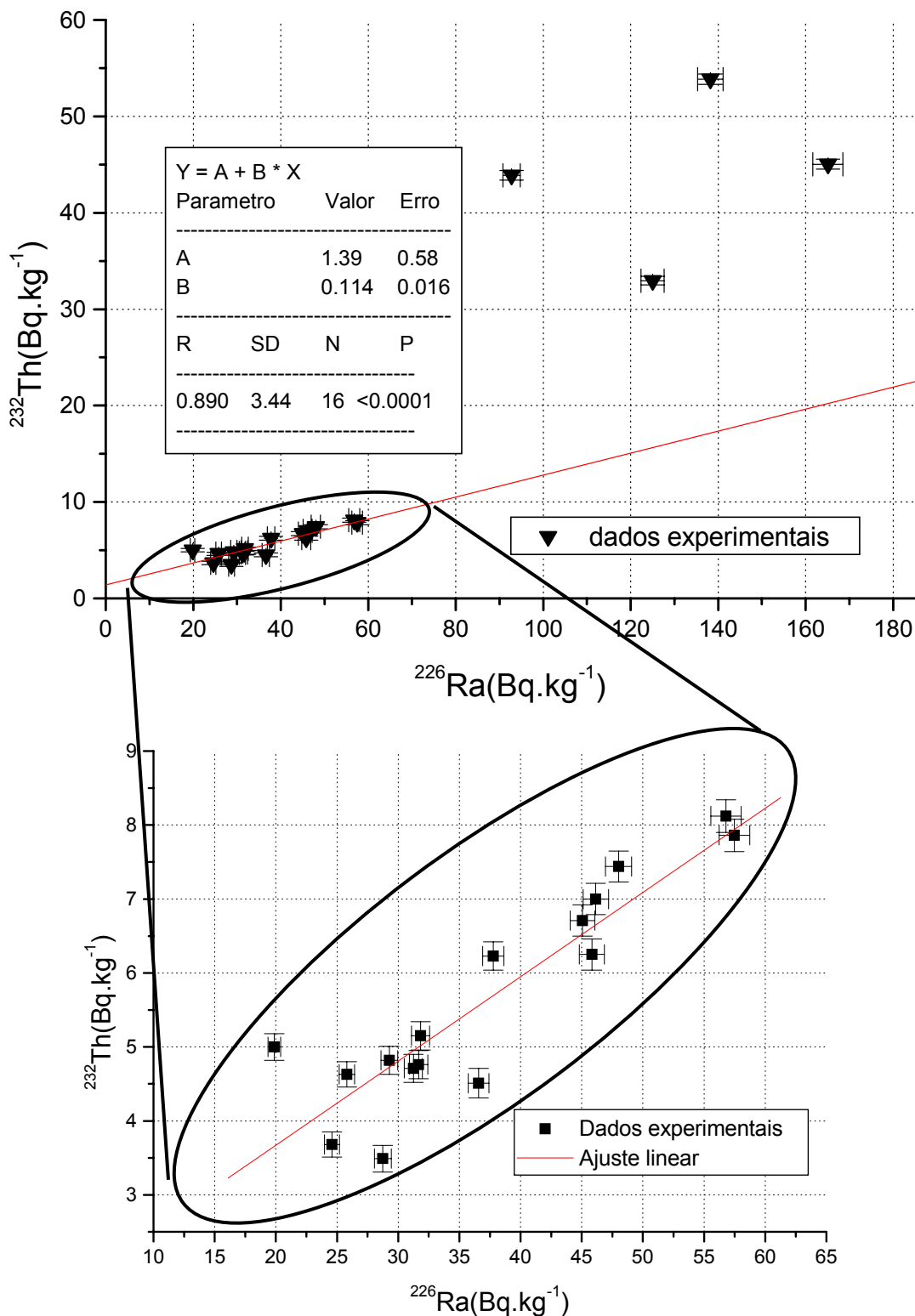


Figura 44 - Gráfico mostrando a relação entre as atividades do ^{226}Ra e do ^{232}Th para as amostras da Formação Irati. As amostras circuladas correspondem aos calcários e ritmitos.

A correlação entre o U e o Th para os calcários e ritmitos poderia dizer respeito ao conteúdo de U associado ao material detrítico. Mas se isso fosse verdade, o aumento de Th nos folhelhos deveria ter sido acompanhado de um aumento proporcional de U, semelhante ao que acontece entre o Th e o K. Como isso não acontece, a correlação entre o U e o Th deve mesmo ter maior ligação com o potencial de oxidação.

A razão eTh/eU igual a $0,35 \pm 0,05$, encontrada para os calcários e ritmitos, confirma as condições de deposição possivelmente redutoras. Este valor foi calculado através do coeficiente angular do gráfico da Figura 44. Os folhelhos apresentaram razões eTh/eU maiores, mas mesmo assim indicando o possível ambiente de deposição redutor (razões entre $1,44 \pm 0,03$ e $0,80 \pm 0,02$). De certa forma, este achado é contraditório, pois, por serem as amostras com maior conteúdo de matéria orgânica, deveriam apresentar-se como as mais redutoras e, portanto, com as menores razões eTh/eU. A Figura 45 evidencia no perfil o aumento da razão eTh/eU nos níveis de folhelho.

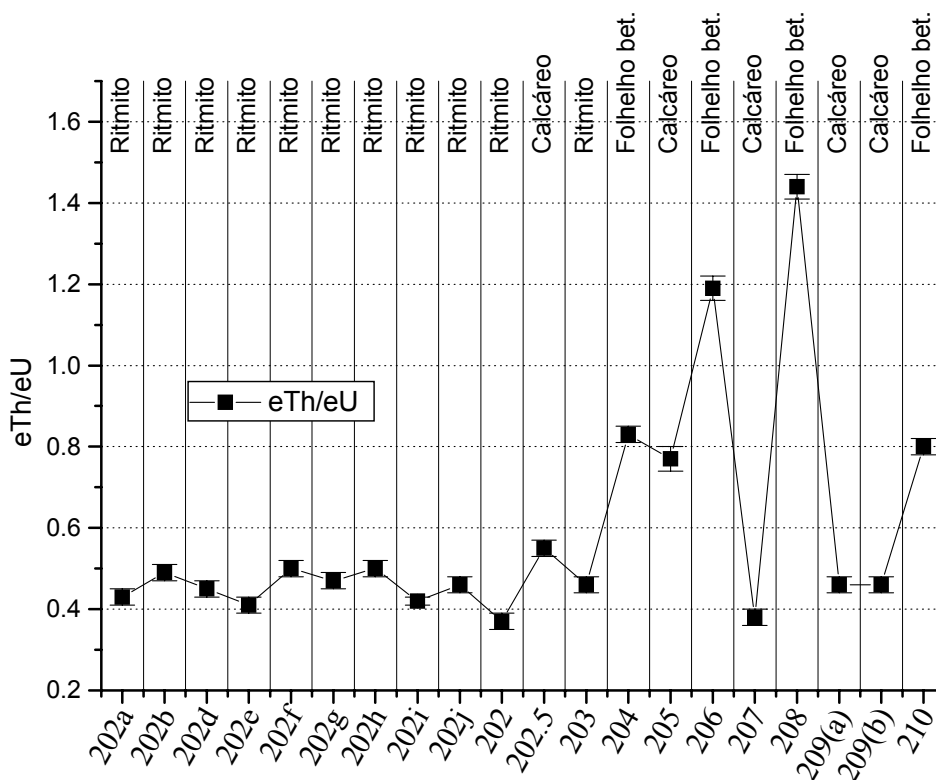


Figura 45 - Perfil encontrado para a razão eTh/eU no afloramento estudado da Formação Irati.

Se o comportamento da razão eTh/eU fosse o mesmo para os folhelhos que o obtido para os calcários e ritmitos, e assumindo os valores encontrados para o tório nos folhelhos, os valores para o urânio deveriam ser em média 373 Bq.kg^{-1} , ou seja, em média 243 Bq.kg^{-1} maiores que os encontrados. Veja a Figura 46.

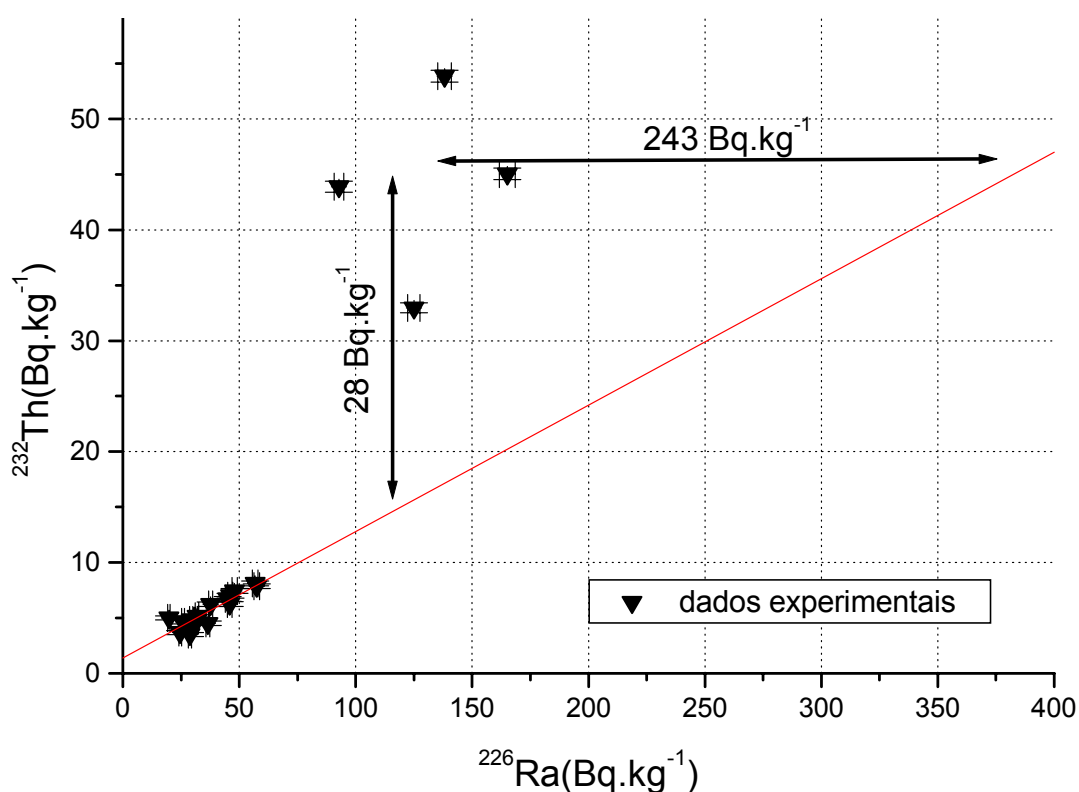


Figura 46 – O gráfico mostra, em concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{232}Th , a distância dos folhelhos da Formação Irati com respeito à reta de correlação entre os calcários e ritmitos do mesmo perfil.

Uma possível causa dessa diminuição poderia ser o intemperismo e a lixiviação, ainda que as amostras não se mostrem tão alteradas. Um ponto que vai contra esta afirmação é que zonas enriquecidas em matéria orgânica são redutoras e tendem a fixar o urânio.

Outra possível hipótese, seguindo a linha de raciocínio de Durrance (1986) sobre a presença de fluidos oxigenados encontrando regiões redutoras, seria que a concentração de U na solução poderia ter sido limitada no

tempo da deposição desses sedimentos, gerando rochas com concentrações máximas de cerca de 10 ppm de U (cerca de 120 Bq.kg^{-1}).

Os gradientes de concentração de U na bacia podem apontar tentativamente para uma série de parâmetros e condições do ambiente deposicional da formação (diferenças de profundidade e salinidade, distância do litoral, origem de fluidos oxigenados). Um estudo deste tipo foi realizado por Zelt (apud MACFARLANE, 1989), que relacionou razões Th/U e ciclos transgressivos-regressivos cretáceos, inferindo distâncias do litoral. Este autor achou que razões Th/U anômalas poderiam ser correlacionadas regionalmente e sugeriu que estavam relacionadas a mudanças na oxigenação e/ou salinidade.

A série do ^{232}Th se mostrou em equilíbrio somente na amostra 203 ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ igual a $0,72 \pm 0,07$). Já a série do ^{238}U apresentou equilíbrio em 9 das 20 amostras analisadas, todas elas mostrando deficiência de ^{238}U em comparação ao ^{226}Ra (o oposto do padrão de equilíbrio encontrado por Carlos et al., 2004). As razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ variaram de $0,76 \pm 0,06$ a $0,91 \pm 0,03$.

5.6.9 Formação Serra Alta

A formação Serra Alta foi amostrada em um ponto de lavra de argila abandonada próximo ao município de Curiúva. A Figura 47 ilustra as quatro amostras coletadas e a Tabela 18 mostra os resultados obtidos.

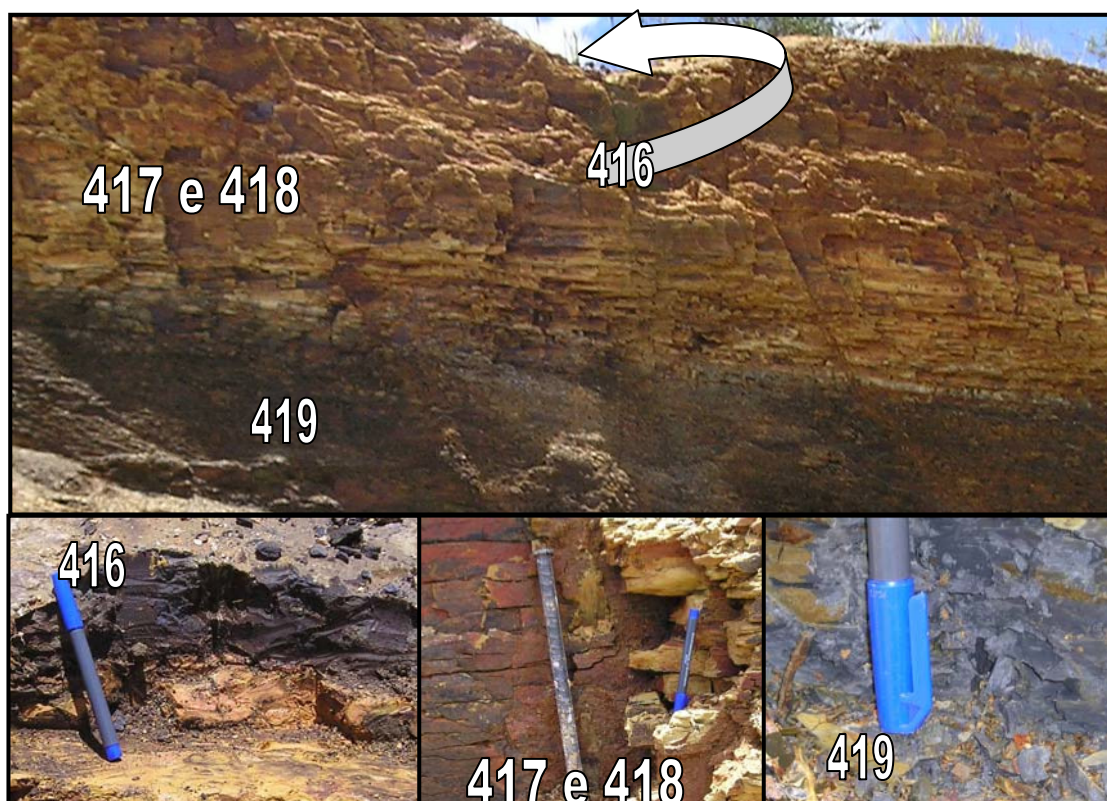


Figura 47 - Foto da parede da lavra de argila abandonada de onde foram coletadas as amostras referentes à Formação Serra Alta: 416, argila preta; 417 e 418, argila amarela com superfícies pretas e avermelhadas; 419, folhelho siltico cinza.

Tabela 18 - Radioatividade de amostras da Formação Serra Alta.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
416	380,39	5,32	49,60	0,56	34,45	0,84	Argila preta
417	615,27	6,46	71,84	0,65	43,42	1,00	Argila amarela, superfícies avermelhadas
418	622,38	6,64	60,47	0,61	34,63	0,85	Argila amarela, superfícies avermelhadas e pretas
419	986,35	8,16	58,56	0,60	29,06	0,74	Folhelho siltico cinza

As amostras apresentam variações significativas nas concentrações de atividade. Inclusive para as amostras 418 e 417, que são materiais bastante similares apresentando somente uma camada muito fina de alteração de coloração distinta, foram encontrados diferentes concentrações de atividade para o ²³²Th e o ²²⁶Ra.

Conforme pode ser visto na Figura 47, as amostras 416, 417 e 418, e 419, nesta ordem, se dispõem em perfil. Ao longo deste perfil, de cima para baixo, verifica-se um aumento de ^{40}K , e um aumento seguido de uma diminuição, nos conteúdos de ^{232}Th e o ^{226}Ra .

As razões eTh/K encontradas para as argilas, variando entre $7,49 \pm 0,11$ e $10,05 \pm 0,18$, apontam para a montmorillonita como mineral majoritário nestas amostras (SCHLUMBERGER, 2005). A razão eTh/K igual a $4,58 \pm 0,06$ encontrada para o siltito aponta para a presença de argila de camada misturada.

As razões eTh/eU variaram de $4,38 \pm 0,12$ a $6,13 \pm 0,17$. Esses valores dão indicações de um ambiente de deposição relativamente neutro com respeito ao potencial de oxidação.

Nas amostras de argila a série do ^{232}Th se mostra em desequilíbrio. A razão $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ varia entre $0,91 \pm 0,02$ e $0,95 \pm 0,02$.

A série do ^{238}U apresentou-se em desequilíbrio em todas as amostras analisadas. As razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ variaram de $1,57 \pm 0,13$ (amostra 418) a $1,78 \pm 0,15$ (amostra 419).

5.6.10 Formação Teresina

Seis amostras desta formação foram coletadas, ao longo de um perfil, em um afloramento de rocha na beira da estrada, próximo aos municípios de Sapopema e Curiúva. O afloramento expõe camadas alternadas de folhelho siltico cinza e arenito siltoso bege com laminações cinza bem finas (Figura 48). O arenito da última camada amostrada mostra-se com aspecto mais folheado, apontando para uma presença maior de silt em sua composição. A Figura 49, a Figura 50 e a Figura 51 mostram os perfis de atividade encontrados para a formação.



Figura 48 - Perfil amostrado da Formação Teresina. O posicionamento de cada instrumento mostra uma camada amostrada. Trata-se de camadas alternadas de folhelho siltico cinza e arenito siltoso.

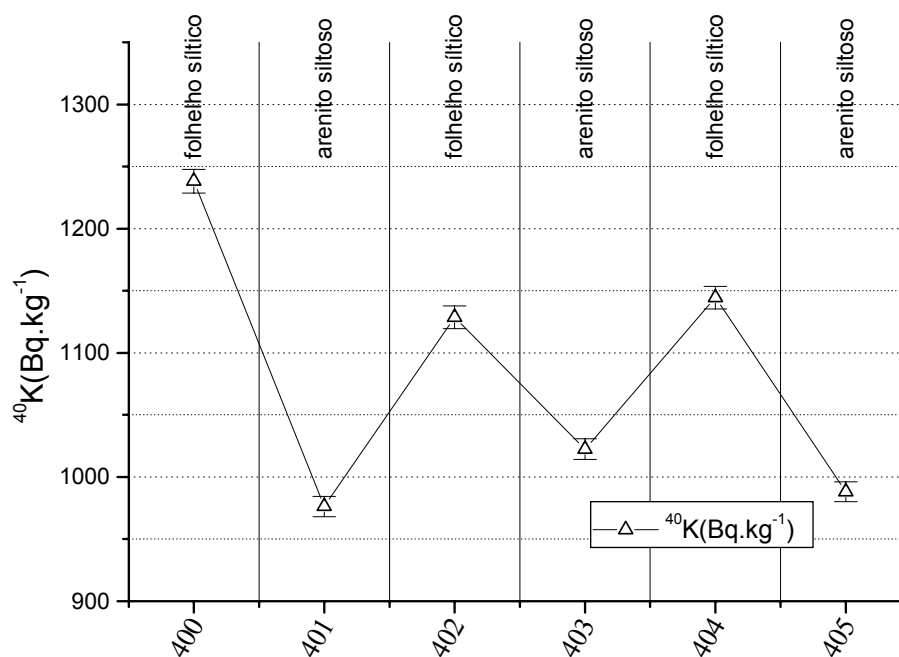


Figura 49 - Perfil de concentrações de atividade de ^{40}K em afloramento Formação Teresina.

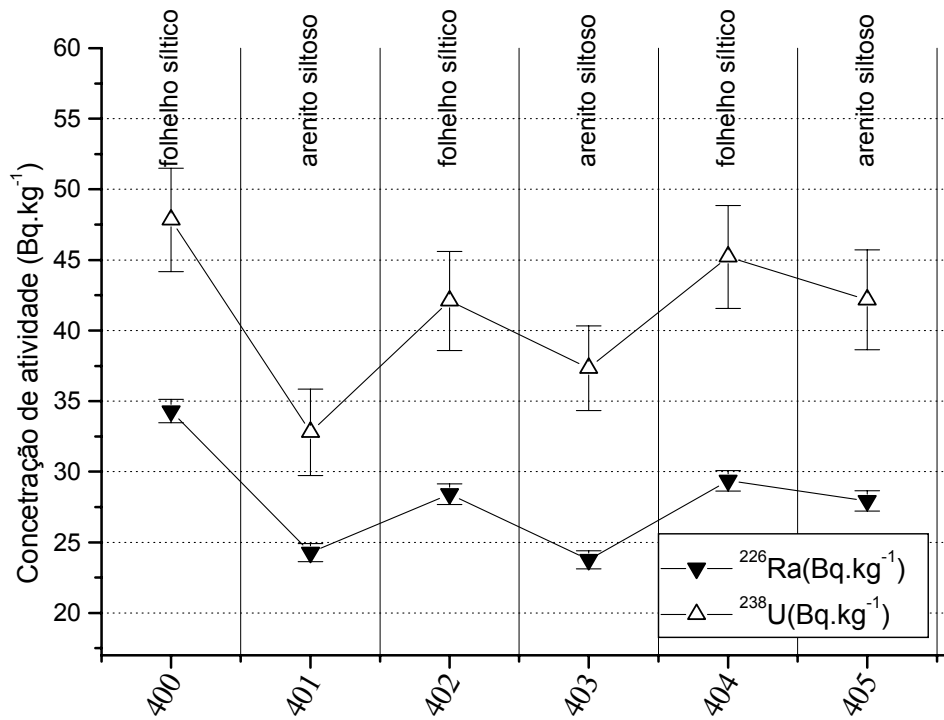


Figura 50 - Perfil de concentrações de atividade de ^{238}U e ^{226}Ra em afloramento Formação Teresina.

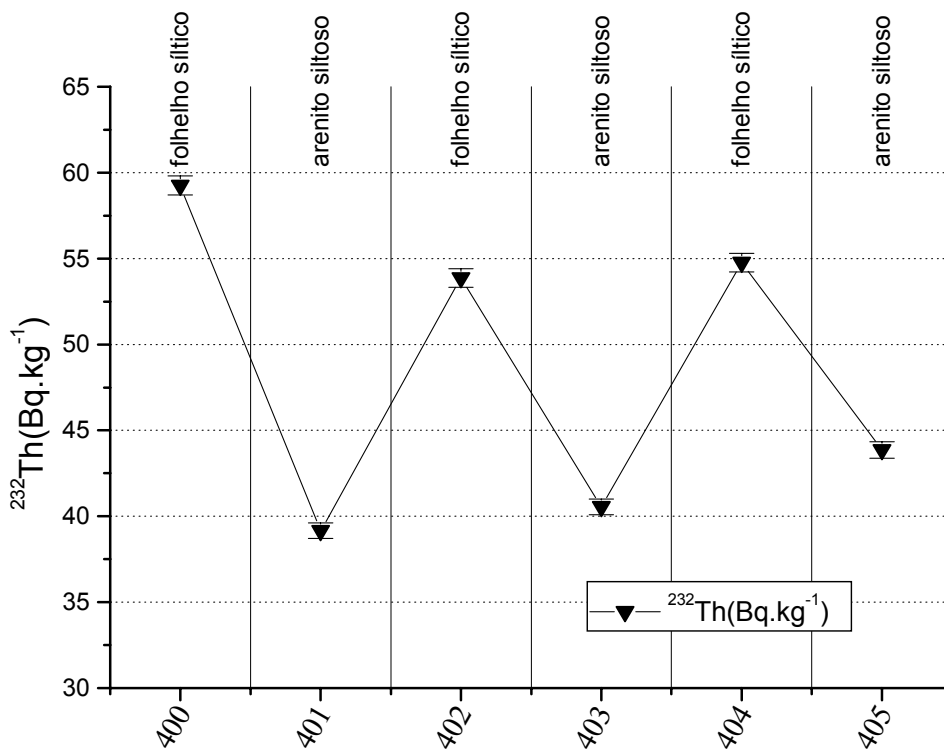


Figura 51 - Perfil de concentrações de atividade de ^{232}Th em afloramento Formação Teresina.

Os perfis de concentrações de atividade mostram os folhelhos sílticos com concentrações maiores de todos os radionuclídeos quando comparados com os arenitos.

Como pode ser observado na Figura 52, as razões elementares não variam muito, mas seguem um padrão de variação ao longo do perfil. Maiores razões eTh/K são encontradas para os folhelhos, em torno de 3,7, apontando a presença predominante de argila de camada misturada, enquanto que os valores encontrados para os arenitos, todos entre 2 e 3,5, apontam para a illita como mineral de argila predominante. As razões eTh/eU apontam para o ambiente neutro de deposição dos sedimentos.

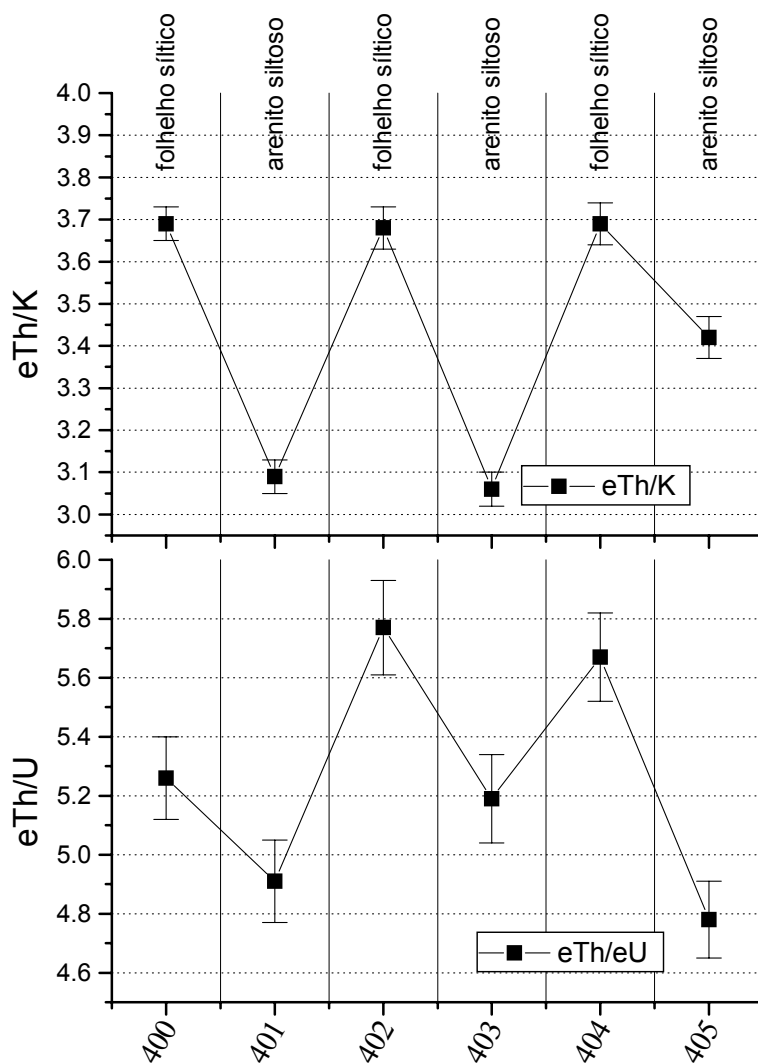


Figura 52 - Perfis das razões eTh/U e eTh/K obtidos para rochas da Formação Teresina.

Somente nas amostras 400 e 402 a série do ^{232}Th se mostra em desequilíbrio. As razões $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ são $0,94 \pm 0,02$, para amostra 400, e $0,95 \pm 0,02$, para a amostra 402.

A série do ^{238}U apresentou-se em desequilíbrio nas seis amostras analisadas. As razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ variaram de $1,35 \pm 0,13$ (amostra 401) a $1,57 \pm 0,13$ (amostra 403).

5.6.11 Formação Rio do Rasto

Dois afloramentos desta formação foram visitados. As amostras foram coletadas ao longo dos perfis estratigráficos. Nove amostras foram coletadas em um afloramento próximo ao município de São Jerônimo da Serra (Figura 53), e três amostras em outro afloramento na Serra do Cadeado. Os afloramentos expõem arenitos e siltitos e, secundariamente, argilitos, de cores variando entre cinza, vermelho e verde. A Figura 53 mostra fotos das amostras coletadas em um dos afloramentos.

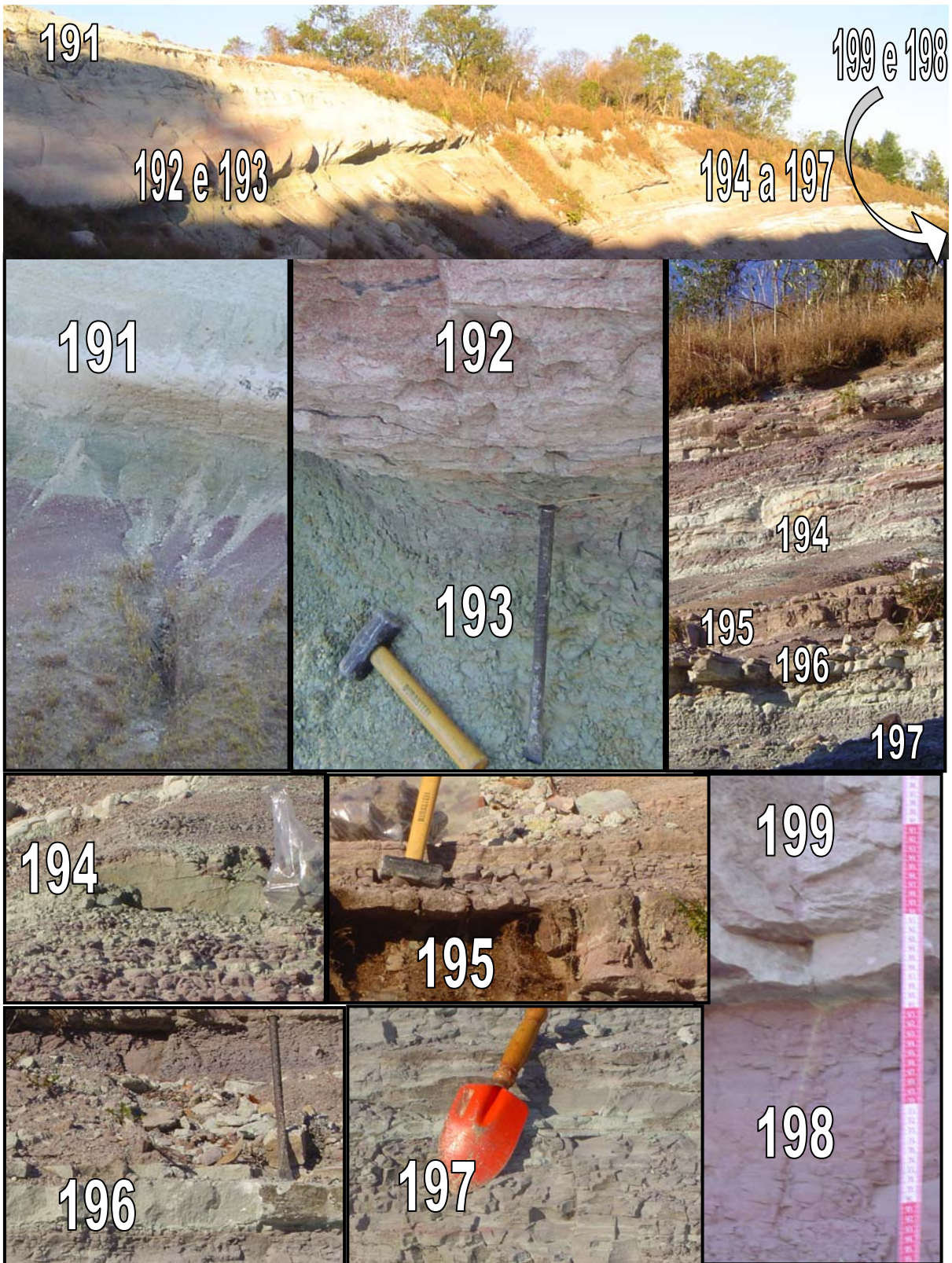


Figura 53 - Fotos das amostras coletadas em um dos locais da Formação Rio do Rasto.

A Figura 54, a Figura 55 e a Figura 56 mostram os perfis de atividade encontrados para a Formação Rio do Rasto. Nestas figuras, as amostras

108, 109 e 110 correspondem às coletadas no ponto não mostrado nas fotos da Figura 53. São amostras de camadas decimétricas de arenito argiloso, siltito e arenito siltoso, sobrepostas sequencialmente uma a outra.

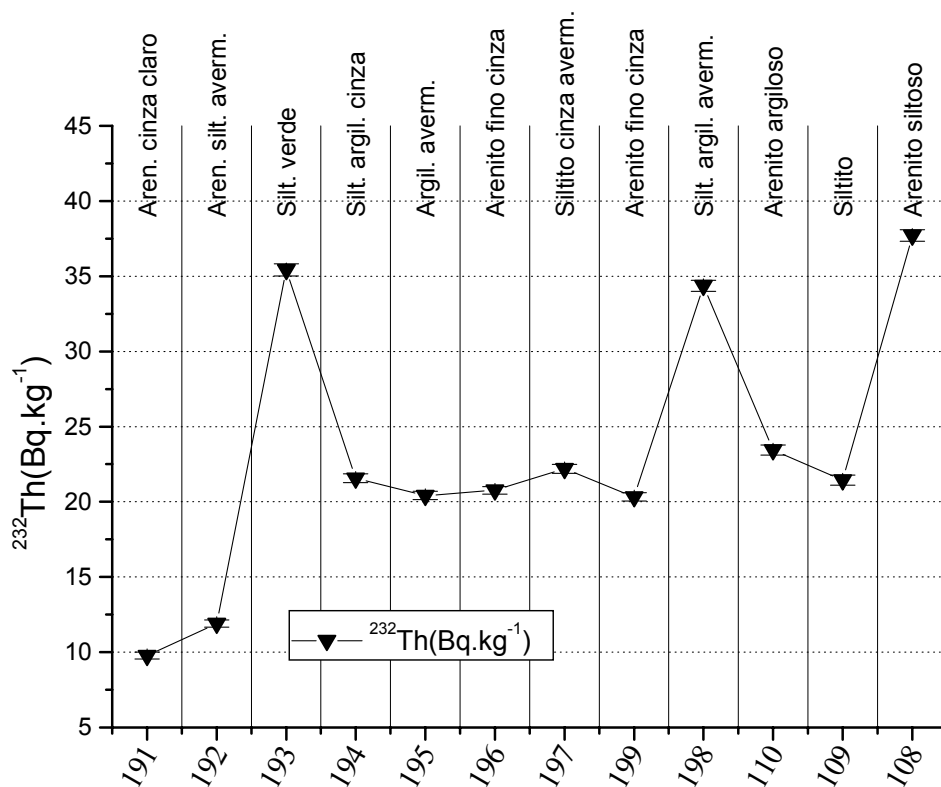


Figura 54 - Perfis de concentrações de atividade de ^{232}Th nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

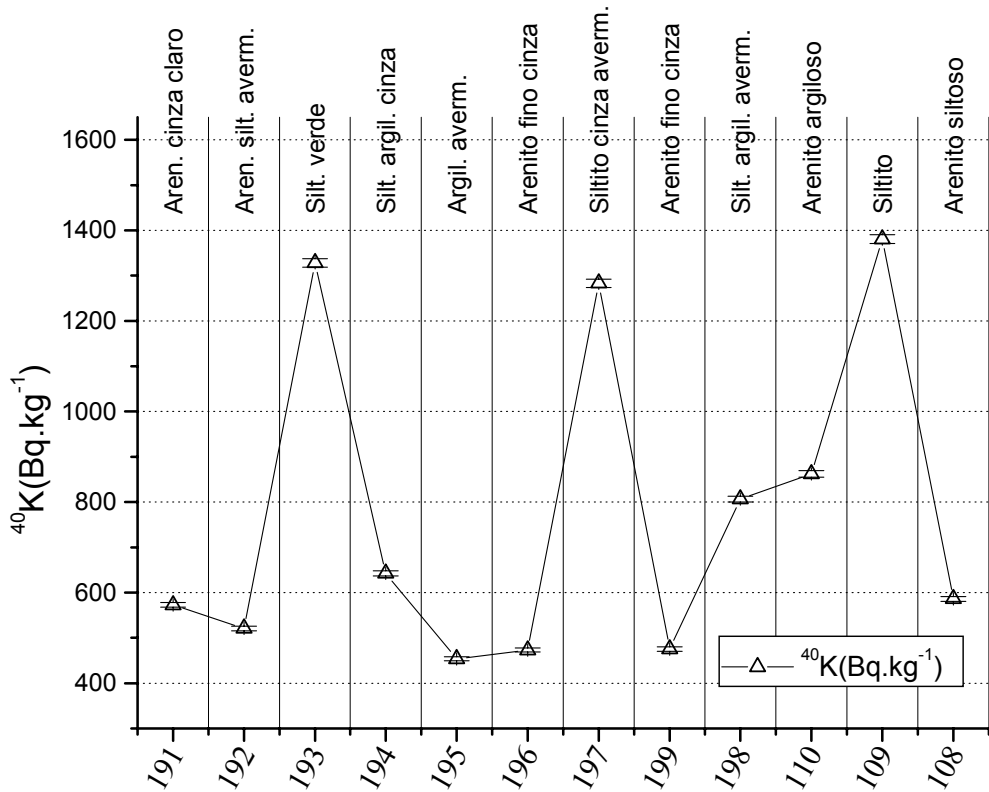


Figura 55 - Perfis de concentrações de atividade de ^{40}K nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

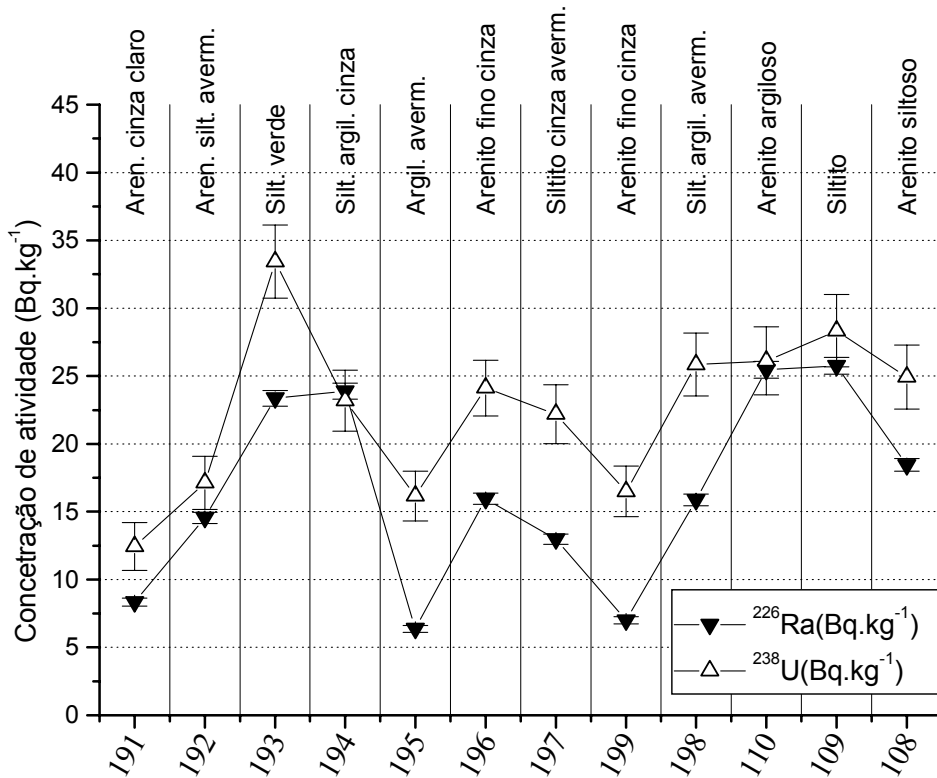


Figura 56 - Perfis de concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{238}U nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

Os perfis apresentam variações de atividade significativas de amostra para amostra. Nenhum padrão se manteve de perfil para perfil. Apesar dos perfis de ^{40}K e ^{232}Th se assemelharem, somente na amostra 193, o valor alto de ^{40}K coincidiu com o valor alto de ^{232}Th .

Os gráficos da Figura 57 mostram a falta de correlação entre as atividades das amostras desta formação geológica.

A Figura 58 e a Figura 59 mostram a variação das razões eTh/eU e eTh/K ao longo dos perfis.

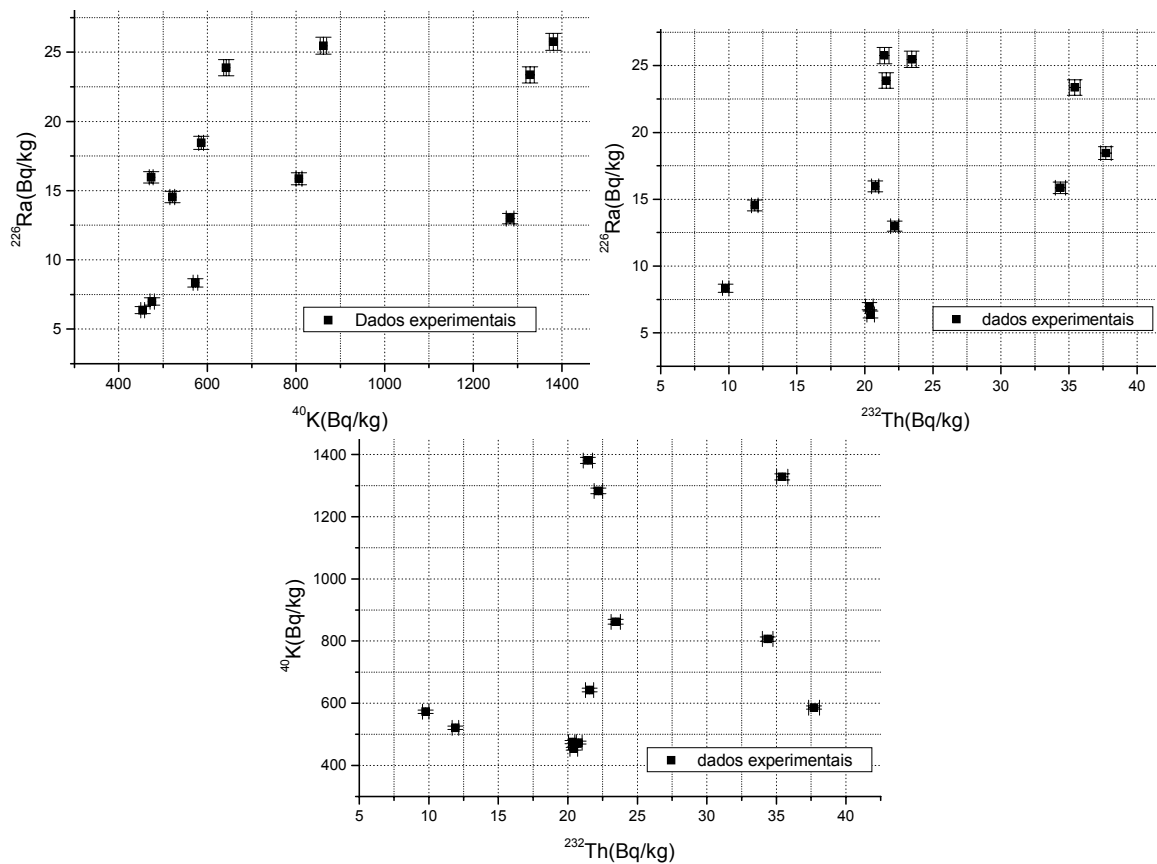


Figura 57 - Gráficos mostrando a ausência de correlação entre as amostras dos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

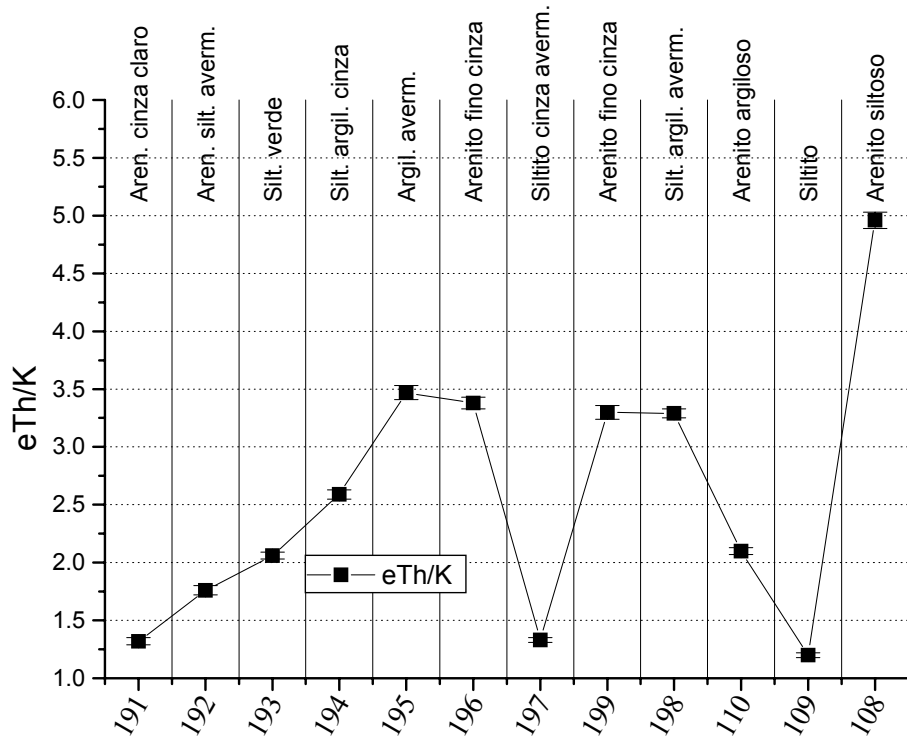


Figura 58 - Perfil encontrado para a razão eTh/K nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

O perfil das razões eTh/K sugerem variações significativas na mineralogia das amostras. A maior parte das razões, sete delas, está entre 2 e 3,5; intervalo correspondente à illita, segundo a classificação de Schlumberger (2005). Quatro razões, de valores entre 1 e 2, caem no campo correspondente às micas. A razão da amostra 108 aponta a possibilidade da presença de argilas de camada misturada.

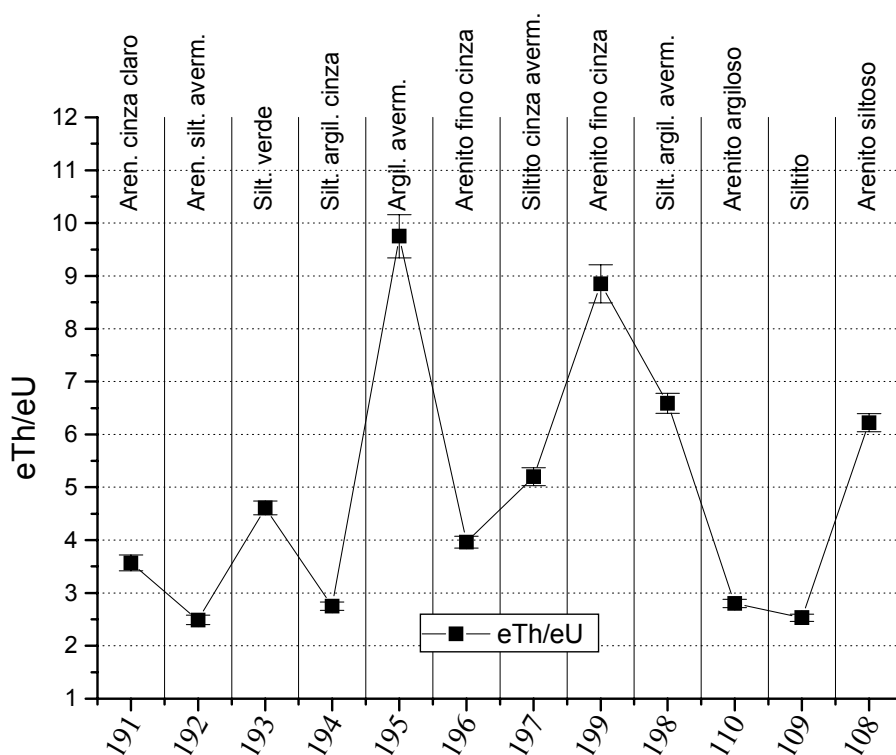


Figura 59 - Perfil encontrado para a razão eTh/eU nos afloramentos estudados da Formação Rio do Rasto.

O perfil das razões eTh/eU demonstram variações relativamente altas, de camada para camada, que podem estar relacionadas ao potencial de oxidação. Os potenciais devem ter variado de neutros a oxidantes no ambiente de deposição desses sedimentos. De certa forma, esta verificação está de acordo com o regime deposicional desta formação, que é de planícies de maré. Se em vez de eU (^{226}Ra), o ^{238}U tivesse sido considerado na análise, as variações seriam menos expressivas, de 2,1 a 4,6, indicando um ambiente deposicional neutro em termos do potencial de oxidação.

Somente duas das amostras apresentaram desequilíbrio radioativo na série do ^{232}Th . Na amostra 191 a razão $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ é igual a $0,88 \pm 0,05$, e na amostra 198 é igual a $0,94 \pm 0,02$.

Sete das doze amostras apresentaram desequilíbrio radioativo na série do ^{238}U . As razões variaram de $1,35 \pm 0,13$ a $2,53 \pm 0,30$.

No arenito correspondente à amostra 191, foi encontrada uma região, de coloração mais amarelada, indicando algum tipo de alteração. Nesta mesma região do arenito encontraram-se algumas feições sedimentares centimétricas, esféricas ou ovais, de coloração mais avermelhadas, com a presença

de minerais mais escuros principalmente no centro (Figura 60). Foram coletadas duas amostras dessa parte do arenito, identificadas como 422 e 424 (Figura 60). Os resultados da análise dessas amostras se encontram na Tabela 19.

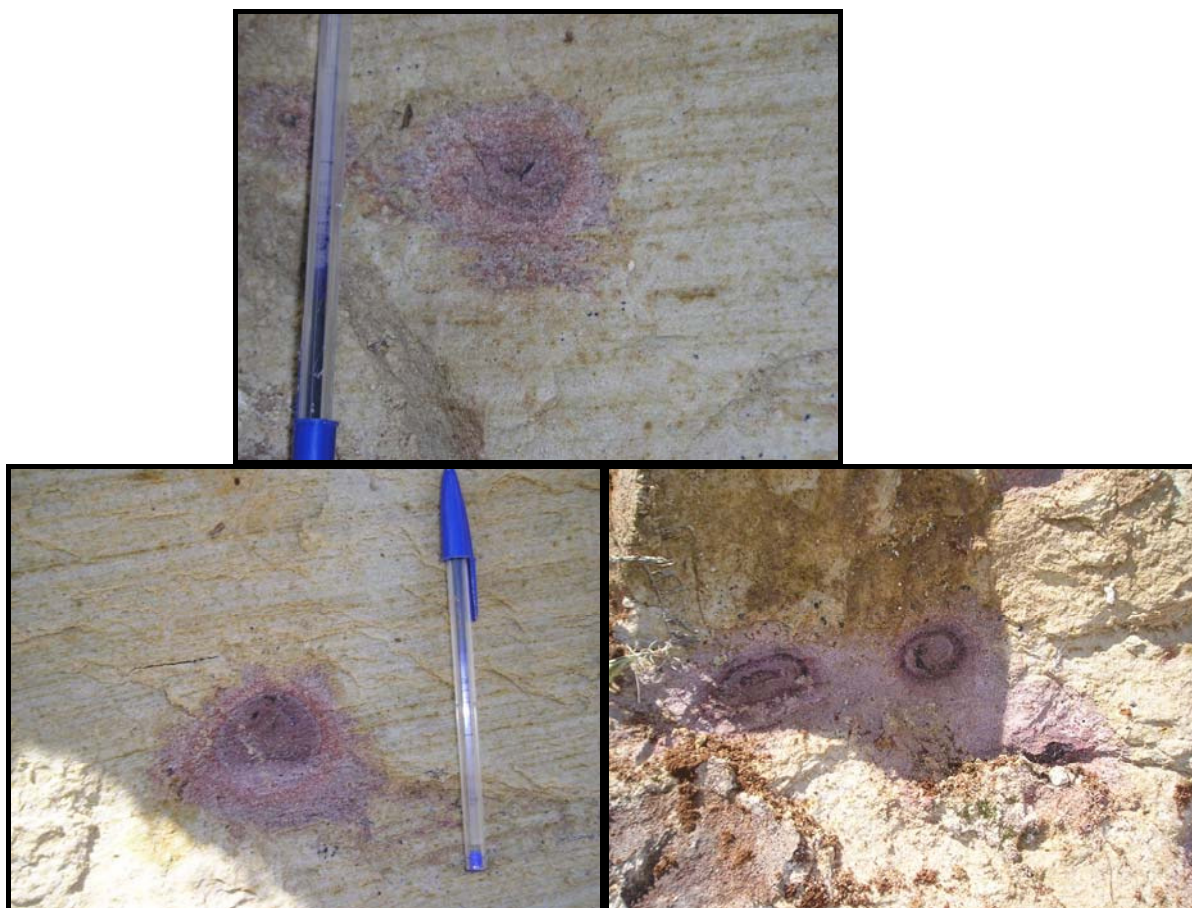


Figura 60 - Amostra 424: formações centimétricas arredondadas, concêntricas, róseas, roxas, no meio do arenito (amostra 422).

Tabela 19 - Radioatividade de amostras da Formação Rio do Rasto.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
191	572,87	5,48	9,77	0,23	8,34	0,30	Arenito cinza claro
422	260,47	3,88	11,49	0,25	126,92	2,65	Arenito branco amarelado fino, semelhante ao da amostra 191, um pouco mais argiloso
424	242,24	3,90	11,69	0,28	199,22	4,12	Formações centimétricas arredondadas, concêntricas, róseas, roxas, no meio do arenito (422)

Os resultados indicam um aumento considerável de ^{226}Ra nas amostras 422 e 424. A razão eTh/K das amostras 191, 422 e 424 são respectivamente $1,32 \pm 0,03$; $3,40 \pm 0,09$ e $3,72 \pm 0,11$. Apesar de esta variação ser estatisticamente significativa, ela fica dentro da variação encontrada entre outros litotipos no mesmo ponto de amostragem. Esta sugestão de alteração de identidade mineralógica não justifica o aumento de mais de dez vezes na concentração de ^{226}Ra . Outra possível explicação é que esta região do arenito seja uma região de mudança de potencial de oxidação. Segundo Goldhaber et al. (apud DURRANCE, 1986) depósitos de urânio em arenito podem ser gerados por uma mobilização do mesmo seguida de precipitação pela entrada em uma interface de oxiredução.

5.6.12 Formação Botucatu (Grupo São Bento)

A Formação Botucatu foi visitada em três pontos de onde 5 amostras foram coletadas. Uma amostra de arenito silicificado (amostra 107) foi coletada num afloramento na beira da estrada. Em um ponto de lavra de areia (Figura 61) uma amostra de arenito bem característico da formação foi coletada (amostra PG4), arenito avermelhado de granulação fina a média. Outra amostra similar (amostra 104) foi coletada em outro ponto de lavra de areia. Neste último local, duas outras amostras foram coletadas, sendo uma amostra de uma faixa de argila de cerca de 20 cm (amostra 105), e outra sendo de areia após a lavagem (amostra 106), processamento feito antes da venda pelo pessoal da lavra. Esta amostra é bem mais branca que as outras, mostrando que tanto parte da argila quanto parte dos óxidos de ferro foram removidas.



Figura 61 - Local de lavra de areia de onde foi coletada a mostra PG4.

Os resultados das análises são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Radioatividade de amostras da Formação Botucatu.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
104	14,05	1,47	3,45	0,15	1,53	0,19	Arenito
105	805,30	7,22	42,25	0,46	30,73	0,74	Faixa de argila
106	23,06	1,63	6,92	0,18	5,36	0,24	Areia lavada
107	7,98	1,29	2,73	0,15	1,17	0,26	Arenito silicificado
PG4	5,08	1,36	3,73	0,17	3,16	0,20	Arenito

Como esperado para rochas provenientes de sedimentos maduros, compostos principalmente de sílica, as atividades encontradas são baixas. Concentrações bem mais altas foram encontradas na amostra de argila.

As razões eTh/K das amostras 104, 106 e 107 são similares (18,9; 23,2 e 26,4 respectivamente) ao se comparar com a da amostra PG4 (razão igual a 56,6) indicando a possibilidade de esta última ser mineralogicamente diferente. Estes valores são relativamente altos, reforçando a maturidade do sedimento. A

amostra de argila apresentou razão Th/K igual a 4,05, sugerindo uma composição de argilas de camadas misturadas (SCHLUMBERGER, 2005).

As amostras 105, 106 e PG4 obtiveram razões eTh/eU iguais a 4,18; 3,93 e 3,59 respectivamente, sugerem um ambiente de deposição com potencial de oxiredução neutro. Razões iguais a 7,1 e 6,83 foram encontradas para as amostras 107 e 104, indicando um ambiente geológico possivelmente mais oxidante, corroborando com a possível origem eólica e continental desta formação. É interessante notar aqui que a cor dos grãos do arenito Botucatu é devida à precipitação de óxidos de ferro, e ambientes que levam à precipitação de óxidos de ferro, em geral favorecem a mobilização do U.

As razões $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ encontradas para todas as amostras indicam que a série do ^{232}Th está em equilíbrio, a não ser pela amostra de argila cujo valor encontrado é de $0,94 \pm 0,02$.

Excluindo-se as amostras de argila e de arenito silicificado, as razões $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ para todas as outras amostras indicam que a série do ^{238}U está em desequilíbrio. A amostra 104 obteve o valor de $6,87 \pm 1,28$ para esta razão. As razões para as outras amostras em desequilíbrio variaram entre $1,61 \pm 0,24$ e $2,30 \pm 0,44$. Pelo fato das atividades de ^{226}Ra serem tão baixas quanto às encontradas para os basaltos da formação Serra Geral, parte deste desequilíbrio pode não ser verdadeiro, tendo sua explicação também na superestimativa do ^{238}U .

5.6.13 Formação Serra Geral (Grupo São Bento)

Segundo Piccirilo e Melfi (1988), dados geológicos e geoquímicos permitem dividir esta formação em duas províncias, norte e sul, cada uma delas com vulcanismo ácido particular associado. Além desta divisão, os basaltos também podem ser classificados como de alto ou de baixo titânio, dependendo da concentração de TiO_2 , se maior ou menor que 2%. A grande maioria dos basaltos da província do norte é classificada como alto titânio, contendo também maior teor de elementos traço em comparação com os basaltos de baixo titânio da mesma província. A província do norte, diferentemente da do sul, parece não apresentar

contaminação crustal em sua composição, indicando que as duas províncias podem ter tido fontes magmáticas distintas (PICCIRILO; MELFI, 1988).

Por terem sido coletadas ao norte do lineamento do Rio Piquiri, as amostras analisadas aqui são provenientes da província do norte. Uma amostra de um dique basáltico foi coletada em um ponto em que ele corta o granito Cunhaporanga.

A Figura 62 ilustra com uma foto o basalto da formação Serra Geral. A Figura 63, a Figura 64 e a Figura 65 mostram as concentrações de atividade nas amostras estudadas desta formação.



.....**Figura 62** - Basalto da Formação Serra Geral

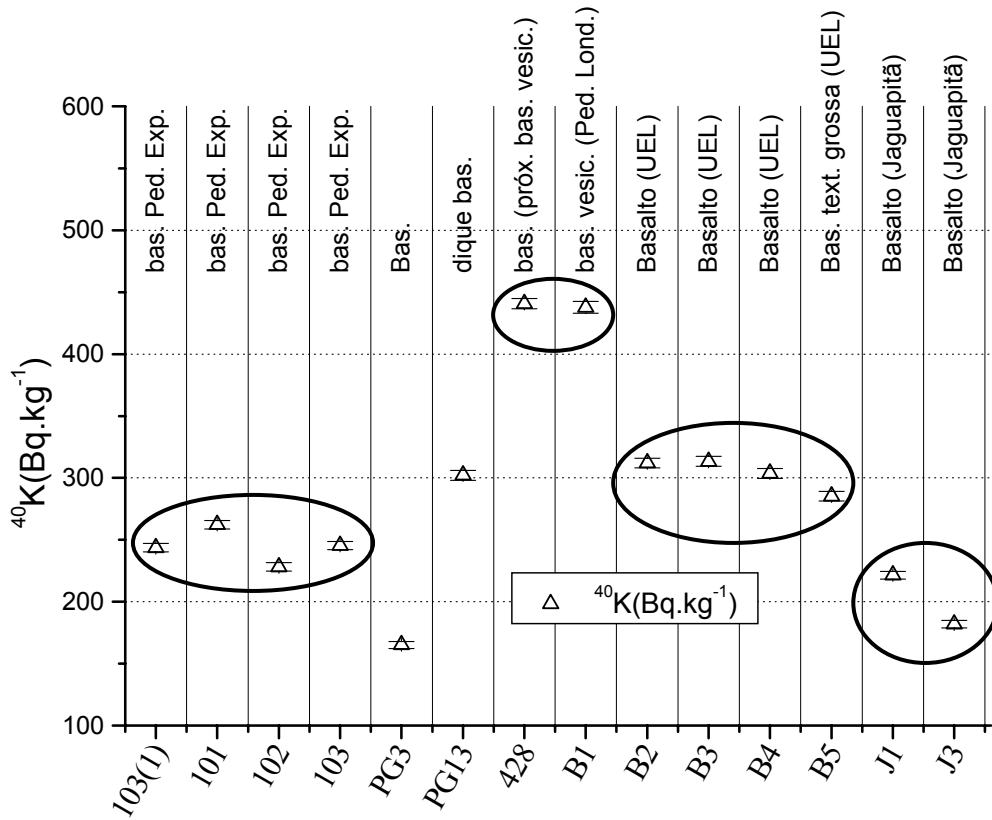


Figura 63 - Concentrações de atividade de ^{40}K nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.

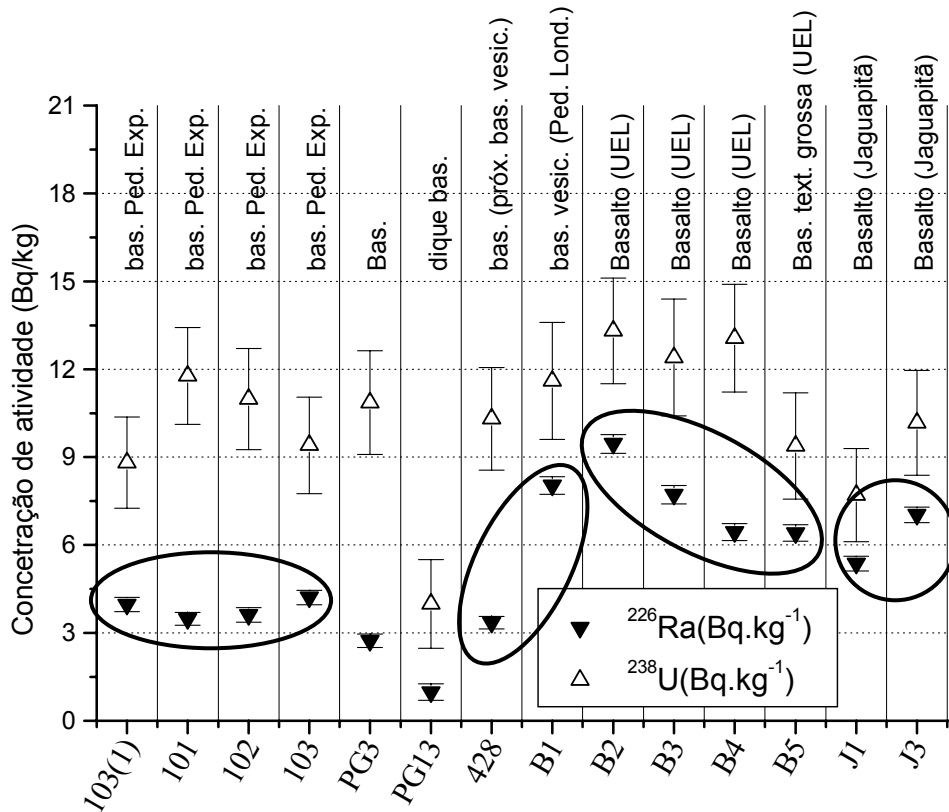


Figura 64 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{238}U nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.

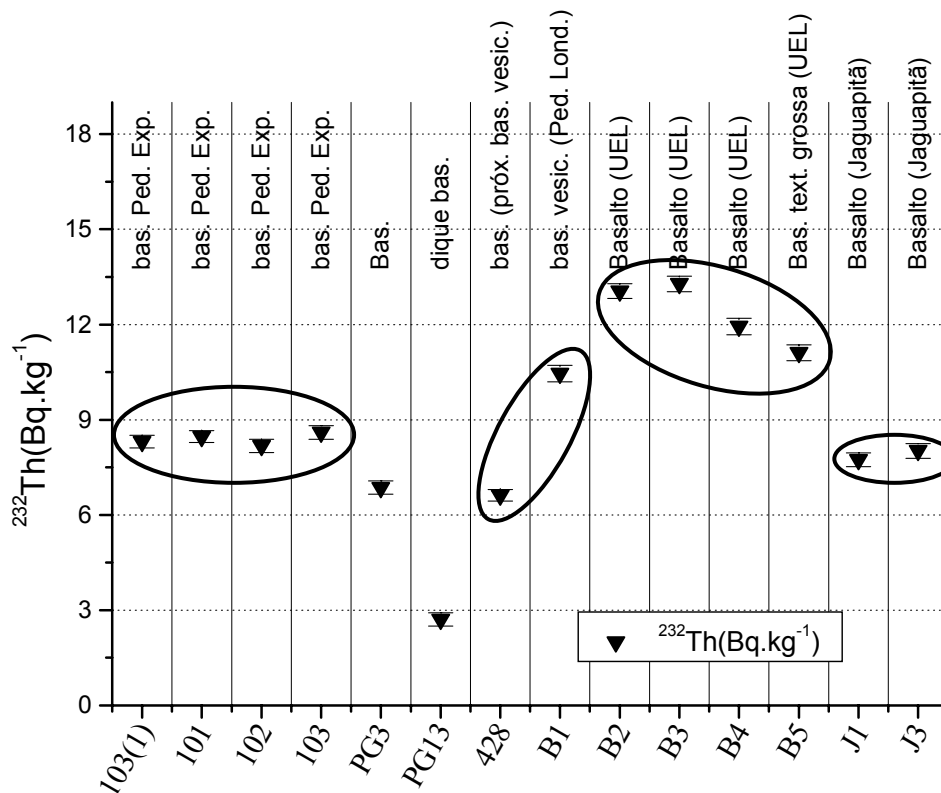


Figura 65 - Concentrações de atividade de ^{232}Th nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.

As amostras coletadas em locais próximos aparecem circuladas na Figura 63, na Figura 64 e na Figura 65.

A maior quantidade de potássio é encontrada na amostra de basalto vesicular e na amostra coletada mais proximamente ao mesmo. As concentrações de urânio e tório nestas duas amostras apontam para uma maior concentração destes elementos na amostra com a presença de fase gasosa.

As menores concentrações de urânio e tório são encontradas na amostra do dique basáltico.

A Figura 66 e a Figura 67 trazem as relações encontradas entre os elementos para as várias amostras.

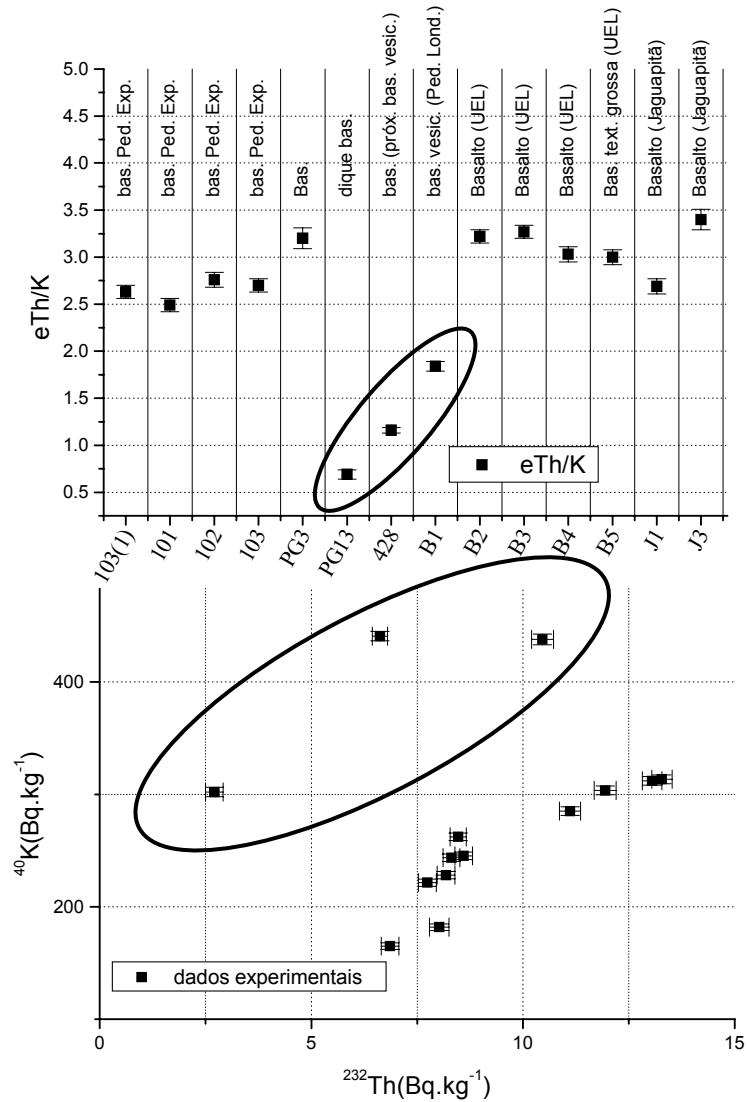


Figura 66 – Relações entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{40}K nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.

Segundo as razões eTh/K, as amostras de basalto vesicular e a próxima do mesmo, e a do dique são as que mais se diferenciam das outras. As duas primeiras pela maior quantidade de K, e a outra pelo menor conteúdo de eTh. A correlação é relativamente boa entre as outras amostras ($R=0,90$, $p=0,0002$), com a razão eTh/K variando entre $2,49 \pm 0,07$ e $3,4 \pm 0,11$.

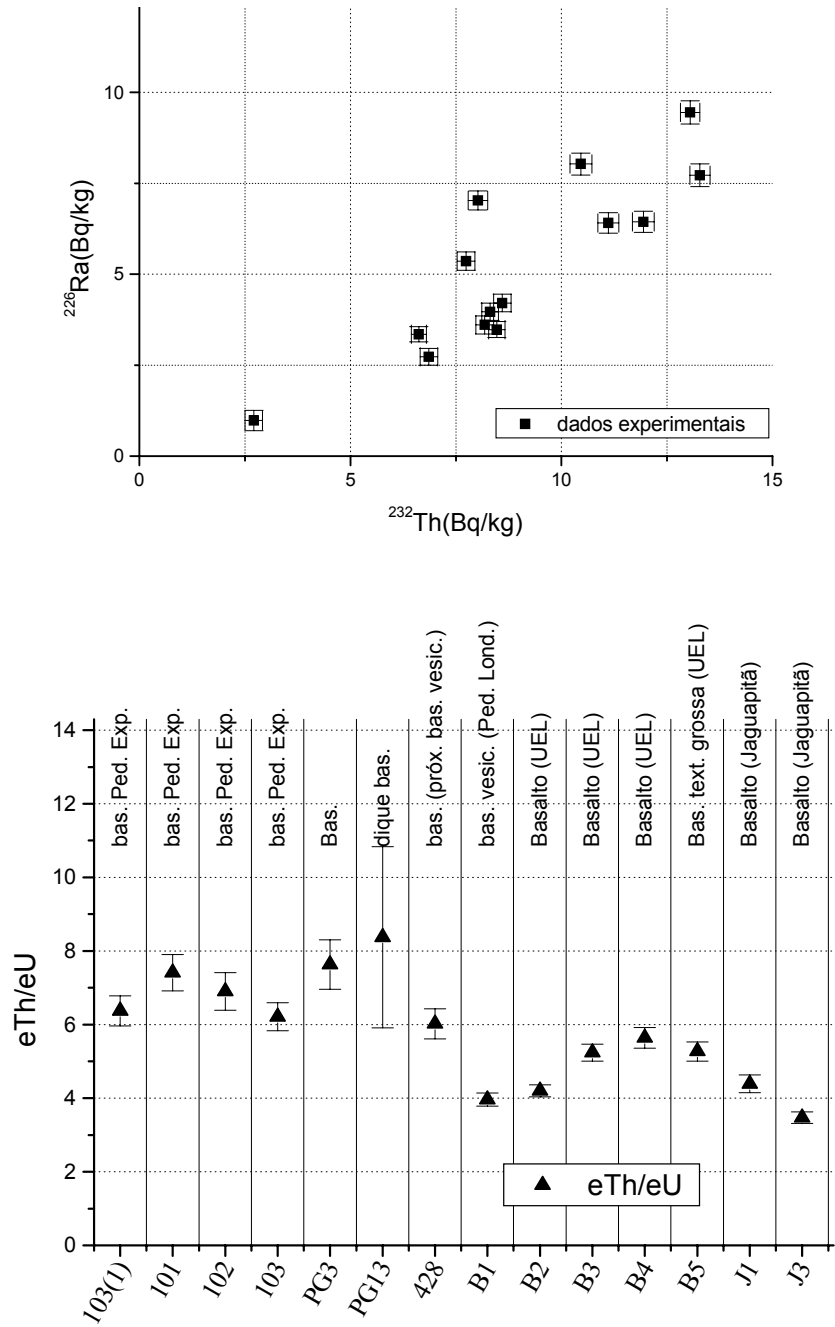


Figura 67 – Relações encontradas entre as concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{226}Ra nas amostras estudadas da Formação Serra Geral.

As concentrações de urânio e tório mostram uma correlação relativamente boa ($R=0,85$, $p=0,0001$), com razões $e\text{Th}/e\text{U}$ variando de $3,47 \pm 0,16$ a $8,37 \pm 2,46$.

Nenhuma das amostras apresentam desequilíbrio radioativo na série do ^{232}Th .

Sete das quatorze amostras apresentam a série do ^{238}U em desequilíbrio de acordo com os parâmetros estatísticos escolhidos. Este desequilíbrio não era esperado nestas amostras, para as quais é estimada, por métodos isotópicos, a idade de cerca de 130 milhões de anos. Este tempo é muito mais que suficiente para que série atinja o equilíbrio (cerca de 380 mil anos caso tenha havido fracionamento entre o ^{238}U e o ^{230}Th). Para estas amostras também não há indícios de intemperismo ou lixiviação. Uma explicação talvez seja que, para baixas atividades, o sistema esteja superestimando ainda mais o ^{238}U , conforme o padrão encontrado na validação da calibração. Das sete amostras com atividades de ^{226}Ra menores que $4,2 \text{ Bq.kg}^{-1}$, seis apresentaram desequilíbrio. Somente a amostra PG13, com $0,98 \pm 0,28 \text{ Bq.kg}^{-1}$ de ^{226}Ra , que não apresentou. A outra amostra que apresentou desequilíbrio foi a B4, que possui $6,44 \pm 0,29$ de ^{226}Ra .

5.6.14 Formação Santo Anastácio (Grupo Bauru)

As amostras foram tiradas de níveis de no máximo três metros sobre o basalto da Formação Serra Geral. A amostra mais característica da formação, amostra J5, é um arenito marrom avermelhado. Outras duas amostras foram coletadas, um arenito preto (J4) e outro sedimento argilo-arenoso cinza claro (J2). A Figura 68 mostra fotos do ponto de amostragem. Todas as amostras são de sedimentos não consolidados. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos nas análises.



Figura 68 - Amostras: J5, arenito marrom; J2, sedimento argilo-arenoso cinza claro; J4 arenito preto

Tabela 21 - Radioatividade de amostras da Formação Santo Anastácio.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Th-232 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)	desv.pad.	Descrição
J2	30,28	1,77	14,62	0,28	12,11	0,37	Sedimento argilo arenoso cinza.
J4	65,75	2,46	11,40	0,28	8,83	0,32	Sedimento arenoso preto sobre basalto (J3) e sob solo (J5).
J5	27,64	2,26	9,35	0,27	11,41	0,36	Solo arenoso marrom avermelhado.

Os valores encontrados são relativamente baixos, conforme esperado para sedimentos com composição essencialmente de quartzo.

As razões eTh/eU indicam a deposição possivelmente em ambiente neutro no que diz respeito ao potencial de oxidação, as razões variaram entre $2,49 \pm 0,11$ e $3,93 \pm 0,17$.

As razões eTh/K são bastante distintas entre as amostras indicando diferenciação mineralógica relativamente grande. As razões obtidas são $37,2 \pm 2,3$; $13,36 \pm 0,60$ e $26,09 \pm 2,3$ para as amostras J2, J4 e J5 respectivamente.

Nenhuma das amostras apresentam desequilíbrio radioativo na série do ²³²Th.

Nas amostras J2 e J4 a série do ²³⁸U se apresenta em desequilíbrio. As razões ²³⁸U/²²⁶Ra obtidas por estas amostras são respectivamente $1,47 \pm 0,17$ e $1,85 \pm 0,23$.

5.7 SÍNTESE DE TODAS AS FORMAÇÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados encontrados para a radioatividade de amostras das diferentes formações rochosas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Tibagi.

As concentrações de atividade médias obtidas para cada formação são mostradas na Tabela 22. Os gráficos da Figura 69, Figura 70 e Figura 71 permitem visualizar as variações entre as formações.

Tabela 22 - Médias aritméticas e desvios padrão das concentrações de atividade medidas para as diferentes formações. Os desvios refletem principalmente a variabilidade das atividades encontradas em cada formação.

Formação geológica (n° de amostras)	⁴⁰ K Bq.kg ⁻¹	²³² Th Bq.kg ⁻¹	²²⁶ Ra Bq.kg ⁻¹	Descrição
Santo Anastácio (3)	41 ± 21	11,8 ± 2,6	10,8 ± 1,7	Arenito
Serra Geral (8)	315 ± 91	9,2 ± 3,7	5,4 ± 3,0	Basalto
Botucatu (3)	9,0 ± 4,6	3,30 ± 0,51	2,0 ± 1,1	Arenito, arenito silicificado
Rio do Rasto (12)	780 ± 354	23,2 ± 8,6	16,4 ± 7,0	Arenito, Siltito, Argilito
Teresina (6)	1083 ± 104	48,6 ± 8,4	28,0 ± 3,8	Arenito siltoso, folhelho siltico
Serra Alta (4)	651 ± 250	60,1 ± 9,1	35,4 ± 5,9	Argilito, folhelho siltico
Irati (16)	66 ± 19	5,6 ± 1,4	37 ± 11	Ritmito e calcário
Irati (4)	525 ± 116	43,9 ± 8,6	130 ± 30	Folhelho betuminoso
Palermo (8)	420 ± 105	70 ± 13	54 ± 14	Argila, argilito
Rio Bonito (11)	735 ± 70	58,1 ± 9,0	581 ± 420	Siltito
Rio do Sul (3)	669 ± 130	28,4 ± 4,7	18,4 ± 2,9	Siltito e seixos
Ponta Grossa (1)	886 ± 7,6	82,53 ± 0,69	43,8 ± 1,0	Folhelhos de siltito marrom
Furnas (3)	135 ± 37	30,6 ± 5,3	10,8 ± 4,4	Arenito
Castro (3)	1871 ± 34	57 ± 2,0	36,1 ± 6,9	Riolito
Cunhaporanga (2)	1276 ± 152	133 ± 56	69 ± 28	Granito

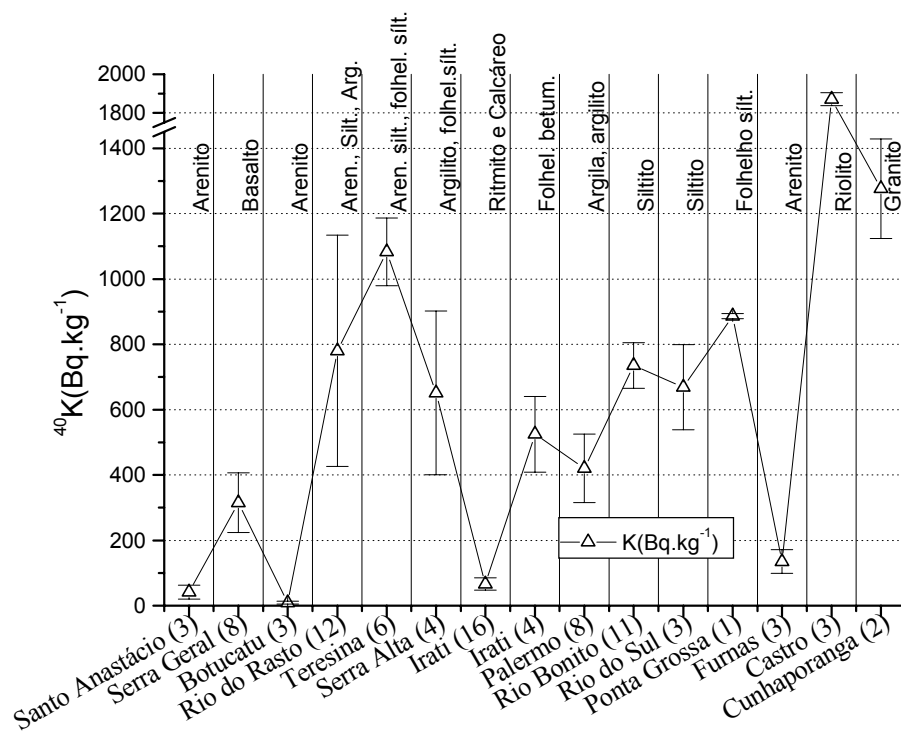


Figura 69 – Variação da radioatividade do ^{40}K nas diferentes formações geológicas.

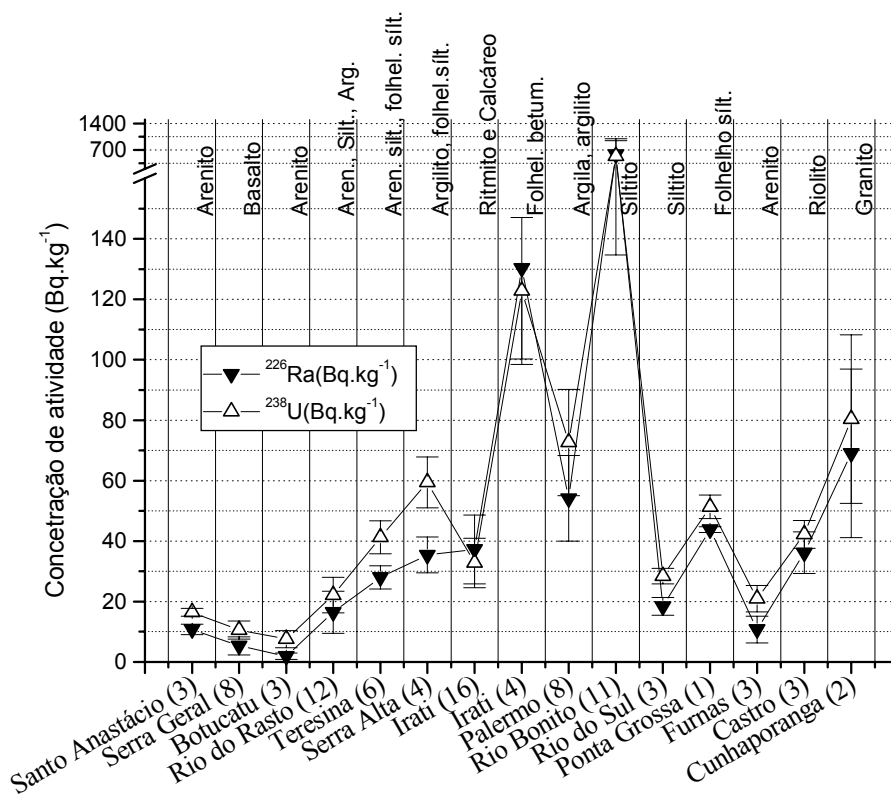


Figura 70 – Variação da radioatividade do ^{226}Ra e do ^{238}U nas diferentes formações geológicas.

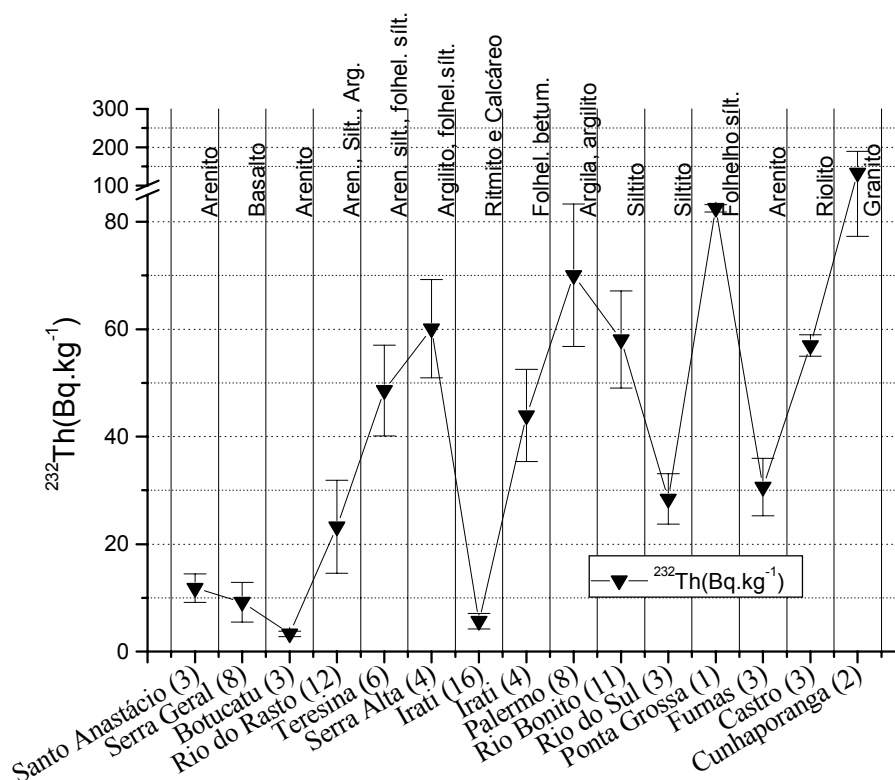


Figura 71 – Variação da radioatividade de do ^{232}Th nas diferentes formações geológicas.

Pode-se perceber através da Tabela 22, da Figura 69, Figura 70 e Figura 71, que os valores médios variam razoavelmente de formação para formação. Os desvios indicam principalmente a variabilidade das atividades encontradas em cada formação. Esta variabilidade já foi discutida na seção anterior. Esta parte do trabalho tem o objetivo de analisar a variabilidade entre as formações. Somente os folhelhos betuminosos da Formação Irati estão mostrados separadamente, pois a diferença entre os valores encontrados para os folhelhos e os calcários foi muito grande.

Considerando somente as rochas ígneas, percebe-se que as rochas máficas da Formação Serra Geral apresentam valores bem mais baixos de todos os radionuclídeos que as rochas félsicas do Grupo Castro e do Granito Cunhaporanga. Entre estes dois últimos, o granito apresentou cerca de duas vezes mais ^{232}Th e ^{226}Ra que o riolito. Os riolitos medidos apresentaram atividade de ^{40}K cerca de 50 % maior que as amostras de granito, podendo-se atribuir isso à grande quantidade de feldspato potássico presente nestas rochas.

Apesar dos valores mais altos de ^{40}K terem sido obtidos pelas

rochas do Grupo Castro e do Granito Cunhaporanga, as amostras de rocha da Formação Teresina também apresentaram valor médio relativamente alto, maior que 1000 Bq.kg^{-1} .

Altas concentrações de ^{226}Ra foram encontradas nos siltitos próximos aos níveis de carvão amostrados na Formação Rio Bonito. Além do carvão, esta formação é conhecida por possuir mineralizações de urânio. A segunda maior média de ^{226}Ra foi obtida pelos folhelhos betuminosos da Formação Irati. Esta associação entre a atividade de ^{226}Ra e a matéria orgânica parece ter relação com a imobilização geoquímica do ^{238}U , pai da série que o ^{226}Ra pertence, em ambientes redutores.

Os maiores valores de ^{232}Th foram encontrados no granito Cunhaporanga, seguido dos folhelhos da Formação Ponta Grossa e das argilas da Formação Palermo.

É interessante notar que as formações geológicas mais recentes, Santo Anastácio, Serra Geral e Botucatu, apresentaram baixas atividades de todos os radionuclídeos. Os menores valores para todos os radionuclídeos foram apresentados pelos arenitos da Formação Botucatu.

A Figura 72, a Figura 73 e a Figura 74 ilustram as relações entre as médias encontradas para as variadas formações. A correlação entre ^{232}Th e ^{226}Ra é mostrada na Figura 72. A Figura 73 mostra os valores médios obtidos para cada formação em um gráfico de eTh por K. Alguns campos sugeridos por Schlumberger (2005) também são indicados nesta figura. A Figura 74 mostra a relação entre as razões eTh/K e eTh/eU (razões entre as médias) para as diferentes formações geológicas.

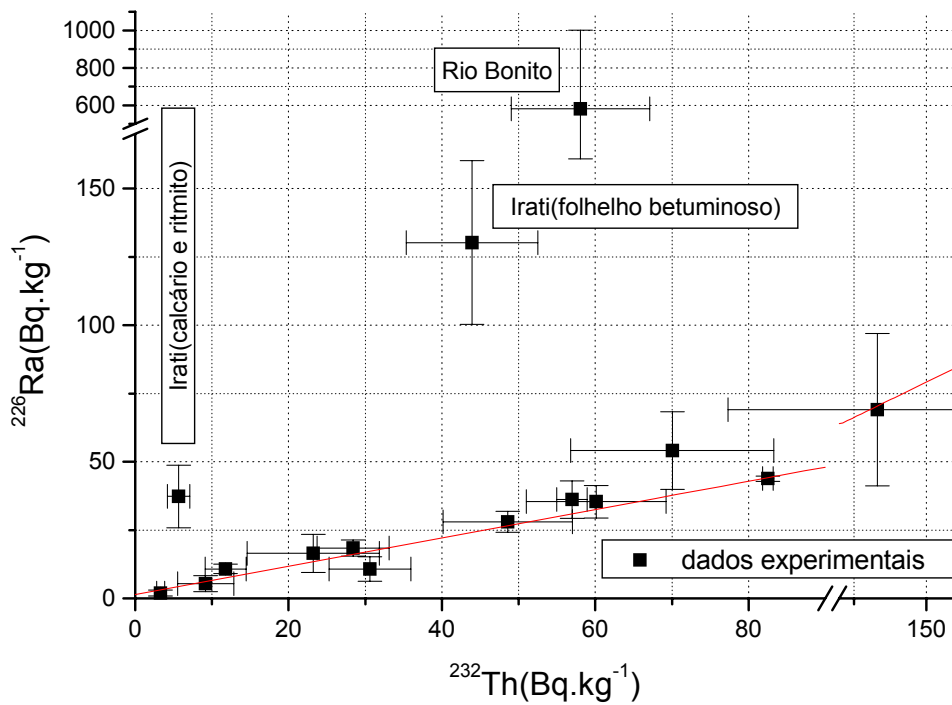


Figura 72 – Gráfico de correlação entre ^{232}Th e ^{226}Ra .

Excluindo-se os três pontos mais afastados, a correlação mostrada na Figura 72 é muito boa ($R=0,995$; $p<0,0001$). Conforme já discutido, as rochas analisadas das formações Irati e Rio Bonito possuem concentrações anômalas de ^{226}Ra devido possivelmente ao seu ambiente deposicional. Depois das formações Irati e Rio Bonito, os pontos mais afastados da reta são correspondentes à formação Palermo e à formação Furnas.

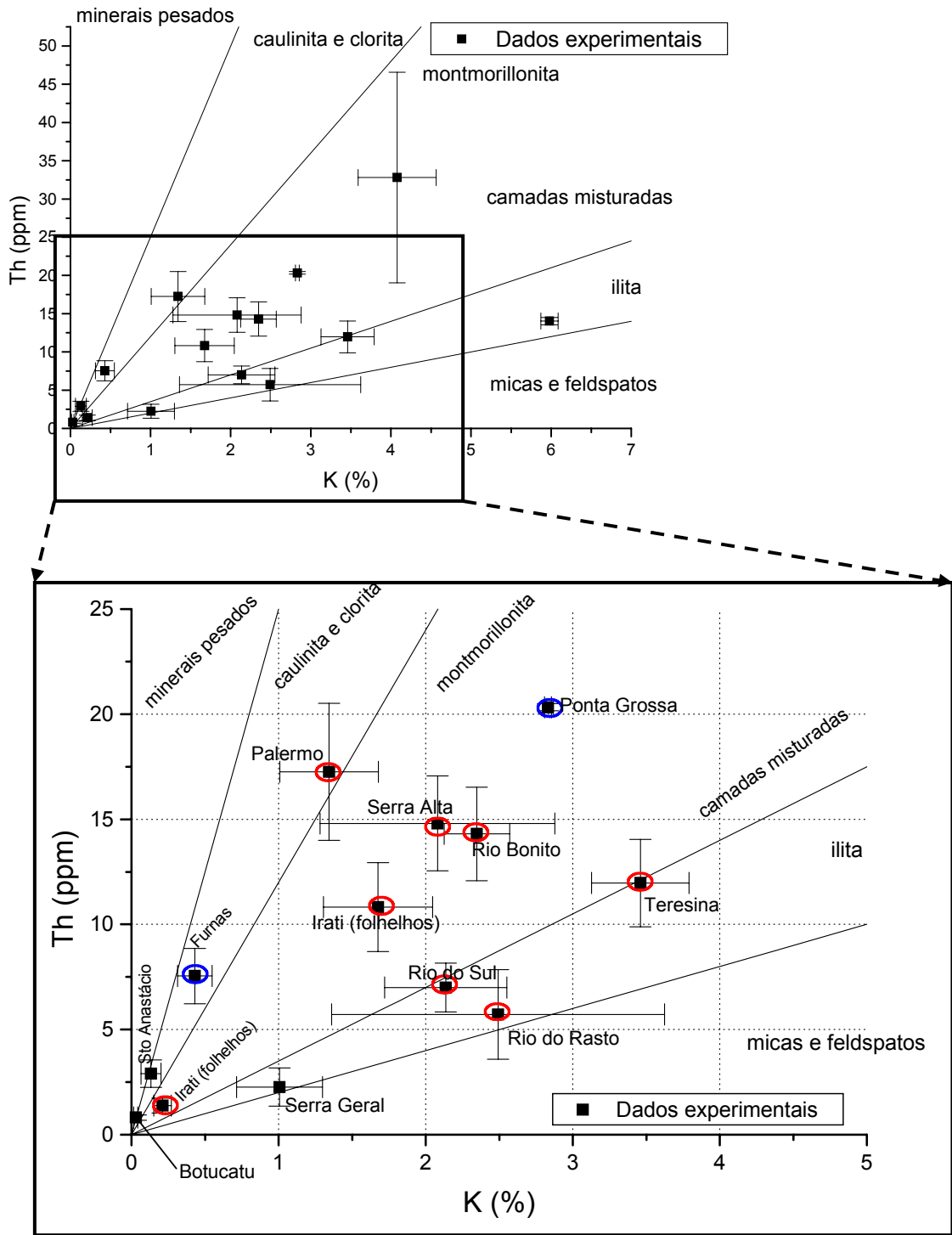


Figura 73 – Gráfico mostrando a relação entre eTh e do K nas diferentes formações geológicas. Os dados são as médias e os desvios padrão para cada formação. As formações com maior conteúdo de K, no gráfico menor superior, correspondem ao granito Cunhaporanga (Neoproterozóico) e ao riolito do Grupo Castro (Cambro-Ordoviciano). As formações circuladas em vermelho correspondem ao período Permiano, as circuladas em azul ao Devoniano, e as não envolvidas correspondem aos períodos entre o Triássico e o Cretáceo.

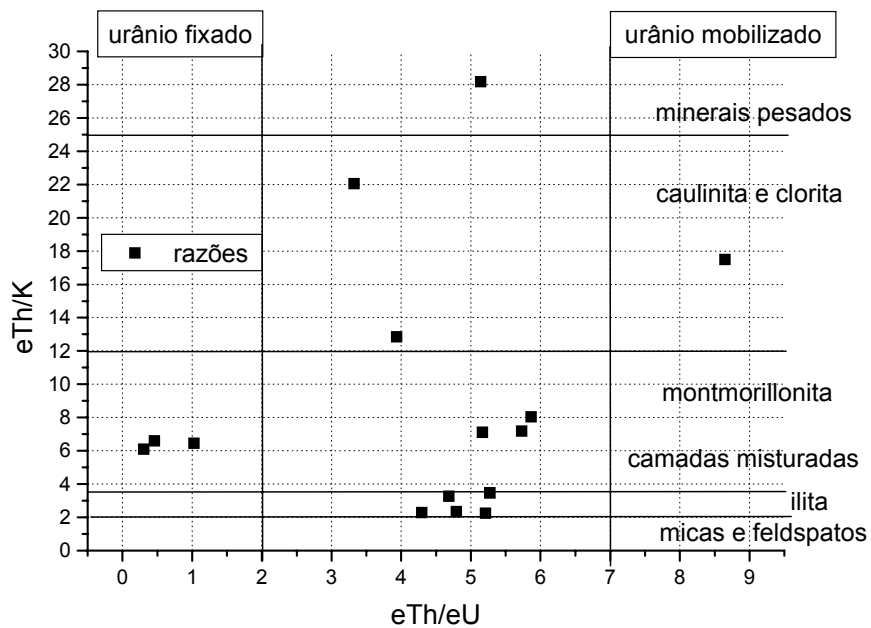


Figura 74 – O gráfico mostra a relação entre as razões eTh/K e eTh/eU para as diferentes formações geológicas.

Na Figura 74 os três pontos que apresentam razões médias de eTh/eU menores que 2 correspondem à formação Rio Bonito e à formação Irati (folhelhos e, calcários e ritmitos). A formação Furnas é a única que apresentou valor médio da razão eTh/eU maior que 7.

5.8 ESTIMATIVA DA DOSE DE RADIAÇÃO GAMA *OUTDOOR* DEVIDO AOS RADIONUCLÍDEOS

TERRESTRES

A variabilidade espacial em escala regional da dose de radiação gama *outdoor* se deve principalmente à distribuição dos solos e rochas na área em questão. Assim, a radioatividade das rochas da bacia do Rio Tibagi é que determinam em grande parte a variabilidade da dose regionalmente. Apesar de a região estudada ter sua superfície coberta essencialmente por solos, existe em geral certa correlação entre as concentrações de atividade encontradas nos solos e as encontradas nas rochas. Este é o motivo que dados aéreos de espectrometria gama são usados intensivamente para fins de mapeamento geológico e prospecção mineral (ADAMS; GASPARINI 1970; WILFORD et al. 1997).

Para complementar os resultados obtidos para as rochas, mediu-se a radioatividade de solos provenientes de seis diferentes formações geológicas. Os resultados são mostrados no Anexo I.

Ainda com o objetivo de comparação, foi elaborada uma síntese dos dados radiométricos do Projeto Serra do Mar Sul (CPRM; GSC; PGW, 1997). Estes resultados são mostrados no Anexo II. Síntese semelhante a esta foi feita por Bastos (2002) com os dados aéreos da sub-área 6 do Projeto São Paulo – Rio de Janeiro (CPRM, 2008). O Projeto Serra do Mar Sul é o levantamento aéreo de espectrometria gama mais próximo da bacia do Rio Tibagi, sendo que somente uma pequena parte da bacia é coberta pelos dados do projeto. Apesar disso o projeto cobre, em outras áreas, formações geológicas semelhantes às encontradas na bacia do Rio Tibagi, podendo assim, servir de parâmetro de comparação. Dez unidades geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Tibagi possuem estimativas na síntese feita através dos dados aéreos do Projeto Serra do Mar Sul.

Todos os resultados foram convertidos para unidades de dose ao se considerar a contribuição individual de cada radioelemento para a dose de radiação absorvida no ar conforme os valores da Tabela 3 (taxa de dose absorvida no ar por concentração de atividade de radioelemento).

Os gráficos da Figura 75, da Figura 76, da Figura 77 e da Figura 78 apresentam a comparação entre os valores médios de taxa de dose estimados com os resultados obtidos para as rochas, os solos e os dados aéreos.

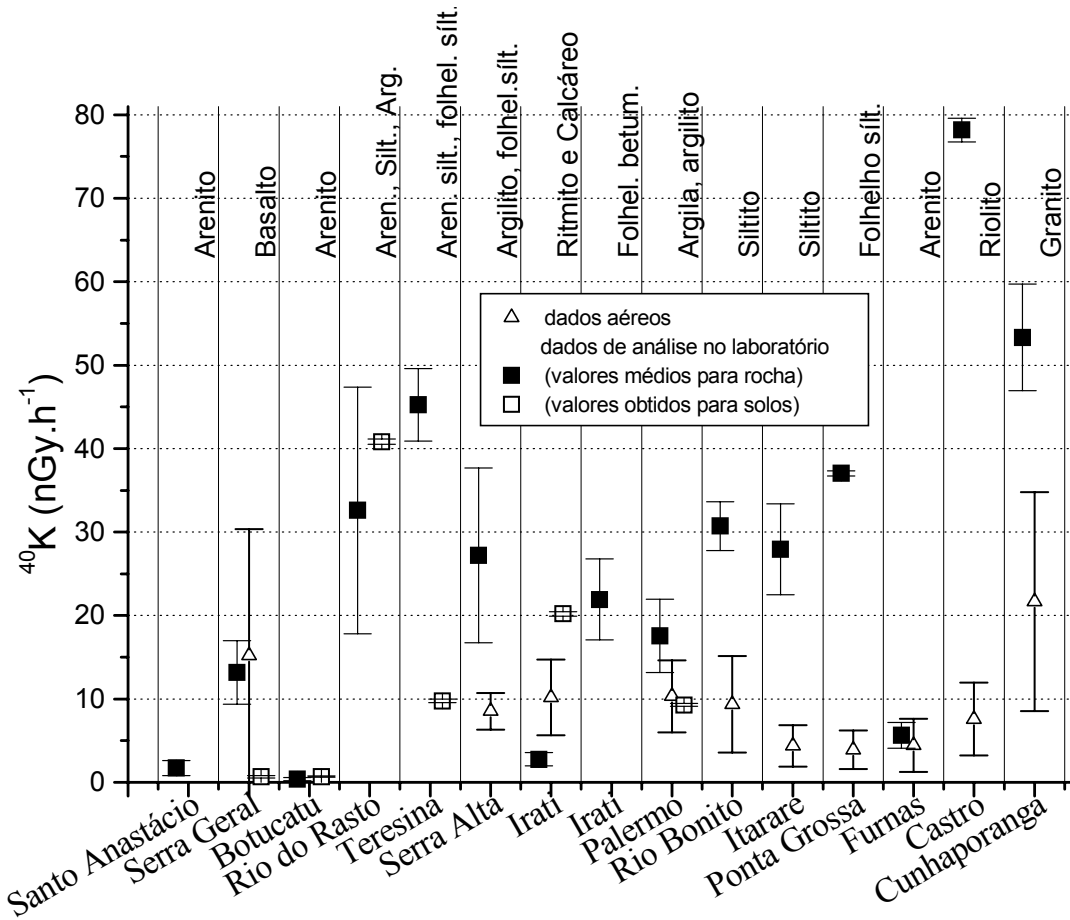


Figura 75 – Comparação entre os resultados de contribuição do ^{40}K para a dose estimados através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.

É interessante notar que para a maior parte das formações (Teresina, Serra Alta, Palermo, Rio Bonito, Itararé, Ponta Grossa, Cunhaporanga e Serra Geral) a dose de radiação devido ao ^{40}K estimada através das análises das rochas é maior que a estimada tanto pelos dados aéreos quanto pela análise dos solos em laboratório. Isso é condizente com o fato de, em geral, haver perda de potássio no processo de formação de solo. Em algumas formações isto não pôde ser verificado: na Formação Rio do Rasto provavelmente devido à variabilidade alta de ^{40}K nas diversas rochas da mesma formação; na Formação Furnas possivelmente por geralmente possuir uma camada de solo pouco desenvolvida; na Formação Botucatu houve o aumento de cerca de três vezes o conteúdo de K no solo em comparação à rocha.

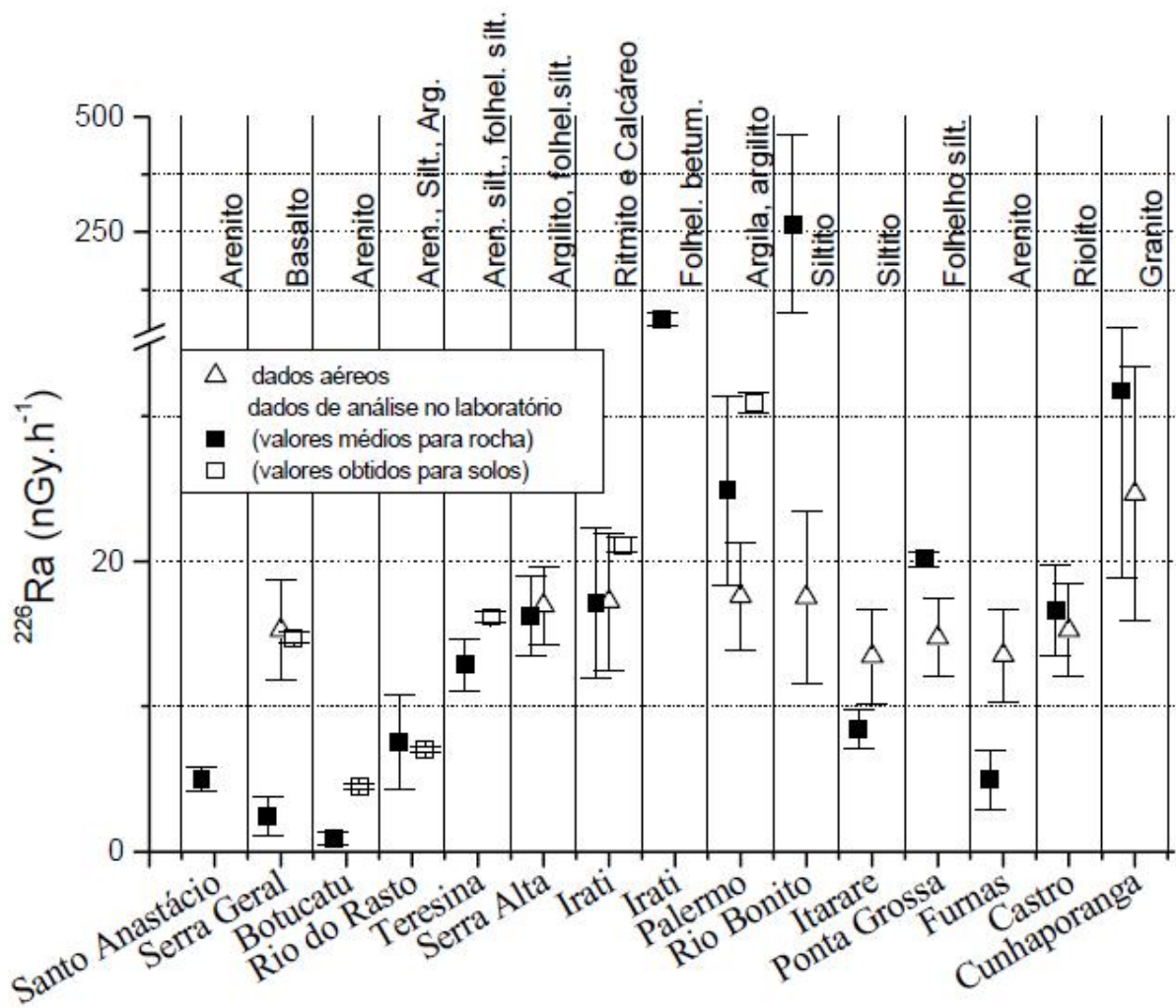


Figura 76 – Comparação entre os resultados de contribuição do ^{226}Ra para a dose estimada através dos dados aéreos e dos dados de análise de laboratório.

A Figura 76 mostra a comparação entre os valores obtidos para o ^{226}Ra . Valores mais próximos que no caso do ^{40}K foram encontrados para dose estimada com os dados de rochas e os dados de solos. O padrão que mais se repetiu com respeito à distinção de rochas e solos foi o de maiores valores atribuídos ao ^{226}Ra no solo em comparação com a rocha. Isso pode ser observado nos resultados para as formações Serra Geral, Botucatu, Teresina e Furnas. Comportamento oposto foi encontrado no caso das formações Ponta Grossa, Rio Bonito e Irati (folhelhos).

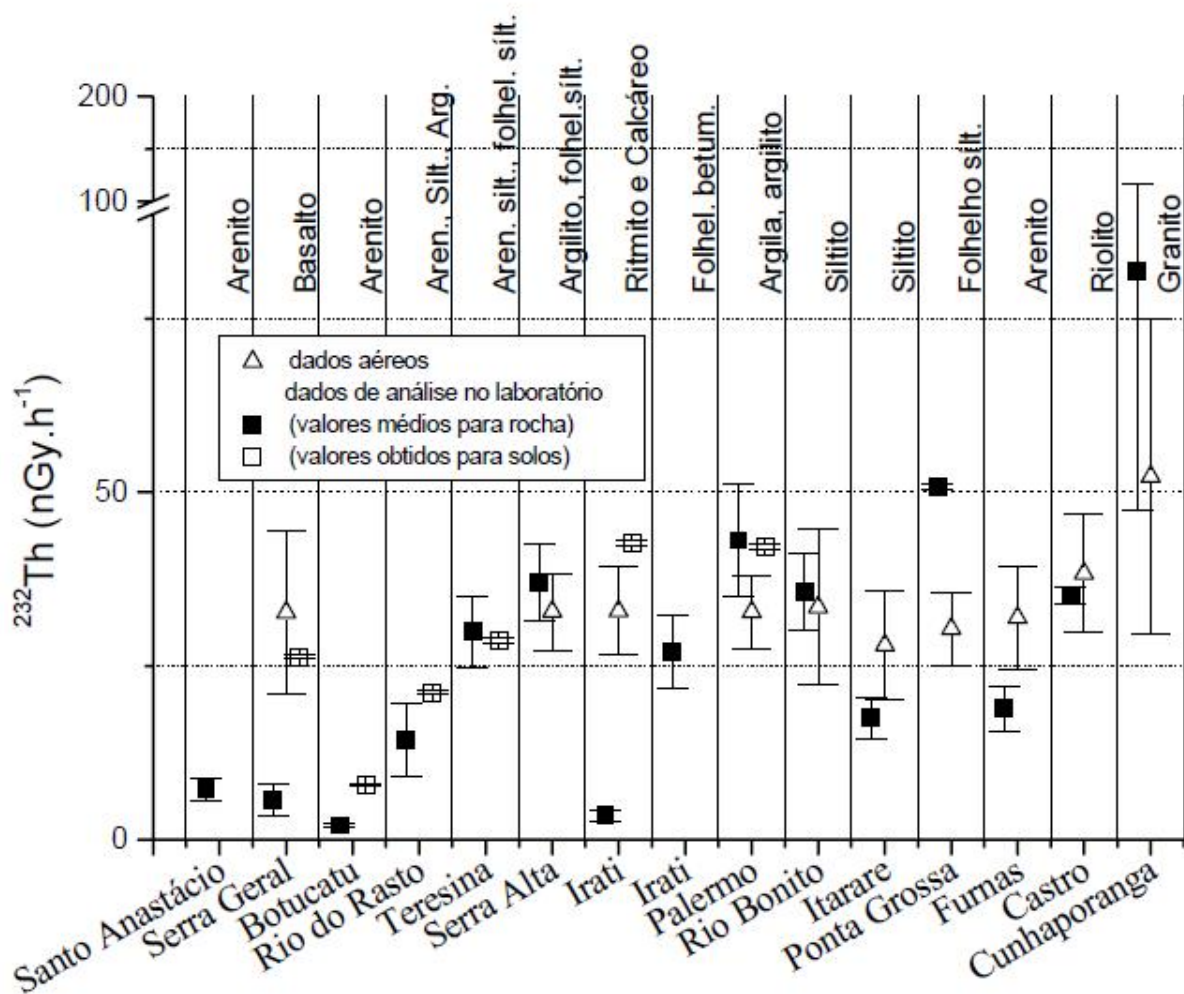


Figura 77 – Comparação entre os resultados obtidos para a contribuição para a dose do ^{232}Th através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.

As estimativas relacionadas ao ^{232}Th apresentaram comportamento similar às relacionadas ao ^{226}Ra . As maiores discrepâncias dizem respeito às formações Irati e Rio Bonito. Enquanto os folhelhos da Formação Irati e os siltitos da Formação Rio Bonito apresentam valores mais altos para a contribuição do ^{226}Ra , os valores de contribuição do ^{232}Th não se distinguem significativamente dos valores para os solos. Os valores para os calcários e ritmitos da Formação Irati relacionados ao ^{232}Th apresentam-se bem inferiores que os obtidos para o solo.

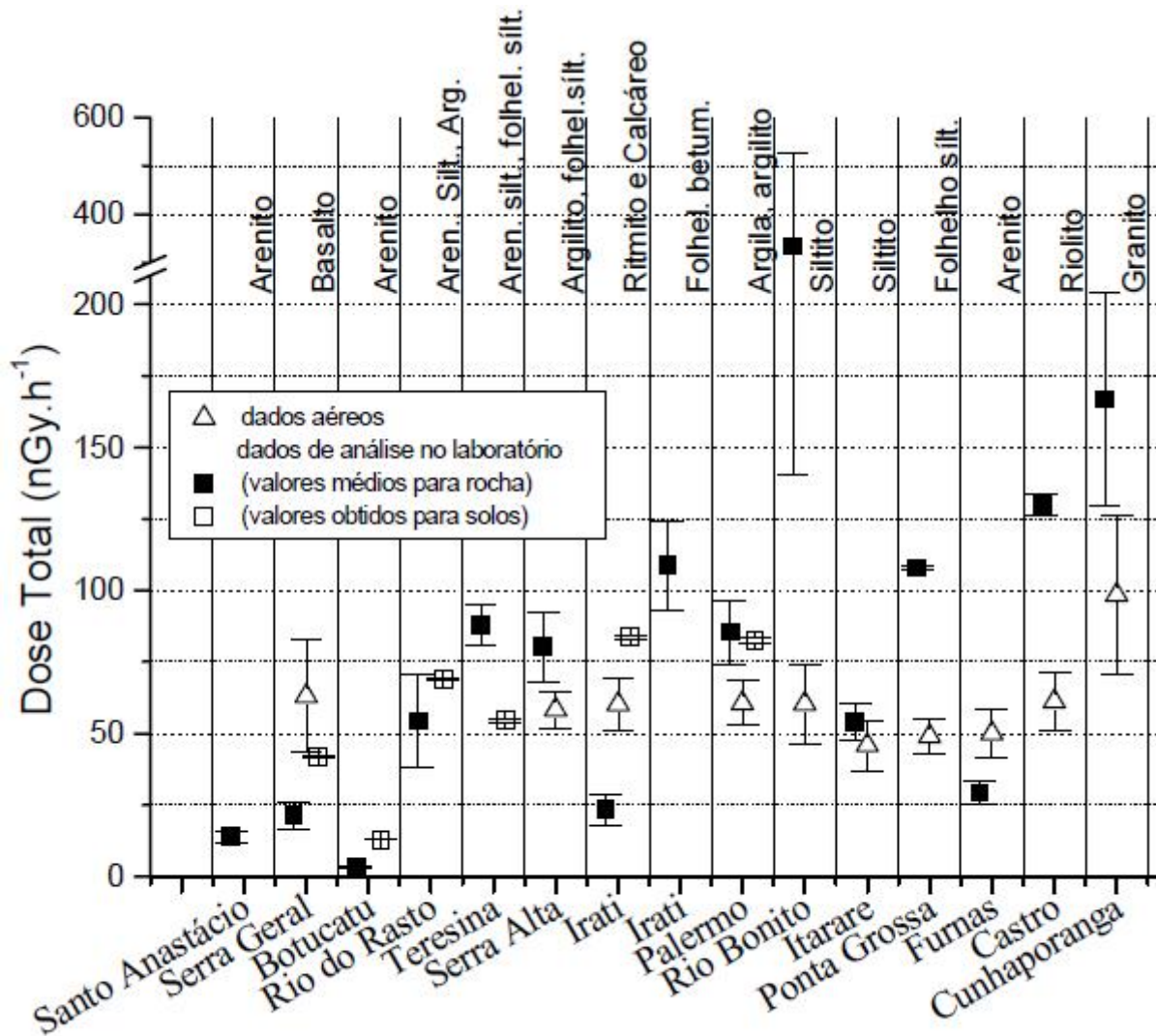


Figura 78 – Comparação entre os resultados obtidos para a taxa de dose total estimada através dos dados aéreos e dos dados de análise no laboratório.

A Figura 78 mostra a razão de dose total para as diversas formações. Fica evidente que a variabilidade de formação para formação encontrada nas rochas é maior que a encontrada nos solos e nos dados aéreos. Excluindo-se a Formação Rio Bonito, os valores mais altos de dose foram obtidos pelas rochas félsicas (riolito do grupo Castro $129,8 \pm 3,7$ nGy.h⁻¹ e granito Cunhaporanga 167 ± 37 nGy.h⁻¹). Os dois outros valores mais altos correspondem aos folhelhos da Formação Irati (109 ± 16 nGy.h⁻¹), devido à contribuição do ²²⁶Ra, e aos folhelhos sílticos da Formação Ponta Grossa ($107,9 \pm 0,7$ nGy.h⁻¹), devido à contribuição do ²³²Th. As formações mais recentes, em termos geológicos, apresentam os

menores valores de dose (os basaltos da Formação Serra Geral, $21,3 \pm 4,6 \text{ nGy.h}^{-1}$; e os arenitos das formações Botucatu e Santo Anastácio, $3,3 \pm 0,6 \text{ nGy.h}^{-1}$ e $13,9 \pm 2,0 \text{ nGy.h}^{-1}$, respectivamente).

Todas estas doses são similares às encontradas por outros autores para rochas semelhantes. Na Tabela 23 alguns resultados são sintetizados para ilustrar este fato.

Tabela 23 - Estimativas do presente trabalho juntamente com alguns outros valores publicados (média \pm desvio padrão, ou, média e intervalo de variação em parênteses).

Classes de rochas e Formações	Dose (nGy.h ⁻¹)
Ígneas máficas	
Formação Serra Geral	21,3 \pm 4,6
Bastos (2002)**	56 \pm 23
Grasty <i>et al.</i> (1984) *	21 (0 – 113)
Dickson e Scott (1997) *	10,1 (1,3 - 24,9)
Tzortzis <i>et al.</i> (2003)	10,3
Ígneas félsicas	
Riolito do grupo Castro	129,8 \pm 3,7
Granito Cunhaporanga	167 \pm 37
Corpos alcalinos de Poços de Caldas - Bastos (2002)**	227 \pm 38
Bastos (2002)**	96 \pm 37
Grasty <i>et al.</i> (1984) *	137,8 (0 – 932,6)
Dickson e Scott (1997) *	92,4 (12,3 - 221,8)
Nageswara Rao <i>et al.</i> (1996)	114
Sedimentares	
Formação Botucatu	3,3 \pm 0,6
Formação Santo Anastácio	13,9 \pm 2,0
Formação Irati (folhelhos)	109 \pm 16
Formação Ponta Grossa	107,9 \pm 0,7
Formação Rio Bonito (siltitos próximos ao carvão)	334 \pm 193
média das formações sedimentares não citadas	59 \pm 26
Bastos (2002)**	51 \pm 21
Grasty <i>et al.</i> (1984) *	80 (0 -1534)
Dickson e Scott (1997) *	68,3 (14,5 - 159,1)
Nageswara Rao <i>et al.</i> (1996)	69 (45 - 106)
Tzortzis <i>et al.</i> (2003) *	28,1

* Valores calculados usando as concentrações publicadas e os fatores de conversão da Tabela 3.

**Valores estimados através de dados aéreos.

A Formação Rio Bonito apresentou o maior valor de dose ($334 \pm 193 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$) devido principalmente à concentração anômala de ^{226}Ra . Como estes valores altos estão muito provavelmente associados aos extratos de carvão, sob o aspecto de proteção radiológica deve-se considerar principalmente o impacto radiológico da dose recebida pelos trabalhadores das minas de carvão. Utilizando os parâmetros da Tabela 4, considerando os valores médios de atividade de cada radionuclídeo encontrado para o siltito, e considerando também que os trabalhadores passam 6 horas diárias no interior da mina (2010 horas anuais), pode-se escrever a equação 47:

$$Dose = \left((0,92 \cdot A_{^{226}\text{Ra}} + 1,1 \cdot A_{^{232}\text{Th}} + 0,08 \cdot A_{^{40}\text{K}}) - 50 \right) \cdot \text{nGy} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 0,7 \cdot \text{Sv} \cdot \text{Gy}^{-1} \cdot 2010 \cdot \text{h} \cdot \text{a}^{-1} \quad \mathbf{47}$$

O valor estimado para o aumento de dose recebida pelos trabalhadores é cerca de $0,9 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Este valor está abaixo de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, que é o valor abaixo do qual a OECD (1997) não considera haver necessidade de qualquer remediação. Apesar disso, a proximidade do valor de dose encontrado com respeito ao valor limite, o fato de os parâmetros utilizados no modelo (Tabela 4) não condizerem exatamente às condições encontradas na mina, e a alta variabilidade de concentrações de ^{226}Ra na formação, apontam para a necessidade de uma análise mais cuidadosa em relação à proteção radiológica dos trabalhadores.

5.9 ESTIMATIVA DOS ÍNDICES PARA MONITORAMENTO DA RADIOATIVIDADE DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Várias das formações geológicas amostradas neste trabalho têm potencial para exploração de matéria prima para fins de construção. Inclusive, alguns dos afloramentos visitados são frentes de lavra abertas com este objetivo. A Tabela 24 mostra tais formações juntamente com o uso dado às rochas exploradas.

Tabela 24 - Materiais de construção provenientes das formações geológicas estudadas.

Formação	Matéria prima (rochas)	Material de construção
Serra Geral	Basalto	Brita asfáltica e de concreto, revestimento de pisos
Botucatu	Arenito Arenito silicificado	Areia para argamassa/reboco e Revestimento de pisos e paredes.
Serra Alta e Palermo	Argilito	Cerâmica, tijolos e telhas
Irati	Calcário, ritmito e folhelho betuminoso	Cal para cimento e revestimentos
Castro	Riolito	Brita asfáltica e de concreto.
Cunhaporanga	Granito	Revestimentos e brita asfáltica e de concreto

Através da equação 34 calculou-se o valor do Ra_{eq} para cada uma das amostras coletadas das formações citadas na Tabela 24. A Tabela 25 apresenta os valores de Ra_{eq} obtidos.

Tabela 25. Valores de Ra_{eq} obtidos para as amostras das formações geológicas estudadas.

Formação	Ra_{eq} ($Bq.kg^{-1}$)	
	Média e desvio padrão	Intervalo de variação
Serra Geral (8)	43 ± 12	25 – 57
Botucatu (3)	$7,4 \pm 1,6$	5,7 – 8,9
Palermo (8)	187 ± 40	134 – 236
Serra Alta (4)	172 ± 27	135 – 194
Irati (20)	87 ± 78	31 – 269
Castro (3)	262 ± 12	253 – 275
Cunhaporanga (2)	358 ± 120	273 – 442

Apenas uma amostra, proveniente do granito Cunhaporanga, ultrapassou o limite de $370 Bq.kg^{-1}$, correspondente ao critério de dose de $1,5 mSv.a^{-1}$. É interessante notar que as duas amostras deste granito apresentaram valores bastante distintos indicando que variações de radioatividade podem ser grandes dentro de uma mesma suíte granítica. Por causa disso, apesar de amostragens esporádicas, como a apresentada por Anjos (2005), serem ferramentas

úteis para se averiguar o risco radiológico de granitos usados comercialmente, seria importante haver um monitoramento mais contínuo das peças extraídas.

O índice de concentração de atividade (equação 38) também foi calculado para cada uma das amostras. A Tabela 26 mostra os resultados obtidos.

Tabela 26 - Índices de concentração de atividade obtidos para as amostras estudadas.

Formação	Índice	Critério de dose para uso		
		Superficial $0,3 \text{ mSv.a}^{-1}$ ($I \leq 2$)	Grandes quantidades 1 mSv.a^{-1} ($I \leq 1$)	$0,3 \text{ mSv.a}^{-1}$ ($I \leq 0,5$)
Serra Geral (8)	$0,17 \pm 0,04$	Ac.	Ac.	Ac.
	$0,10 - 0,22$	Ac.	Ac.	Ac.
Botucatu (3)	$0,03 \pm 0,01$	Ac.	Ac.	Ac.
	$0,02 - 0,03$	Ac.	Ac.	Ac.
Palermo (8)	$0,67 \pm 0,14$	Ac.	Ac.	Rej.
	$0,48 - 0,85$	Ac.	Ac.	Rej.
Serra Alta (4)	$0,64 \pm 0,11$	Ac.	Ac.	Rej.
	$0,49 - 0,72$	Ac.	Ac.	Rej.
Irati (20)	$0,31 \pm 0,28$	Ac.	Ac.	Rej.
	$0,11 - 0,96$	Ac.	Ac.	Rej.
Castro (3)	$1,03 \pm 0,04$	Ac.	Rej.	Rej.
	$1,00 - 1,08$	Ac.	Rej.	Rej.
Cunhaporanga (2)	$1,32 \pm 0,42$	Ac.	Rej.	Rej.
	$1,02 - 1,62$	Ac.	Rej.	Rej.

Todos os resultados da Tabela 26 mostram índice menor que dois, satisfazendo o critério mais rigoroso de dose ($0,3 \text{ mSv.a}^{-1}$) para materiais de construção de uso mais restrito (ex. revestimento e telhas). Esta observação inclui a amostra de granito cujo valor do Ra_{eq} excedeu 370 Bq.kg^{-1} .

Quando considerado o uso em maiores quantidades (ex. brita, tijolos, areia), as amostras de riolito do grupo Castro e de granito do Cunhaporanga não satisfizeram o critério de dose menos rigoroso (1 mSv.a^{-1}). Isso indica que o uso como brita de concreto dado atualmente a essas rochas merecem atenção do ponto de vista de proteção radiológica, requerendo uma análise mais cautelosa com cálculos de dose que levem em conta os cenários específicos onde o material é usado tipicamente.

A sugestão da OECD (1999) é que materiais que obtenham índice menor que 0,5 não devem ser alvo de nenhum controle. As únicas formações que

estão isentas de qualquer restrição segundo este critério mais rigoroso para materiais usados em grandes quantidades são as formações Botucatu e Serra Geral.

Grande parte dos estudos radioecológicos que medem radioatividade de materiais de construção (ex. Xinwei, 2005; Ahmed, 2005; Ngachin et al., 2007) consideram o uso dado ao material mas não consideram a proveniência geológica do material. Normalmente os resultados são listados de acordo com a localização política (país, estado, província, cidade). A proveniência geológica ou as possíveis associações mineralógicas normalmente são citadas quando a ligação com a geologia é mais direta, como no caso de granitos (El-Arabi, 2007; Anjos, 2005). Neste trabalho, a análise radioecológica concomitante com a análise geológica assinala para a utilidade, do ponto de vista radioecológico, de se ter conhecimento sobre a distribuição da radioatividade e dos fatores que determinam sua variabilidade nas formações geológicas com potencial de exploração para materiais de construção.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a técnica de espectrometria de raios gama de alta resolução foi utilizada para estudar amostras de formações rochosas no contexto geológico da bacia hidrográfica do Rio Tibagi. A implantação no LFNA das fases ausentes do procedimento de análise de amostras geológicas foi bem sucedida e incluíram o processo de preparação de tais amostras, a adequação da geometria, a calibração da eficiência, a correção da auto-atenuação e atenuação do fundo, e a validação da calibração. Foi possível estimar as concentrações de atividade dos radioisótopos ^{228}Th e ^{228}Ra da série do ^{232}Th , ^{238}U , ^{234}Th e ^{226}Ra da série do ^{238}U , e ^{40}K . Além da medida da radioatividade em si e a apresentação da sua variabilidade nas diversas formações, analisou-se os resultados sob o ponto de vista geológico e sob o ponto de vista radioecológico.

No que diz respeito à implantação das fases ausentes da análise de rochas, dois aspectos merecem destaque, as correções para a auto-atenuação e a atenuação do fundo pelas amostras.

Os fatores de correção do efeito de auto-atenuação para as eficiências de um detector de HPGe, usado para as análises de radionuclídeos em rochas e solos, foram calculados através de medidas de transmissão gama em 18 amostras geológicas para 17 energias no intervalo de 59 a 1409 keV. As amostras incluem vários litotipos e três materiais de referência da IAEA. Estes dados permitiram um bom ajuste para a função, teoricamente deduzida, que modela a dependência do fator de correção da auto-atenuação com a densidade das amostras. A dependência com a energia para energias maiores de 100 keV pôde ser modelada empiricamente. A dependência com energias menores se relacionaram muito bem com valores dos coeficientes de atenuação de massa da sílica calculados pelo software WinXCom (GERWARD, 2001). A função encontrada pode ser usada posteriormente para corrigir o efeito da auto-atenuação em análises de espectrometria gama de outras amostras geológicas no intervalo de energia estudado.

Dificuldades encontradas em medidas da radiação de fundo inspiraram o desenvolvimento de um modelo semi-empírico para a atenuação do fundo pela amostra. Resultados mostram que este modelo pode reduzir os LLD's vários por cento na análise de amostras cilíndricas, e mais de 10 % para energias

menores, dependendo da altura da amostra. Isso indica que o modelo é uma ferramenta interessante, especialmente para determinações de baixos níveis de radioatividade ambiental. As hipóteses assumidas neste trabalho são bastante gerais e podem ser usadas para gerar correções similares para outras geometrias. De particular interesse é a geometria de béquer Marinelli.

Ao todo foram medidas 87 amostras de rocha de 14 formações geológicas. Conforme esperado, as rochas ígneas félsicas apresentaram radioatividade bem maior que as rochas máficas analisadas. Em geral, as camadas sedimentares mais radioativas estão relacionadas a níveis com maior conteúdo de argila, ou a níveis que apresentam matéria orgânica na forma de betume ou carvão. Na maior parte dos casos a variabilidade da radioatividade por formação é dependente da diversidade litológica apresentada pela formação no ponto de afloramento amostrado. As razões eTh/eU e eTh/K mostraram-se ferramentas úteis para indicações de fácies geoquímicas. Entre as indicações que corroboraram com hipóteses geológicas já conhecidas são os baixos valores das razões eTh/eU encontrados para as formações Rio Bonito e Irati, condizendo com a hipótese de deposição em ambiente redutor. Os altos valores desta mesma razão para a Formação Furnas se enquadram com a possibilidade, levantada por outras observações geológicas, de sua deposição ter sido em águas rasas (fluvial a nerítico). A grande variabilidade da razão eTh/eU de extrato para extrato da Formação Rio do Rasto corrobora também com a hipótese de seu ambiente de deposição ter sido possivelmente o de planície de marés. A razão eTh/K encontrada para o arenito Furnas corrobora com o fato de sua matriz ser caulínica. As indicações que menos se ajustaram com as hipóteses geológicas conhecidas dizem respeito à Formação Ponta Grossa, onde a razão eTh/K não corrobora com o conteúdo micáceo do siltito, nem a razão eTh/eU aponta para o regime deposicional hipotético desta formação em águas calmas e profundas.

As contribuições das rochas para as razões de dose de radiação gama *outdoor* foram calculadas e estão de acordo com os valores apresentados por outros autores para rochas similares. Excluindo-se a Formação Rio Bonito, os valores mais altos de dose foram obtidos pelas rochas félsicas (riolito do grupo Castro $129,8 \pm 3,7$ nGy.h⁻¹ e granito Cunhaporanga 167 ± 37 nGy.h⁻¹). Os dois outros valores mais altos correspondem aos folhelhos da Formação Irati (109 ± 16 nGy.h⁻¹), devido à contribuição do ²²⁶Ra, e aos folhelhos sílticos da Formação Ponta Grossa

($107,9 \pm 0,7 \text{ nGy.h}^{-1}$), devido à contribuição do ^{232}Th . As formações mais recentes, em termos geológicos, apresentaram os menores valores de dose (os basaltos da Formação Serra Geral, $21,3 \pm 4,6 \text{ nGy.h}^{-1}$; e os arenitos das formações Botucatu e Santo Anastácio, $3,3 \pm 0,6 \text{ nGy.h}^{-1}$ e $13,9 \pm 2,0 \text{ nGy.h}^{-1}$, respectivamente). O valor médio encontrado para as rochas sedimentares das outras formações analisadas é igual a $59 \pm 26 \text{ nGy.h}^{-1}$. A Formação Rio Bonito apresentou o maior valor de dose ($334 \pm 193 \text{ nGy.h}^{-1}$) devido principalmente à concentração anômala de ^{226}Ra . Uma análise mais detalhada mostrou que os trabalhadores da mina de carvão amostrada não estão sob risco radiológico relacionado à radiação gama.

O parâmetro R_{eq} , radioequivalente, proposto por Beretka e Mathew (1985), e o índice de concentração de atividade, proposto pela OECD (1999) para monitoramento de radioatividade ambiental, foram calculados para as rochas que são utilizadas como materiais de construção. Somente uma amostra atingiu valores mais altos que 370 Bq.kg^{-1} , uma amostra do granito Cunhaporanga.

Com respeito ao índice de concentração de atividade, todos os resultados mostraram índice menor que dois, satisfazendo o critério mais rigoroso de dose ($0,3 \text{ mSv.a}^{-1}$) para materiais de construção de uso mais restrito (ex. revestimento e telhas). Esta observação inclui a amostra de granito cujo valor do R_{eq} excedeu 370 Bq.kg^{-1} . Quando considerado o uso em maiores quantidades (ex. brita, tijolos, areia), as amostras de riolito do grupo Castro e de granito do Cunhaporanga não satisfizeram o critério de dose menos rigoroso (1 mSv.a^{-1}). Isso indica que o uso como brita de concreto dado atualmente a essas rochas merecem atenção do ponto de vista de proteção radiológico, requerendo uma análise mais cautelosa com cálculos de dose que levem em conta os cenários específicos onde o material é usado tipicamente. Somente as formações Botucatu e Serra Geral obtiveram índices menores que 0,5, de maneira a estarem isentas de qualquer restrição quanto ao uso como materiais de construção de acordo com a sugestão da OECD (1999).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J.A.S.; GASPARINI, P. *Gamma-ray spectrometry of rocks*. Amsterdam: Elsevier Publications, 1970.

AHMED, N. K. Measurement of natural radioactivity in building materials in Qena city, Upper Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.83, p. 91- 99, 2005.

ANJOS, R.M. et al. Natural radionuclide distribution in Brazilian commercial granites. *Radiation Measurements*, v.39, p.245-253, 2005.

ANJOS, R. M. et al. Radiometric analysis of Quaternary deposits from the southeastern Brazilian coast. *Marine Geology*, v. 229, p. 29-43, 2006.

BASTOS, R. O. *Radiação gama natural de distintos litotipos e a estimativa de dose a eles associada, em municípios do leste do Estado de São Paulo*. 2002. Tese (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, Brasil.

BASTOS, R. O.; ANDRELLO, A.C.; APPOLONI, C. R. Gamma-ray measurements in uppermost soil profile of a grazing area around Londrina city, Paraná State, Brazil. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE/ VII ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 2005, Santos, SP, Brazil. *CD INAC 2005*. Rio de Janeiro: ABEN, 2005. Paper 1449, p. 1-10.

BASTOS, R. O.; PASCHOLATI, E. M. Environmental gamma radiation in municipalities of Eastern of São Paulo State, Brazil. *TERRAE*, Campinas, v.2, n. 1-2, p.37-45, 2005.

BASTOS, R. O.; APPOLONI, C. R. Modeling Background Attenuation by Sample Matrix in Gamma Spectrometric Analyses. In: 8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE NATURAL RADIATION ENVIRONMENT, 2007, Búzios, RJ, Brazil. NRE VIII Book of Abstracts. Rio de Janeiro: Edil Artes Gráficas, 2007. p. 95.

BASTOS, R. O.; FERREIRA, A. O.; APPOLONI, C. R. Self-Attenuation Correction in Gamma-Ray Spectrometric Analyses of Geological Samples Using the Transmission Method. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE/ VIII ENAN, 2007, Santos, SP, Brazil. *INAC 2007 DVD*. Belo Horizonte: DISCMIDIA, 2007. p. 1-8.

BERETKA, J.; MATHEW, P. J. Natural Radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*, v.48, n.1, p.87-95, Jan. 1985.

BIZZI, L.A. et al. Geologic Map of Brazil, GIS, at the 1:2 500 000 scale. *Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil*, 2001. CDROM.

BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENÓRIO, R.; GARCÍA-LEÓN, M. On Self-attenuation Corrections in Gamma-ray Spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, v.48, issue 8, p.1125-1126, Aug.1997.

CARLOS, D.U. et al. Radioactivity distribution in some Permian sediments from the Irati and Corumbataí Formations of the Paraná Basin, Southeastern Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, v.60, issue 1, p.63-77, Jan. 2004.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. *AERO, Brazil Aerogeophysical Projects Database*. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/aero/aero.htm>>. Access in: 05 march 2008.

CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, n.40, p.586-593, 1968.

DICKSON, B.L.; SCOTT, K.M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys – adding the geochemical factors. *Journal of Australian Geology & Geophysics*, v.17, n.2, p.187-200. 1997.

DURRANCE, E.M. *RADIOACTIVITY IN GEOLOGY: principles and applications*. Chichester, England: Ellis Horwood, 1986.

EIKENBERG, J. *Radium Isotope Systematics in Nature: Applications in Geochronology and Hydrogeochemistry*. 2002. Habilitation Thesis, Earth Science Department, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich.

EL-ARABI, A.M. ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K concentrations in igneous rocks from eastern desert, Egypt and its radiological implications. *Radiation Measurements*, v. 42, p. 94-100, 2007.

FERREIRA, A.O. *Distribuição de Radionuclídeos em um afloramento de sedimentos Permianos da Formação Irati na Bacia do Paraná*. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FIRESTONE, R.B. et al. *Table of Isotopes*, 8 ed., v.1-2, 1999.

GEOLOGICAL SURVEY OF CANADA (GSC), GEOLOGICAL SURVEY OF BRAZIL (CPRM), PATERSON GRANT & WATSON LTD (PGW). Brazil Airborne Radiometric Mapping Project (BARMP). *Technical Report and Survey Atlas*, Ottawa, Canada, 1997.

GERWARD, N. et al. X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM. *Radiation Physics and Chemistry*, v.60, p.23–24, jan. 2001.

GRASTY, R.L. et al. *Natural background radiation in Canada*. Geological Survey of Canada, Ottawa, Bulletin 360, 1984.

HUNT, C.B. *Geology of Soils: Their evolution, classification and uses*. San Francisco: W.H. Freeman, 1972.

IAEA. *Official Instructions for the IAEA-CU-2007-03 world wide open proficiency test on the determination of radionuclides in soil, spinach and water*. IAEA Reference Materials Group, Chemistry Unit, Seibersdorf, Austria, 2007.

IAEA. *Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data*. TECDOC-1363. IAEA, Vienna, Austria, 2003.

IAEA. *Measurement of Radionuclides in food and the environment: A Guidebook*. Technical Reports series n.295. Vienna: IAEA, 1989.

IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. (ed.) *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. Oxford: Clarendon Press, 1982.

KATHREN, R.L. "NORM Sources and Their Origins". *Applied Radiation and Isotopes*, v. 49, issue 3, p.149-168, mar. 1998.

KNOLL, G.F. *Radiation Detection and Measurement*. 3.ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.

KRUPKA, K.M.; SERNE, R.J. *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*. 2002. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, Richland, Washington.

LEINZ, V.; BARTORELLI, G.; SADOWSKI, G.R. *Sobre o comportamento especial do trapp basáltico da Bacia do Paraná*. Sociedade Brasileira de Geologia, 1966. v.15, n.4, p.79-91.

LEO, W.R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments: A How-to Approach*. 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.

MACFARLANE, P.A. et al. *The Dakota Aquifer Program Annual Report, FY89*. Appendix B. Kansas Geological Survey, Open-File Rept. 90-27. 1989. Available in: <<http://www.kgs.ukans.edu/Dakota/vol3/fy89/index.htm>>. Access in: 06 march 2008.

MELFI, A.J.; PICCIRILLO, E.M.; NARDY, A.J.R. *Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin – An Introduction*. In: PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. (Ed.). *The mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. IAG/USP, 1988. p.1-13.

MINEROPAR. *Geoquímica de Solo - Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. In: *Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná*. Curitiba: Mineropar, 2005.

MOREIRA, A. C.; APPOLONI, C. R. Mass attenuation coefficient of the Earth, Moon and Mars samples over 1 KeV-100 GeV energy range. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 64, issue 9, 1065-1073, sept. 2006.

NAGESWARA RAO. et al. Natural radioactivity in soil and radiation levels of Rajasthan. In: *Radiation Protection Dosimetry*, v.63, n.3, 207-216, 1996.

NGACHIN, M. et al. Assessment of natural radioactivity and associated radiation hazards in some Cameroonian building materials. *Radiation Measurements*, v.42, p. 61 – 67, 2007.

Organization for Economic Cooperation and Development. Radiation protection (OECD), 88. *Recommendations for the implementation of Title VII of the European Basic Safety Standards Directive (BSS) concerning significant increase in exposure due to natural radiation sources*. European Commission, 1997.

Organization for Economic Cooperation and Development. Radiation protection (OECD), 112. *Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials*. European Commission, 1999.

PASCHOLATI, E. M. et al. Survey of environmental gamma radiation around Itu (SP). In: XI ENFIR/ IV ENAN JOINT NUCLEAR CONFERENCES, 1997, Poços de Caldas, MG. *Anais...* 1997, p. 1-6.

PETRI, S.; FÚLFARO, V.J. *Geologia do Brasil*. São Paulo: Queros/ Edusp, 1983.

PETTIJOHN, F.J. *Sedimentary Rocks*. 2. ed. New York: Harper & Brothers, 1957.

PINESE, J. P. P. Síntese Geológica da Bacia do Rio Tibagi. In: MEDRI, M. E.; BIANCHINI, E.; SHIBATTA, O. A.; PIMENTA, J. A. (Org.). *A Bacia do Rio Tibagi*. Londrina: MC Gráfica Editora, 2002. p.21-38.

PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. (Ed.). Petrogenetic aspects of continental flood basalt-rhyolite suites from the Parana Basin (Brazil). In: PICCIRILLO, E.M. et al. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo: USP/IAG, 1988.

PRÓ-MINÉRIO. *Mapa Geológico do estado de São Paulo*. São Paulo: SICCT/ Governo de São Paulo, 1981. v.1-2.

RAMLI, A.T. Environmental Terrestrial Gamma Radiation Dose and its Relationship with Soil Type and Underlying Geological Formations in Pontian District, Malaysia. *Applied Radiation and Isotopes*, v.48, n.3, p.407-412, Mar. 1997.

RAYA, J.P.B. *Aplicaciones de la Espectrometría Gamma y Alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares*. 1995. Tese (Doctorado en Física) - Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, Sevilla.

RIBEIRO, F.B. et.al. Uranium and Thorium series disequilibrium in quaternary carbonate deposits from the Serra da Bodoquema and Pantanal do Miranda, Mato Grosso do Sul State, central Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, v.54, issue 1, p.153-173, Jan. 2001.

SANTOS, R. N. *Implantação da metodologia de espectrometria alfa para determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas: aplicação ao estudo do desequilíbrio radioativo na ilha da Trindade*. 2001. Tese (Doutorado em Geofísica) – IAG, USP, São Paulo, Brazil.

SANTOS, R. N.; SILVA, H. S. B. Comportamento de ^{238}U , ^{234}U , ^{228}Ra e ^{226}Ra na alteração de rochas: estudo dos granitóides de Morungaba (SP) e águas

subterrâneas de suas fraturas. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - 2005/ VII ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 2005, Santos, SP. *anais...* 2005.

SCHLUMBERGER, Log Interpretation Charts 2005. Disponível em: <http://www.slb.com/content/services/resources/books/log_charts/index.asp?>. Acesso em 05 Mar 2008.

SCHNEIDER, R.L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: SBG, 1974. v.1, p.41-65.

TZORTZIS M. et al. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. *Radiation Measurements*, v.37, n.3, p.221-229, June 2003.

UNSCEAR. *Sources and Effects of Ionizing Radiation: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. United Nations, New York, 1993.

VEIGA, R. et al. Measurement of natural radioactivity in Brazilian beach sands. *Radiation Measurements*, v.41, p.189 – 196, 2006.

WEAST, R.C.; ASTLE, M.J. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 60 ed., Florida: CRC PRESS, 1980.

WILFORD, J.R.; BIERWIRTH, P.B.; CRAIG, M.A. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. *Journal of Australian Geology & Geophysics*, v.17, n.2, p.201-216, 1997.

XINWEI, L. Natural radioactivity in some buildingmaterials of Xi'an, China. *Radiation Measurements*, v. 40, p.94 – 97, 2005.

"

"

"

"

"

"

"

"

.....CPGZQU

ANEXO A

PERFIS DE SOLOS E INTEMPERISMO DE ROCHAS

1. Rocha intemperizada, regolito e solo proveniente da Formação Serra Geral

Algumas amostras de rochas alteradas provenientes da Formação Serra Geral foram analisadas com o objetivo de averiguar o comportamento dos elementos radioativos no processo de intemperismo. As fotos mostradas na Figura 79 ilustram as amostras analisadas. Os resultados são mostrados na Figura 80 e na Figura 81.

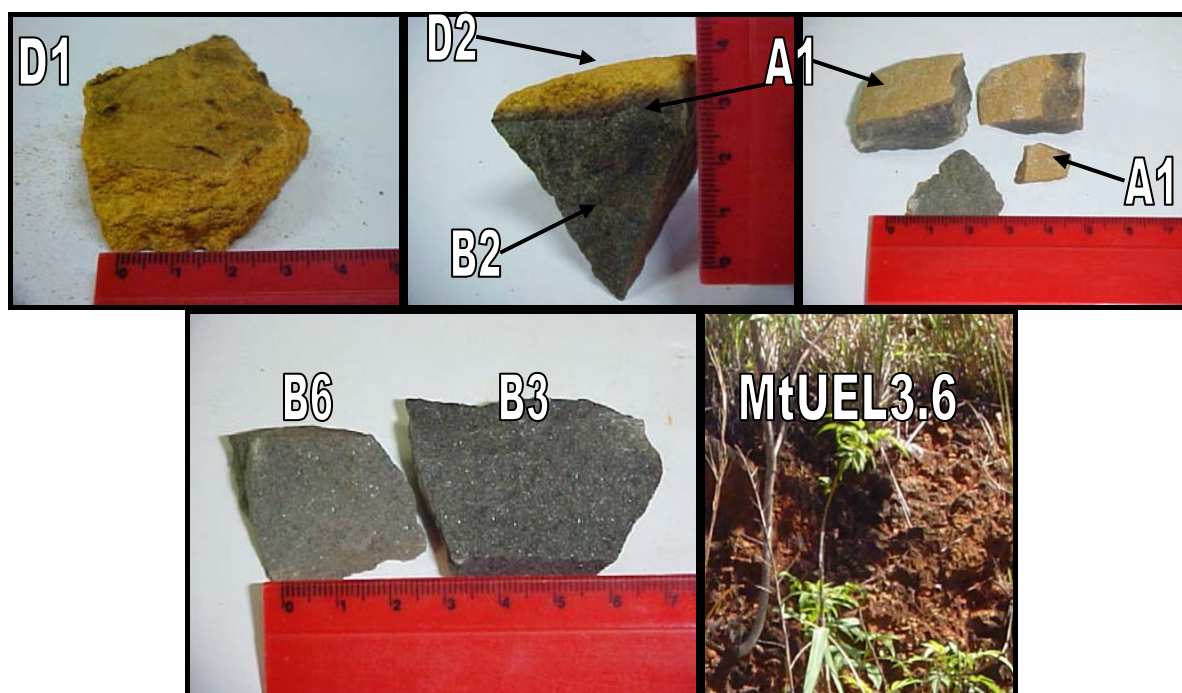


Figura 79 - Fotos das várias fases de alteração de uma rocha basáltica. Em ordem crescente de intemperismo: B3 e B2, rocha fresca; B6 rocha semelhante à rocha fresca, mas mais fosca, indicando início de alteração no plagioclásio; A1, primeira faixa de alteração visível sobre a rocha fresca; D2, material detrítico mais próximo de A1; D1, regolito e rigosolo; MtUEL 3.6, solo maduro.

Dos principais minerais constituintes deste tipo de rocha (piroxênio e plagioclásio) o plagioclásio é mais prontamente intemperizado, transformando-se em argilominerais. Enquanto na rocha fresca o plagioclásio se mostra brilhante, no início do intemperismo a rocha como um todo apresenta coloração mais fosca, conforme mostrado através das amostras B6 e B3 na Figura 79.

A Figura 80 mostra como variam as concentrações de atividade com o processo de intemperismo. Há uma diminuição da concentração de atividade do ^{40}K , e um aumento nas atividades de ^{232}Th , ^{238}U e ^{226}Ra . A Figura 81 mostra que a razão eTh/eU não apresenta um padrão de variação, enquanto que a razão eTh/K aumenta muito com o intemperismo. Estes resultados seguem o padrão indicado por Dickson e Scott (1997).

É muito interessante observar que todas as variações citadas no parágrafo anterior dizem respeito às fases finais do processo de intemperismo. Observa-se nos gráficos que a amostra A1 (veja Figura 79) apresenta as mesmas concentrações e razões que as amostras de rocha frescas.

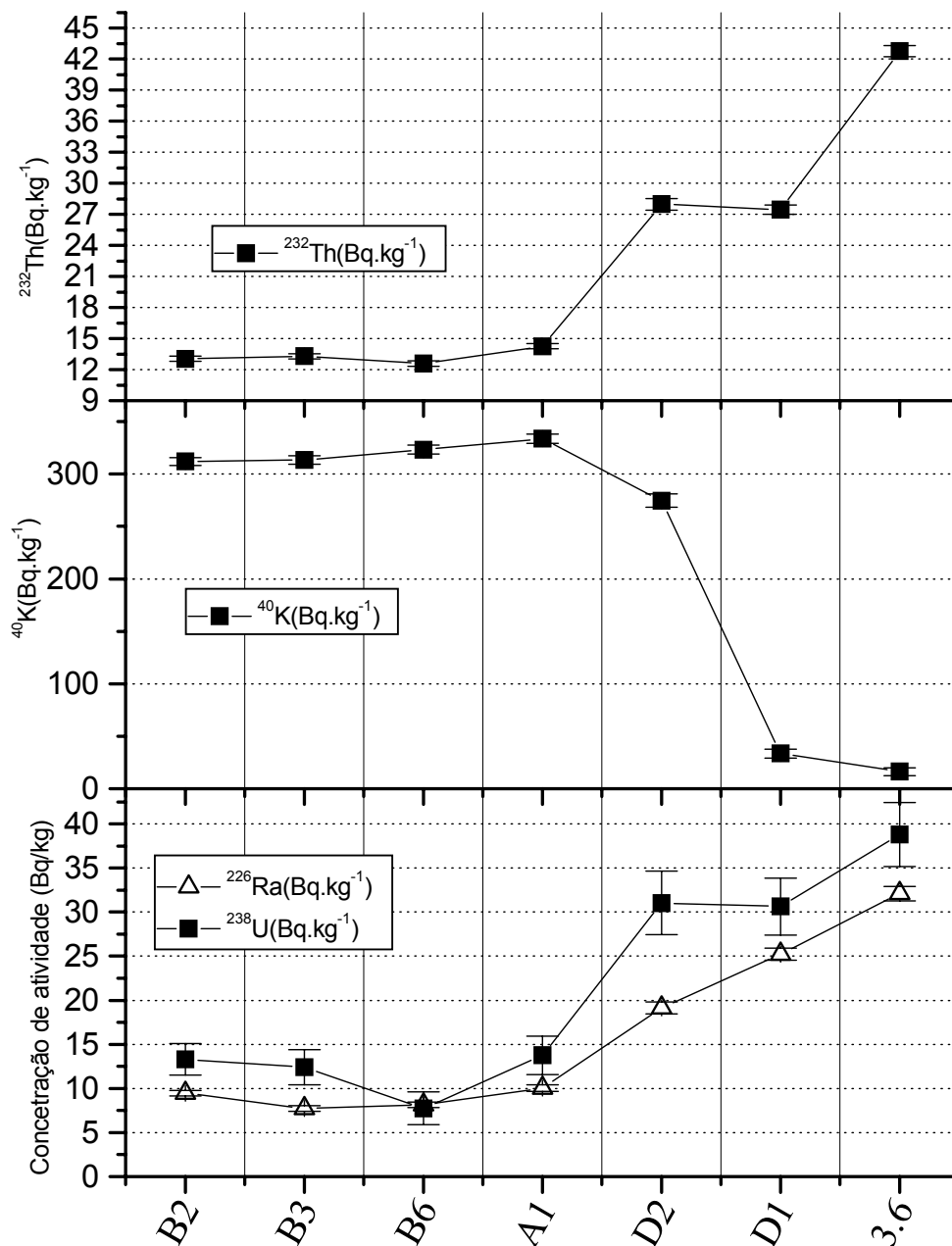


Figura 80 – Alterações nas concentrações de atividade ao longo do processo de intemperismo de uma rocha basáltica da Formação Serra Geral.

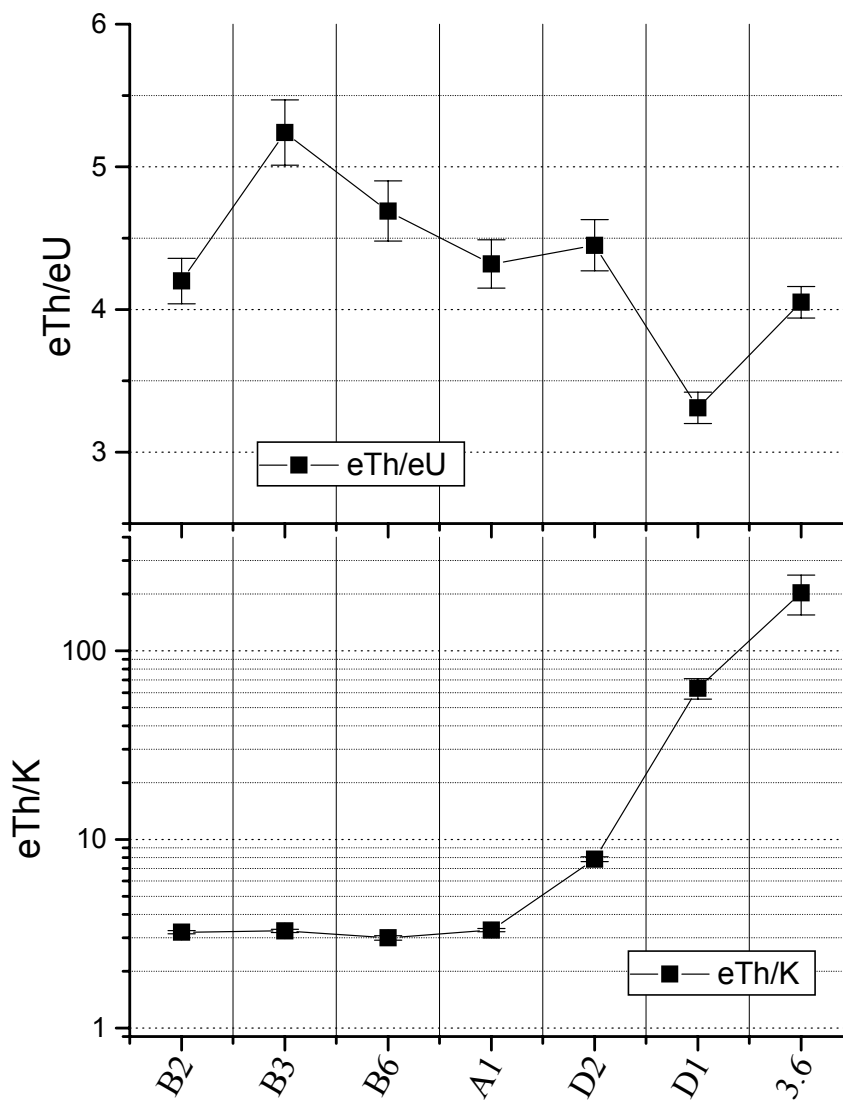


Figura 81 – Alterações nas razões eTh/K e eTh/eU ao longo do processo de intemperismo de uma rocha basáltica da Formação Serra Geral.

2. Solo proveniente da formação Botucatu

A Figura 82 mostra o solo coletado proveniente da Formação Botucatu. A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos para as amostras do arenito e do solo proveniente do mesmo.



Figura 82 - Foto do perfil de solo proveniente da Formação Botucatu.

A análise do solo mostra um aumento significativo na atividade de todos os radionuclídeos. Apesar deste aumento, as razões eTh/K e eTh/eU se mantêm praticamente com o mesmo valor no solo e no arenito, não apontando diferenças significativas tanto na composição mineralógica quanto no potencial de oxiredução. Para a amostra PG4 a razão eTh/K é igual a 56 ± 15 e para a PG5 igual a $58,8 \pm 5,5$. Para a amostra PG4 a razão eTh/eU é igual a $3,59 \pm 0,28$, e para a PG5 igual a $3,97 \pm 0,14$.

A razão $^{228}Th/^{228}Ra$ não indica desequilíbrio na série do ^{232}Th . A razão $^{228}U/^{226}Ra$ indica o mesmo padrão de desequilíbrio, com menor quantidade de ^{226}Ra , tanto no arenito quanto no solo (razões iguais a $2,30 \pm 0,44$ e $2,04 \pm 0,20$, respectivamente).

Tabela 27 - Radioatividades de amostras do arenito Botucatu e do solo proveniente do mesmo.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)		Th-232 (Bq.kg ⁻¹)		Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)		Descrição
PG4	5,08	1,36	3,73	0,17	3,16	0,20	Arenito
PG5	16,65	1,53	12,70	0,22	9,73	0,31	Solo arenoso escuro

3. Solo proveniente da Formação Rio do Rasto

A Figura 83 mostra dois perfis de solo da Formação Rio do Rasto, e as amostras coletadas. A Tabela 28 apresenta os principais resultados para estas amostras. Além da amostragem do regolito e do solo mais relacionado ao afloramento de rocha visitado (amostras 426 e 425), também o solo proveniente da amostra 422, aquela que apresentou conteúdos anômalos de ^{238}U e ^{226}Ra , foi amostrado.



Figura 83 - Foto dos perfis de solo provenientes da Formação Rio do Rasto.

Tabela 28 - Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Rio do Rasto.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)		Th-232 (Bq.kg ⁻¹)		Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)		Descrição
422	260,47	3,88	11,49	0,25	126,92	2,65	Arenito branco fino (amarelado), (semelhante à amostra 191, um pouco mais argiloso)
423	21,90	1,76	14,95	0,24	15,53	0,41	Solo proveniente do arenito 422, marrom escuro
426	910,24	7,22	44,09	0,43	19,35	0,50	Regolito dos sedimentos da Formação Rio do Rasto, material bem intemperizado, logo abaixo do solo 425
425	977,34	7,71	34,30	0,39	15,29	0,43	Solo proveniente dos folhelhos da formação Rio do Rasto, solo bem superficial (5 a 10 cm)

Entre as amostras 426 e 425 observa-se, do regolito para o solo, uma leve diminuição de ²³²Th e ²²⁶Ra, além de um leve aumento de ⁴⁰K. Isso repercute de maneira que a razão eTh/K diminua de $3,73 \pm 0,05$ para $2,71 \pm 0,04$. As razões eTh/eU se mantêm no mesmo valor, $6,82 \pm 0,21$ e $6,93 \pm 0,19$, no solo e no regolito respectivamente.

Entre as amostras 422 e 423 observa-se grande diminuição de ⁴⁰K e ²²⁶Ra, além de um leve aumento de ²³²Th. Estas duas amostras, juntamente com a 424, apresentaram a menor quantidade de ⁴⁰K de todas as amostras analisadas para a Formação Rio do Rasto. A quantidade de ²²⁶Ra no solo 423 é condizente com os valores apresentados pelas outras amostras desta formação.

4. Solo proveniente da Formação Irati

A Figura 84 apresenta as amostras de regolito e solo correspondentes à Formação Irati e a Tabela 29 mostra os resultados obtidos.

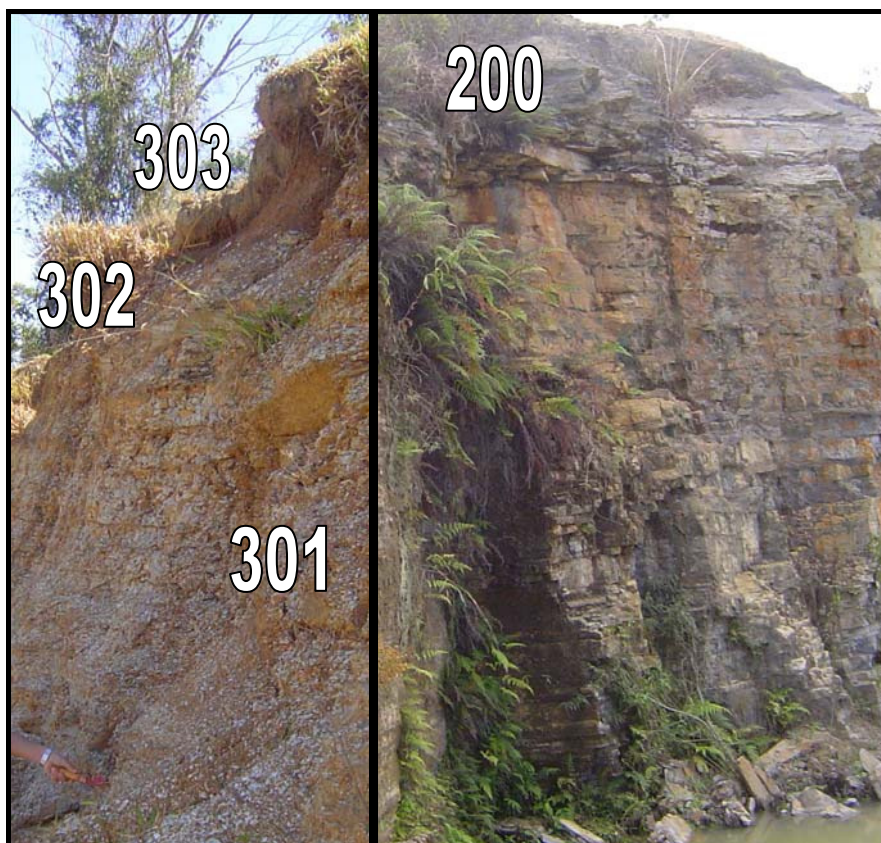


Figura 84 - Foto do perfil de solo proveniente da Formação Irati. O folhelho correspondente à amostra 200 está no topo do paredão de onde foram coletadas as amostras de rocha. O mesmo folhelho está logo abaixo do perfil de onde foram coletadas as amostras 300, 301 e 302, sendo a primeira camada de sedimento menos intemperizada.

Tabela 29 - Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Irati.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)		Th-232 (Bq.kg ⁻¹)		Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)		Descrição
303	483,33	6,20	69,29	0,67	45,94	1,10	Solo proveniente dos folhelhos
302	482,64	6,08	53,02	0,55	34,61	0,86	Material intermediário entre solo e folhelhos intemperizados (regolito, solo imaturo)
301	577,41	6,56	47,90	0,53	34,70	0,87	Folhelhos bastante intemperizados
200	325,82	6,26	50,20	0,56	712,52	14,57	Folhelho betuminoso com sinais de intemperismo

Na Tabela 29 observa-se um aumento da atividade do ²³²Th e do ²²⁶Ra no solo em comparação com o regolito. O valor mais discrepante mostrado na Tabela 29 é o da concentração de atividade do ²²⁶Ra. O gráfico da Figura 85 mostra como os valores das concentrações de atividade de ²³²Th e ²²⁶Ra para estas

amostras se comportam em comparação às amostras de rocha analisadas previamente.

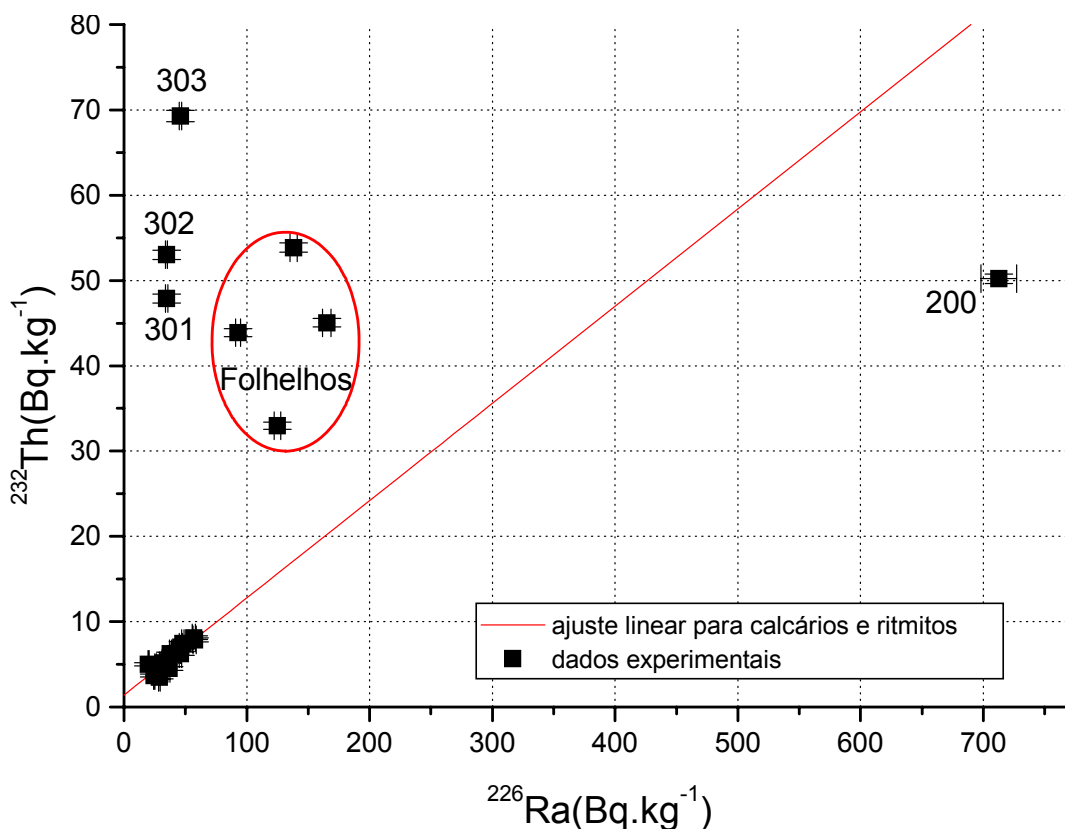


Figura 85 – Relação entre as atividades de ^{232}Th e ^{226}Ra encontradas para as rochas, solo e regolitos correspondentes à Formação Irati.

Ao contrário dos outros folhelhos, a amostra 200 aparece enriquecida em ^{226}Ra em comparação ao ajuste feito para os calcários e ritmitos. Pelo fato dos materiais intemperizados sobre este nível de folhelho terem se apresentado empobrecidos em ^{226}Ra , o aumento de ^{226}Ra observado nesta amostra pode estar associado à lixiviação do ^{226}Ra , ou de seus precursores na série de decaimento, dessas camadas superiores.

As razões eTh/K aumentam à medida da evolução do intemperismo. Para as amostras 301, 302 e 303, as razões obtidas são iguais a $6,40 \pm 0,10$; $8,47 \pm 0,14$ e $11,05 \pm 0,18$, respectivamente.

Todas as amostras apresentaram desequilíbrio na série do ^{232}Th . O mesmo valor da razão $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ foi obtido para as todas as amostras ($0,94 \pm 0,02$, para as 301, 302 e 303, e $0,91 \pm 0,03$ para a 200). As amostras 300, 301 e 302 também apresentaram desequilíbrio na série do ^{238}U , as razões variaram entre $1,33 \pm 0,10$ e $1,42 \pm 0,11$. Para a amostra 200 o valor desta razão é igual a $0,91 \pm 0,03$.

5. Solo proveniente da Formação Palermo

A Figura 86 apresenta o perfil analisado correspondente à Formação Palermo e a Tabela 30 mostra parte dos resultados.



.....**Figura 86** - Foto do perfil de solo proveniente da Formação Palermo.

Tabela 30 - Radioatividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Palermo.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)		Th-232 (Bq.kg ⁻¹)		Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)		Descrição
411	398,34	5,43	78,53	0,69	67,75	1,49	Argila vermelho laranja com traços amarelos
412	274,66	4,28	78,11	0,66	57,53	1,27	Regolito de argila (material intermediário entre a argila e o solo), presença de raízes
413	222,04	4,10	68,69	0,62	67,36	1,47	Solo proveniente da argila 411 e 412, bastante escuro

Por causa principalmente da diminuição do teor de K, observa-se que a razão eTh/K aumenta ao longo do perfil, apresentando maior valor para o solo. Os valores calculados para as amostras 411, 412 e 413 são respectivamente $15,20 \pm 0,25$; $21,92 \pm 0,39$ e $23,85 \pm 0,49$.

Os valores das razões eTh/eU para as amostras 411, 412 e 413 são respectivamente $3,53 \pm 0,08$; $4,13 \pm 0,10$ e $3,10 \pm 0,07$.

6. Solo proveniente da Formação Teresina

A Figura 87 mostra o perfil de solo amostrado para a Formação Teresina. A Tabela 31 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 31 - Atividades de amostras de regolito e solo provenientes da Formação Teresina.

Amostras	K-40 (Bq.kg ⁻¹)		Th-232 (Bq.kg ⁻¹)		Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)		Descrição
420	533,89	6,97	68,52	0,66	29,58	0,77	Regolito de folhelho (amostras 400 a 405), material alaranjado
421	233,68	5,18	46,64	0,51	35,18	0,85	Solo proveniente de folhelho, marrom escuro



Figura 87 - Foto do perfil de solo proveniente da Formação Teresina.

Observa-se na Tabela 31 uma diminuição nas concentrações de atividade de ^{40}K e de ^{232}Th , e um aumento na concentração de ^{226}Ra .

A razão $e\text{Th}/\text{K}$ aumenta de $9,89 \pm 0,16$, na amostra de regolito 420, para $15,39 \pm 0,38$, na amostra de solo 421. Os valores desta razão para as amostras da Formação Teresina estão todos entre 3 e 4.

A razão $e\text{Th}/e\text{U}$ diminui de $7,05 \pm 0,20$, na amostra de regolito 420, para $4,03 \pm 0,11$, na amostra de solo 421. Os valores desta razão para as amostras da Formação Teresina estão todos entre 4,7 e 5,8.

ANEXO B

SÍNTESE DOS DADOS AÉREOS DE ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA DO PROJETO SERRA DO MAR SUL

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos nas análises de espectrometria gama em laboratório com dados obtidos através de levantamentos aéreos, foi elaborada uma síntese dos dados radiométricos do Projeto Serra do Mar Sul (CPRM; GSC; PGW, 1997). Síntese semelhante a esta foi feita por Bastos (2002) com os dados aéreos da sub-área 6 do Projeto São Paulo – Rio de Janeiro (CPRM, 1995).

1. Introdução

O Projeto Serra do Mar Sul é o levantamento aéreo de espectrometria gama mais próximo da bacia do Rio Tibagi, sendo que somente uma pequena parte da bacia é coberta pelos dados do projeto. Apesar disso, o projeto cobre, em outras áreas, formações geológicas semelhantes às encontradas na bacia do Rio Tibagi, podendo assim, servir de parâmetro de comparação.

Os dados de concentração elementar, fornecidos pelos resultados do projeto, foram convertidos em razão de dose absorvida no ar. Assim, foi possível interpretar e sintetizar as variações regionais de razão de dose devido à radioatividade terrestre, relacionando-as a características gerais de cada unidade geológica como principal classe de rocha que a compõe, litotipos majoritários na unidade, e períodos e eras geológicas da formação das rochas.

2. Geologia da Área

A maior parte da área do levantamento compreende a parte sul da província litoestrutural da Mantiqueira localizada no sul do Brasil (Figura 88). A região é composta basicamente de suítes graníticas Neoproterozóicas alojadas em gnaisses e sedimentos metamorfizados do eon Proterozóico e da era Neoarqueana. A área levantada também cobre algumas rochas sedimentares Paleozóicas da Bacia do Paraná, rochas sedimentares Neoproterozóicas da província da Mantiqueira e outros depósitos sedimentares Cenozóicos. Apesar da maior parte das rochas ígneas serem granitos, várias medidas foram atribuídas a corpos máficos e alcalinos do Mesozóico.

3. Dados Aéreos do Projeto Serra do Mar Sul

Os dados aerogeofísicos são um produto do projeto “Brazil Airborne Radiometric Mapping Project (BARMP)” (CPRM; GSC; PGW, 1997). Neste projeto, os seis diferentes sistemas aéreos de detecção usados em levantamentos aéreos antigos foram calibrados (*back-calibrated*) num trabalho cooperativo entre o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), o Serviço Geológico do Canadá, e a Paterson, Grant & Watson Limited (PGW). Este procedimento permitiu atribuir valores de concentração elementar para os dados de razão de contagem dos levantamentos radiométricos antigos não calibrados.

O projeto Serra do Mar Sul cobriu uma área total de 48600 km² (Figura 88), 49880 km lineares na direção de vôo N30W. O espaçamento entre as linhas de vôo foi de 1 km, o espaçamento das linhas de controle foi de 20 km, a altitude de vôo foi de 150 m, e foi usado um espectrômetro de raios gama (modelo Exploranium DIGRS-3001) com um volume de cristal de 1018 in³.

4. Sistema de Informação Geográfica e Mapa Geológico

Todos os mapas, representações e análises de dados georeferenciados foram feitos utilizando o software Arcview, versão 3.2. Dentro da plataforma deste Sistema de Informação Geográfica (SIG) foi incluído o mapa geológico da área (BIZZI et al., 2001).

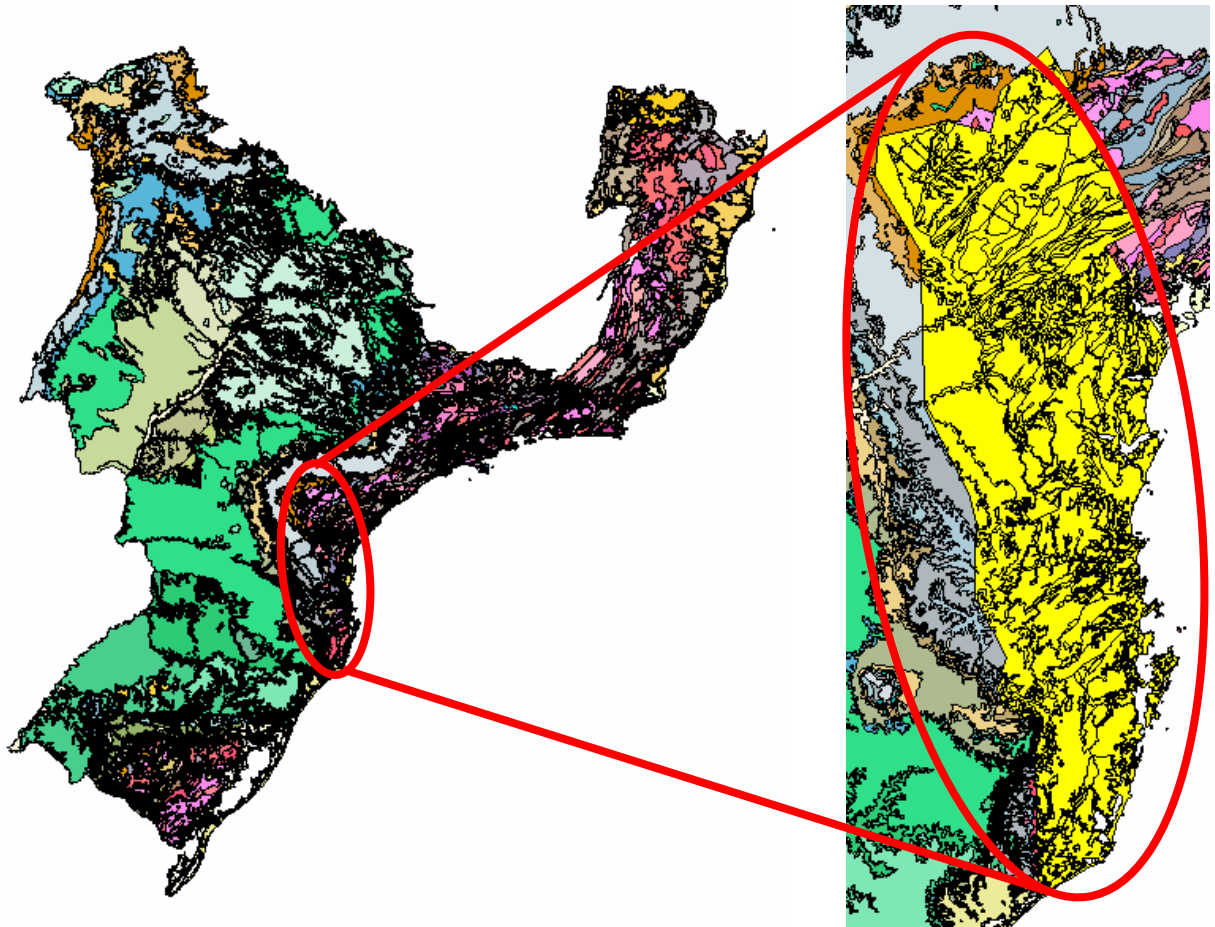


Figura 88 – Área de cobertura do Projeto Serra do Mar Sul (BIZZI et al., 2001; CPRM; GSC; PGW, 1997).

5. Método

Os dados dispostos nas linhas de vôo foram convertidos de unidades de dose ao se considerar para a contribuição individual de cada elemento K, Th e U para a dose de radiação absorvida no ar. A Tabela 3 traz os coeficientes de conversão utilizados (razão de dose absorvida no ar por concentração de radioelemento). Através do programa de SIG (ArcView), os dados convertidos foram sobrepostos ao mapa geológico (veja Figura 89), e com os pontos de medida dentro dos limites de cada unidade geológica foram calculados médias e desvios padrão.

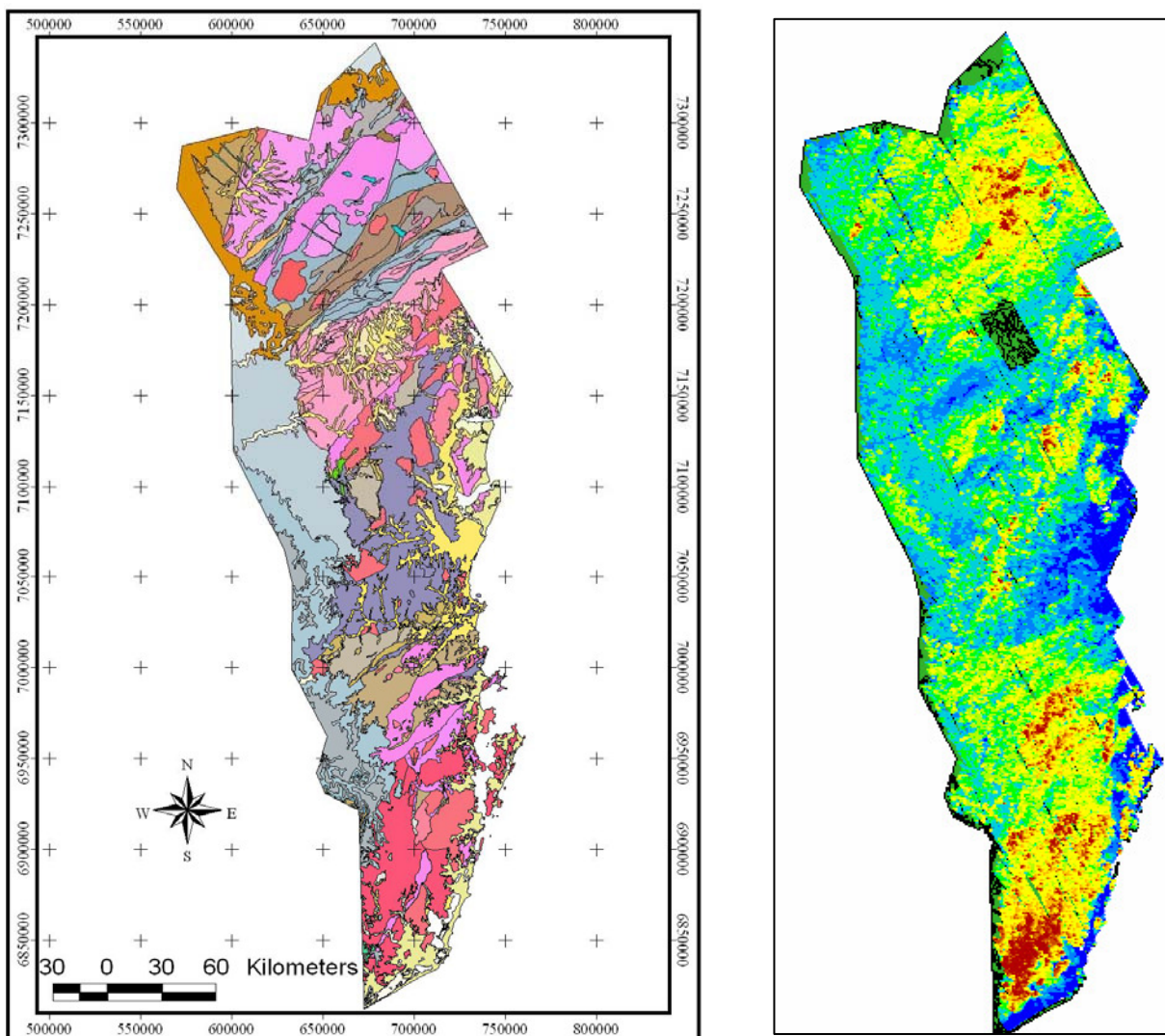


Figura 89 – Dados de espectrometria gama aérea, dispostos nos perfis de vôo, sobrepostos ao mapa geológico da área. Os dados apresentados são de dose total absorvida no ar. Na escala de cores escolhida, valores baixos estão em azul e valores altos em vermelho, passando pelo verde e o amarelo.

6. Resultados e Discussão

O mapa geológico divide a área em 72 unidades, 16 classificadas como ígneas, 35 como metamórficas, e 21 como sedimentares. Os resultados das médias obtidas por cada formação estão mostrados na Figura 90 para as unidades ígneas, na Figura 91 para as metamórficas, e na Figura 92 para as unidades sedimentares.

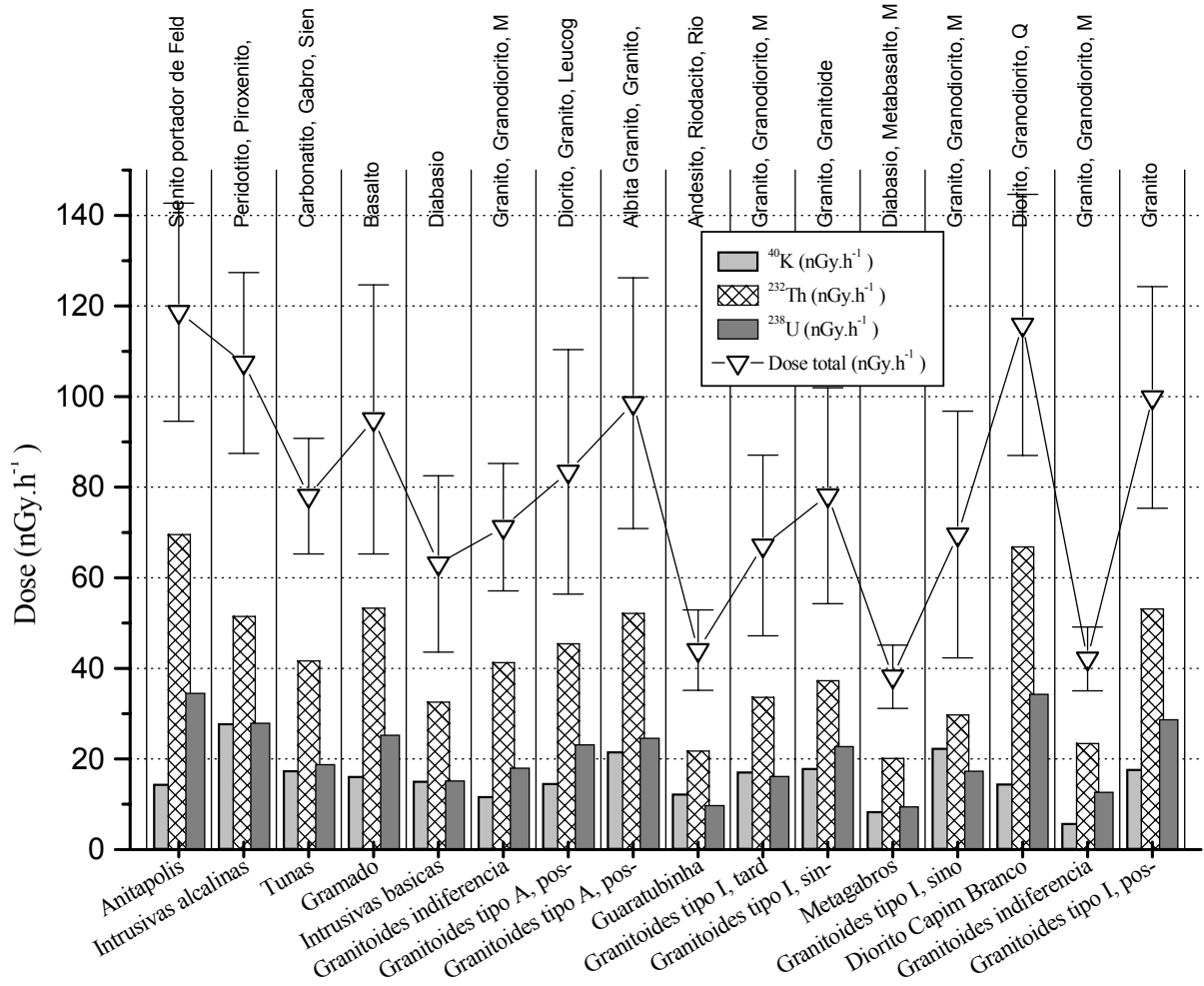


Figura 90 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como ígnea.

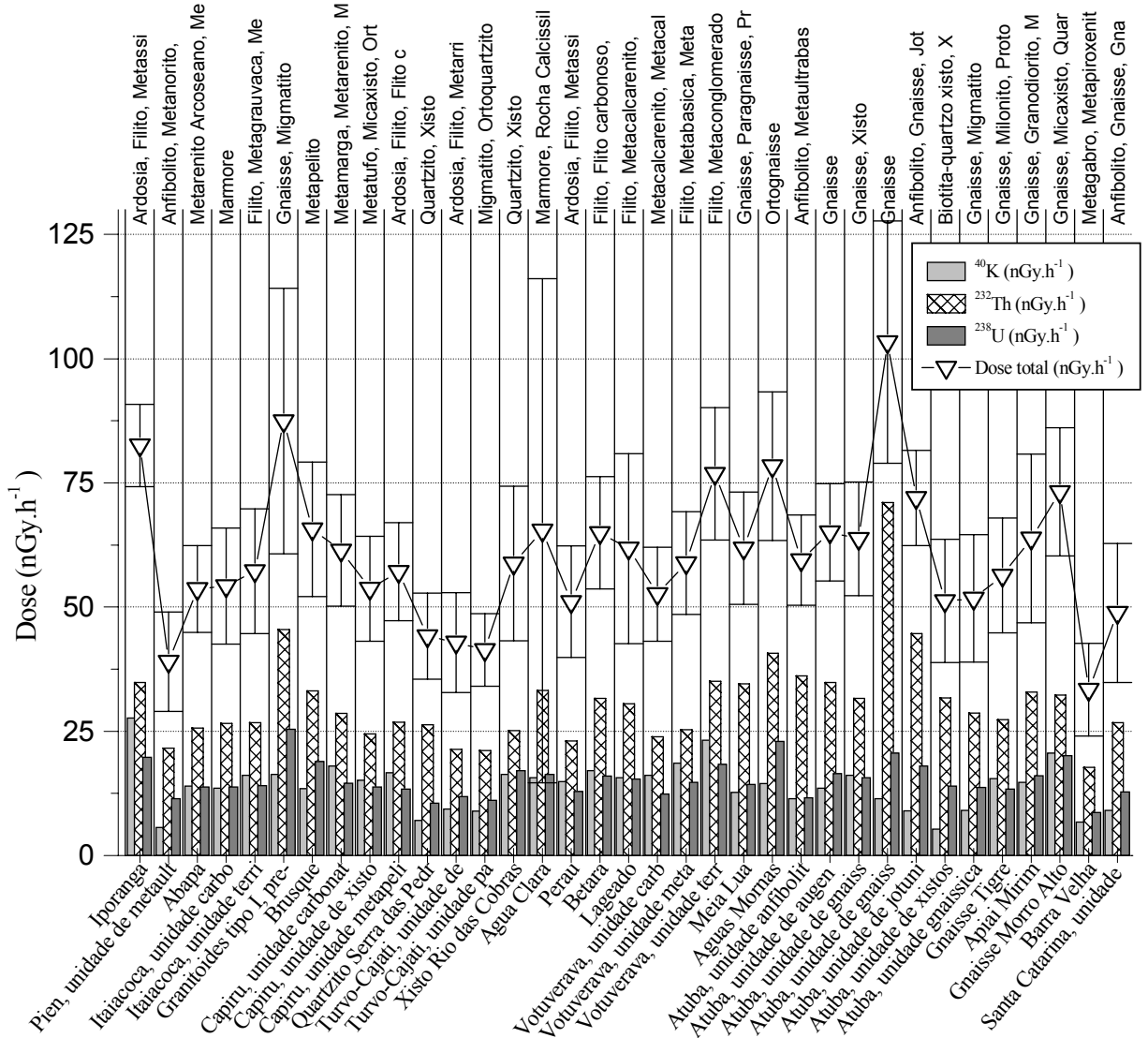


Figura 91 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como metamórfica.

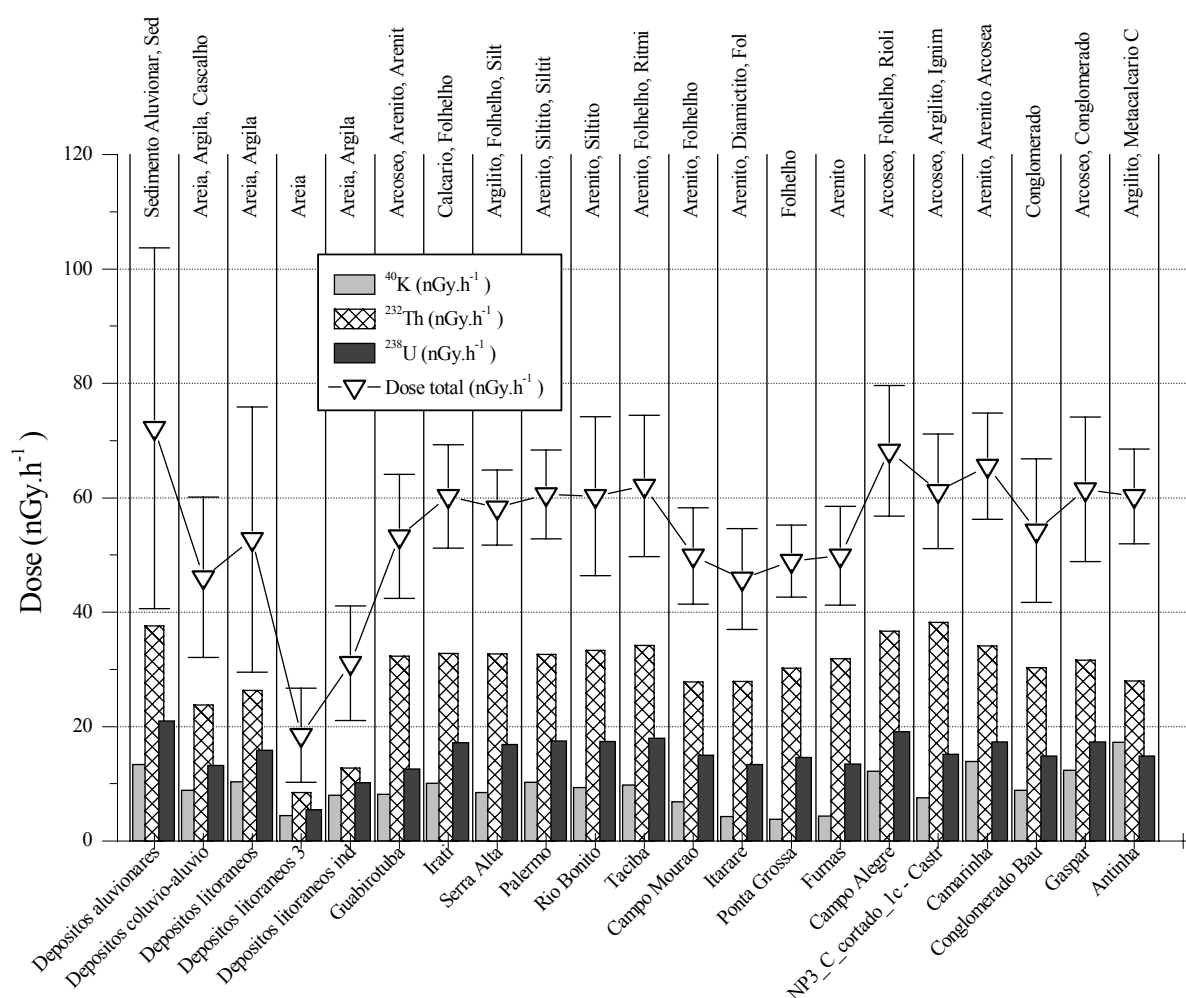


Figura 92 – Resultados das contribuições médias para dose absorvida obtidas por cada formação classificada como sedimentar.

A Figura 93 mostra a dispersão das médias quando separadas por classe de rocha. Dois comportamentos gerais emergem dos *box charts* na Figura 93. O primeiro é que as rochas ígneas apresentam maiores médias que as rochas metamórficas e as sedimentares. O outro é que o $e\text{Th}$ é o maior contribuinte para a dose total, seguido pelo $e\text{U}$ e o $e\text{K}$, nesta ordem independente da classe de rocha. O $e\text{K}$ contribui mais que o $e\text{U}$ para dose total em 19 unidades geológicas, 15 delas sendo metamórficas, 1 sedimentar e 3 ígneas.

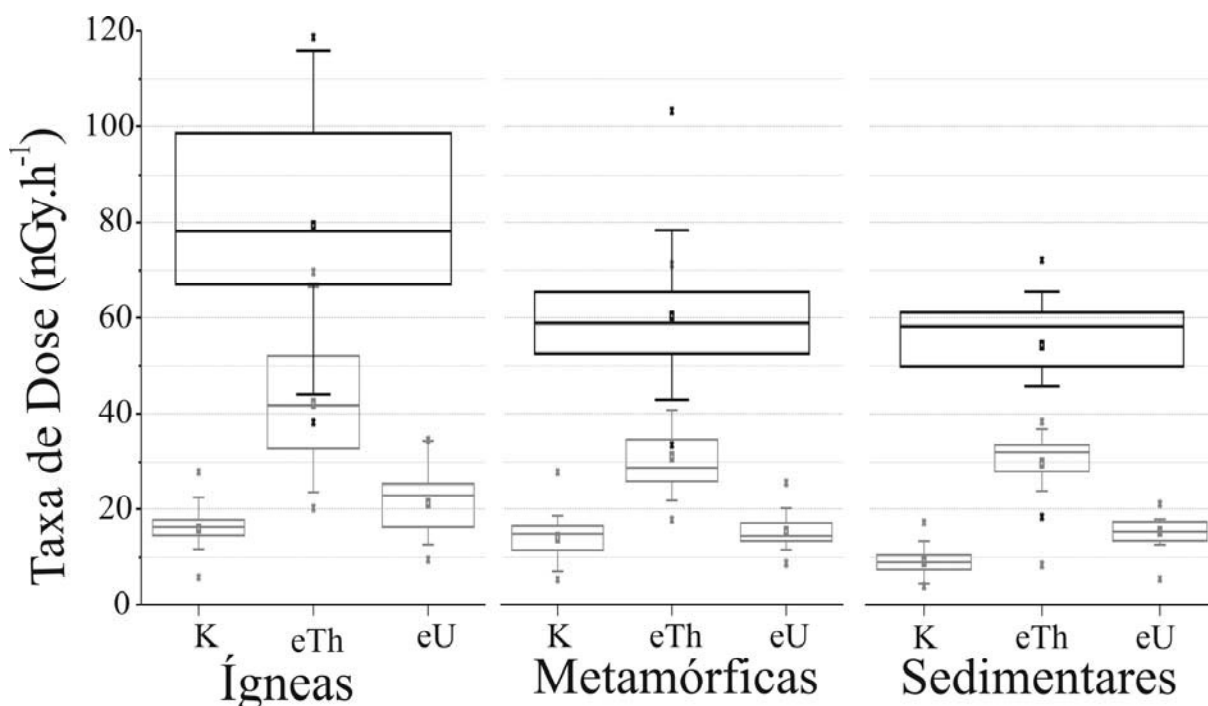


Figura 93 - Gráficos em caixa representando a dispersão das razões de dose médias obtidas para todas as unidades geológicas cobertas pelo projeto aerogeofísico separadas por classe de rocha principal. As caixas maiores estão relacionadas aos valores de razão de dose total. As linhas horizontais nas caixas denotam os valores do 25°, 50°, e 75° percentil. As barras de erro denotam os valores do 5° e do 95° percentil. Os símbolos abaixo e acima das barras de erro denotam o 1° e o 99° percentil respectivamente. O símbolo quadrado no interior das caixas denotam a média dos dados representados.

Tabela 32 - Média e desvio padrão da razão de dose total e contribuições de cada elemento.

Unidade, classe, tempo de formação	K (nGy.h ⁻¹)	eTh (nGy.h ⁻¹)	eU (nGy.h ⁻¹)	Total (nGy.h ⁻¹)
Ígnea				
Sienito Anitapolis	14,5 ± 4,5	70 ± 22	34,5 ± 9,3	119 ± 24
Corpos intrusivos alcalinos félsica	28 ± 12	52 ± 15	28,0 ± 7,1	107 ± 20
máfica e intermediária	17,6 ± 5,1	41,7 ± 9,3	22,0 ± 4,1	81 ± 11
13,2 ± 4,8	25,5 ± 5,6	11,7 ± 2,4	50,4 ± 7,8	
Sedimentar				
Depósitos litorâneos do Pleistoceno	4,5 ± 3,4	8,5 ± 6,7	5,5 ± 3,5	18,5 ± 8,2
outros depósitos				
Cenozóicos	9,5 ± 3,9	25,1 ± 8,9	14,2 ± 4,8	49 ± 11
Permiano	9,7 ± 3,9	34,0 ± 7,5	17,8 ± 4,0	61,5 ± 9,3
Carbonífero e Devoniano	6,0 ± 2,4	29,0 ± 4,9	14,5 ± 2,4	49,6 ± 6,0
Neoproterozóico	11,4 ± 2,7	35,3 ± 4,6	17,2 ± 2,2	63,9 ± 5,8
Metamórfica				
Neoproterozóico	15,3 ± 3,1	34,1 ± 7,9	18,8 ± 3,7	68,3 ± 9,3
Mesoproterozoico	17,9 ± 3,9	31 ± 16	16,0 ± 3,5	64 ± 17
Paleoproterozoico	10,4 ± 3,5	31,6 ± 7,7	15,5 ± 3,2	57,5 ± 9,1
Neoarchaeano	9,1 ± 5,4	27 ± 12	12,8 ± 4,8	49 ± 14

A Tabela 32 apresenta os dados arranjados de acordo com a classificação das rochas e outras características geológicas. Valores mais altos foram encontrados para as unidades félsicas. Este fato é claramente observado para as rochas ígneas na Tabela 32, onde níveis mais baixos de dose foram atribuídos a unidades máficas e intermediárias. Um comportamento similar foi encontrado para as rochas metamórficas onde os valores mais baixos de dose estão relacionados com a unidade metaultramáfica do Complexo Pien ($39 \pm 10 \text{ nGy.h}^{-1}$) e com a unidade Barra Velha ($33,4 \pm 9,3 \text{ nGy.h}^{-1}$) composta principalmente de metagabros e meta piroxenitos. Os maiores valores para essa classe de rochas tem relação com os gnaisses nebulíticos do Complexo Atuba ($103 \pm 24 \text{ nGy.h}^{-1}$) e gnaisses e migmatitos formados de granitos pré-orogênicos ($87 \pm 27 \text{ nGy.h}^{-1}$). Quando organizadas por idades geológicas, as rochas metamórficas mostram uma tendência de apresentar razões de dose mais baixas com o aumento da idade.

Apesar das médias não serem estatisticamente diferentes, a Tabela 32 mostra que os depósitos do Cenozóico e as rochas sedimentares do Carbonífero e do Devoniano apresentaram níveis de dose menores que as rochas sedimentares do Permiano e do Neoproterozóico. Os depósitos litorâneos do Pleistoceno apresentaram a mais baixa média de dose total de todas as unidades.

A Figura 94 e a Figura 95 mostram as relações entre as contribuições médias de cada elemento para a dose nas unidades de cada classe de rocha.

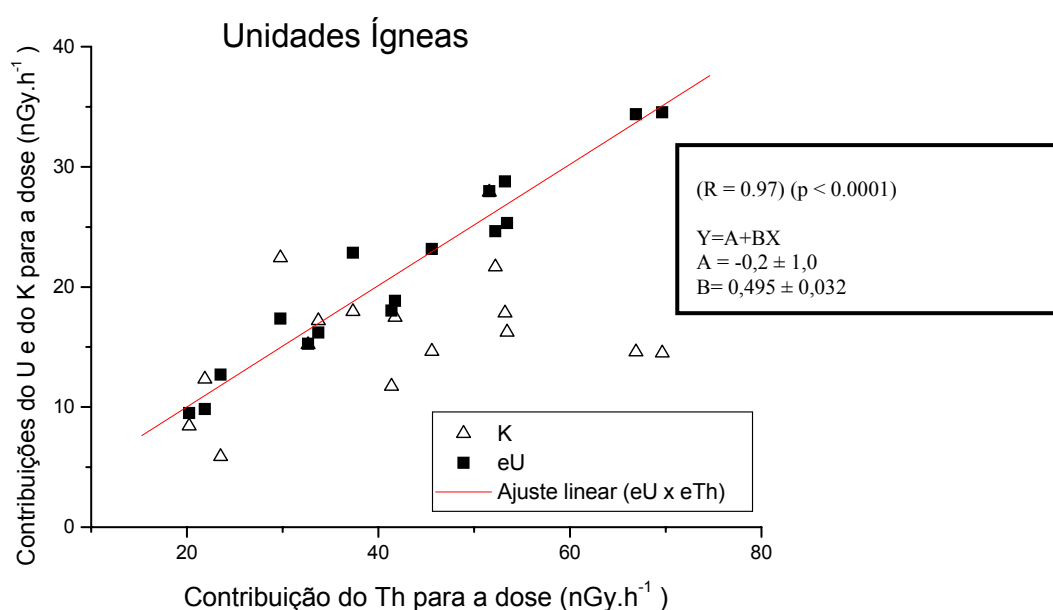


Figura 94 – Correlação entre as médias obtidas para cada elemento nas unidades ígneas.

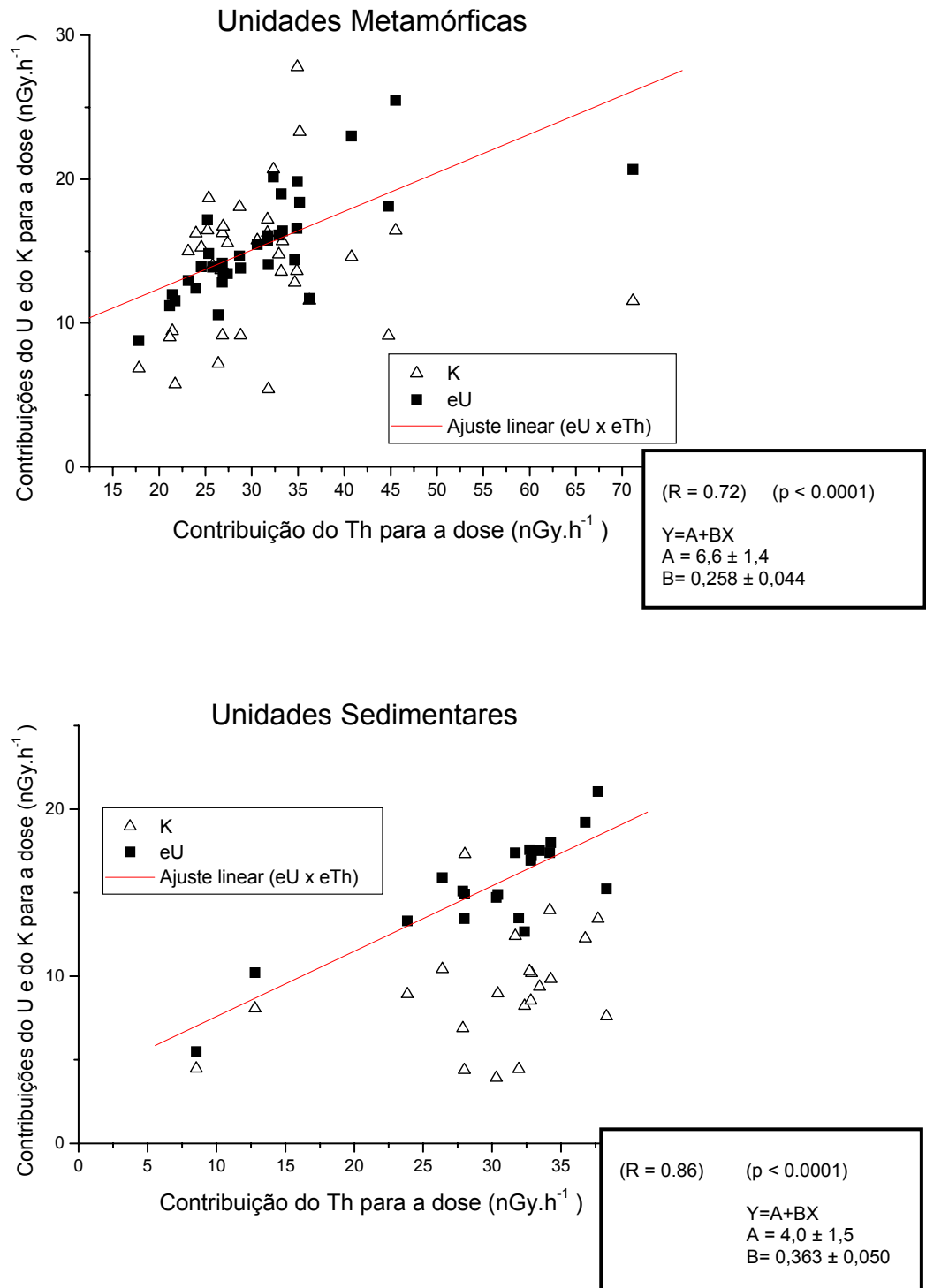


Figura 95 - Gráficos de correlação entre as médias obtidas para cada elemento nas unidades sedimentares e metamórficas.

O padrão geral da distribuição geográfica da dose respeita bem as hipóteses sobre o comportamento geo-físico-químico dos elementos radioativos. As

doses médias geradas pelo urânio correlacionam bem ($R = 0,97$) com as geradas pelo tório para as unidades ígneas (Figura 94), refletindo o comportamento similar deles em rocha derretida. Esta correlação é estatisticamente significativa ($p < 0,0001$) mas menos clara para as rochas sedimentares ($R = 0,86$) e metamórficas ($R = 0,72$), onde processos sedimentares poder ter sido envolvidos na formação da rocha (Figura 95). A dose média causada pelo potássio não correlaciona no mesmo nível de significância com a dose média causada pelos outros elementos para todas as classes de rocha.

A Figura 96 mostra o mapa geológico da área do projeto com suas unidades classificadas de acordo com a sua contribuição para dose total de radiação gama absorvida no ar.

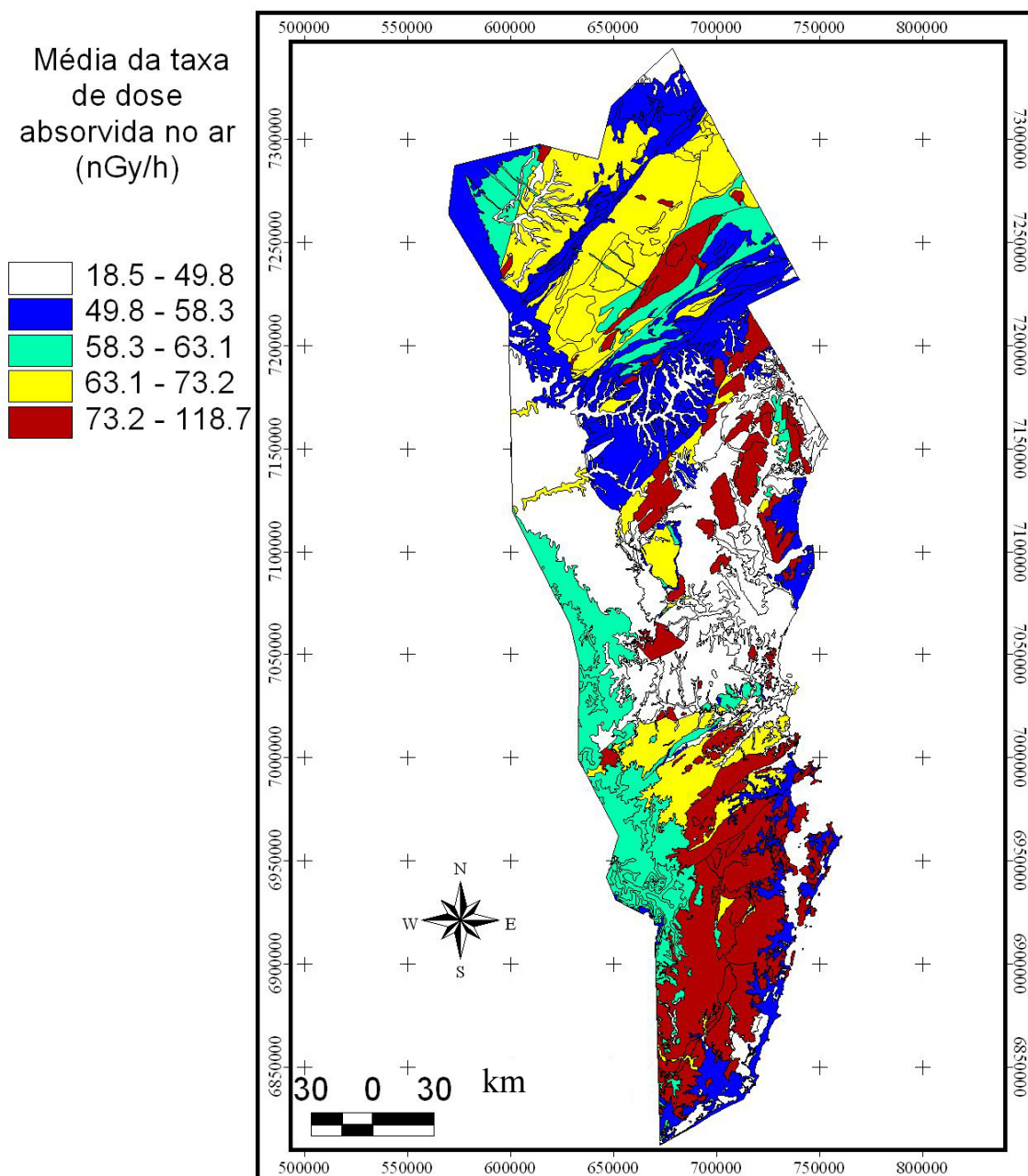


Figura 96 – Mapa geológico com suas unidades classificadas de acordo com a sua contribuição para dose total de radiação gama absorvida no ar.

Um ponto que merece atenção, constatado durante estas análises, é que a razão de dose total média estimada pelo procedimento de back-calibration sobre o canal de contagem total não corresponde à média de razão de dose estimada pela soma das contribuições de cada elemento, mas uma correlação muito

boa entre elas (Figura 97, $R = 0,95$, $p < 0,0001$) indica 1,69 como um possível fator de correção.

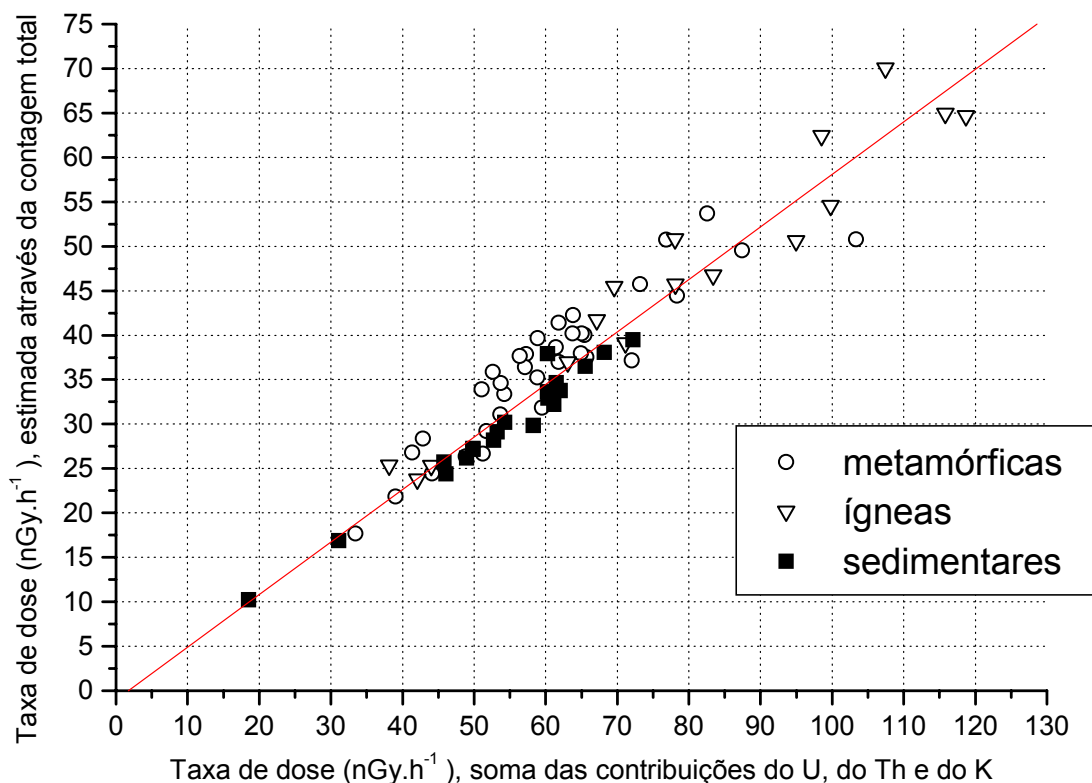


Figura 97 – Correlação entre a razão de dose total estimada pelo procedimento de back-calibration sobre o canal de contagem total e a razão de dose estimada pela soma das contribuições de cada elemento.

7. Conclusão

As razões de dose absorvida no ar devido aos radionuclídeos terrestres foram estimadas através de dados de espectrometria gama aérea para uma área de 48600 km² no sul do Brasil. A fonte de dados foi o Projeto Aerogeofísico Serra do Mar Sul calibrado pelo procedimento de “back-calibration” em um trabalho cooperativo entre o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Serviço Geológico do Canadá, e a empresa Paterson, Grant & Watson Ltd. As concentrações de eU (ppm), eTh (ppm) e K (%) foram convertidas em razão de dose no ar (nGy.h⁻¹) ao se considerar a contribuição da concentração de cada elemento. A variação regional foi interpretada de acordo com os litotipos e uma síntese foi feita

de acordo com as unidades geológicas básicas presentes na área. Maiores valores de dose total foram estimadas para rochas ígneas e metamórficas félsicas, com valores médios variando até o máximo de $119 \pm 24 \text{ nGy.h}^{-1}$, obtido pelo Sienito Anitápolis. Rochas sedimentares, metassedimentares e metamáficas apresentaram os níveis de dose mais baixos, e alguns depósitos litorâneos obtiveram a menor dose total média, $18,5 \pm 8,2 \text{ nGy.h}^{-1}$. O tório dá a maior contribuição média em todas as unidades geológicas, o valor mais alto sendo alcançado pelos gnaisses nebulíticos do Complexo Atuba, $71 \pm 23 \text{ nGy.h}^{-1}$. O potássio apresenta a menor contribuição média para a razão de dose em 53 das 72 unidades analisadas, a maior contribuição sendo obtida por corpos intrusivos alcalinos ($28 \pm 12 \text{ nGy.h}^{-1}$). O padrão geral da distribuição geográfica de dose respeita bem as hipóteses sobre o comportamento geo-físico-químico dos elementos radioativos.