

# APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE RÁDIO E RADÔNIO EM ESTUDOS DO APORTE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PARA RIOS E REGIÃO COSTEIRA

José Marcus de Oliveira GODOY

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo servir como um guia orientador àqueles que desejam utilizar os isótopos de rádio ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) e o  $^{222}\text{Rn}$ , como traçadores naturais, em estudos envolvendo a descarga de água subterrânea para a região costeira (*Submarine Groundwater Discharge*, SGD) e, também, para rios e lagoas. Nota-se, uma carência de estudos hidrogeológicos desenvolvidos no Brasil empregando-se tais traçadores. Como potenciais razões para tal estão a necessidade de conhecimento e de equipamentos especializados. Dessa forma, o leitor irá encontrar nesse trabalho uma breve descrição dos métodos de medição empregados e os fundamentos básicos que norteiam essas aplicações.

*Palavras-chave:* Rádio; Radônio; Água subterrânea; Descarga de água subterrânea; SGD.

## ABSTRACT

APPLICATION OF RADIUM AND RADON ISOTOPES IN STUDIES OF GROUNDWATER SUPPLY TO RIVERS AND TO COASTAL REGIONS. The objective of the present study is to serve as a guide to researchers who want to employ isotopes of radium ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) and radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) as natural tracers in studies involving groundwater discharge to coastal regions (*Submarine Groundwater Discharge*, SGD) and to rivers and water bodies. Hydrogeological studies using such tracers are lacking in Brazil. Potential reasons are the need of specific knowledge, expertise and equipment. The reader will find in this paper a brief description of the methods used to measure Ra and Rn isotopes and the basic foundations that guide these applications.

*Keywords:* Radium; Radon; Groundwater; Submarine Groundwater Discharge; SGD.

## 1 INTRODUÇÃO

Embora haja uma associação, quase que imediata, da palavra radioatividade com eventos extremos como as explosões nucleares em Hiroshima e Nagasaki ou acidentes com os reatores de Chernobyl e Fukushima, deve-se ter em conta que a radioatividade é um fenômeno natural, havendo mais de 80 radionuclídeos naturais, que podem ser subdivididos em:

- Membros das séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ ;
- Radionuclídeos cosmogênicos, gerados por reações nucleares na atmosfera, entre outros:  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$  e  $^{14}\text{C}$ ;

- Primordiais (34), cujo tempo de meia-vida permite a sua existência, desde a formação da Terra até os dias atuais:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ , ...,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ .

Essas séries de decaimento (Figura 1) são também denominadas de séries  $(4n+2)$ ,  $(4n+3)$  e  $4n$ , para  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente, pois a divisão por quatro do número de massa ( $A$ ) de seus membros gera um resto de 2, 3 ou 0. A razão da variação no número de massa de  $4/4$  pode ser compreendida nas séries com uma mudança apenas em  $A$ , após um decaimento alfa ( $^4\text{He}$ ) e com a formação de isóbaros ( $A=\text{constante}$ ) após um decaimento beta.

| Elemento    | Série U-238                    |                  |                                |                  |                 | Série Th-232                     |                  |                   | Série U-235                    |                                  |  |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|
| Urânio      | U-238<br>4,5x10 <sup>9</sup> a |                  | U-234<br>2,46x10 <sup>5</sup>  |                  |                 |                                  |                  |                   | U-235<br>7,0x10 <sup>8</sup> a |                                  |  |
| Protactínio | ↓                              | Pa-234<br>1,2 m  | ↓                              |                  |                 |                                  |                  |                   | ↓                              | Pa-231<br>3,28x10 <sup>4</sup> d |  |
| Tório       | Th-234 24,1 d                  |                  | Th-230<br>7,54x10 <sup>4</sup> |                  |                 | Th-232<br>1,4x10 <sup>10</sup> a | Th-228<br>1,91 a | Th-231 25,5 h     |                                | Th-227<br>18,7 d                 |  |
| Actínio     |                                |                  | ↓                              |                  |                 | Ac-228<br>6,1 h                  | ↓                | Ac-227<br>21,8 a  |                                | ↓                                |  |
| Rádio       |                                |                  | Ra-226<br>1620 a               |                  |                 | Ra-228 5,7 a                     | Ra-224<br>3,7 d  |                   |                                | Ra-223<br>11,4 d                 |  |
| Frâncio     |                                |                  | ↓                              |                  |                 |                                  | ↓                |                   |                                | ↓                                |  |
| Radônio     |                                |                  | Rn-222<br>3,8 d                |                  |                 |                                  | Rn-220<br>55s    |                   |                                | Rn-219<br>4 s                    |  |
| Astatínio   |                                |                  | ↓                              |                  |                 |                                  |                  |                   |                                | ↓                                |  |
| Polônio     |                                | Po-218<br>3,1 m  |                                | Po-214<br>14 µs  |                 | Po-210<br>138 d                  |                  |                   |                                |                                  |  |
| Bismuto     |                                | ↓                | Bi-214<br>19,9 m               | ↓                | Bi-210<br>5,0 d |                                  |                  |                   |                                |                                  |  |
| Chumbo      |                                | Pb-214<br>26,8 m |                                | Pb-210<br>22,1 a |                 | Pb-206<br>estável                |                  | Pb-208<br>estável |                                | Pb-207<br>estável                |  |

FIGURA 1 – Séries de decaimento do <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U e <sup>232</sup>Th (Adaptado de BENITEZ-NELSON *et al.* 2018).

Em um sistema fechado, dado o chamado equilíbrio secular, a atividade de cada um dos membros da série é igual à atividade do membro iniciador da série, o qual é comumente denominado de pai. Esse processo de formação contínua dos produtos de decaimento permite a existência de isótopos naturais de tempo de meia-vida bem curtos.

Na figura 1, pode ser verificada a presença de dois isótopos de rádio de meia-vida longa (<sup>228</sup>Ra e <sup>226</sup>Ra) e dois de meia-vida curta (<sup>224</sup>Ra e <sup>223</sup>Ra), bem como três isótopos de radônio com tempos de meia-vida bem distintos: <sup>222</sup>Rn (t<sub>1/2</sub> = 3,6 dias), <sup>220</sup>Rn (t<sub>1/2</sub> = 55 segundos) e <sup>219</sup>Rn (t<sub>1/2</sub> = 4 segundos). Na mesma figura, pode ser observada a diversidade de elementos químicos presentes nessas séries: actínídeos, metais pesados, metais alcalino-terrosos e gás nobre. Essa diferença nas propriedades químicas, aliada aos defeitos no sistema cristalino dos minerais radioativos (por exemplo: monazita, zirconita e apatita), provocados pelo decaimento alfa, levam à solubilização/emanção de alguns de seus produtos de decaimento, em particular, rádio e radônio, e à sua presença em concentrações elevadas em muitas águas subterrâneas.

Outra consequência importante da lixiviação preferencial dos produtos de decaimento é o desequilíbrio <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, observado em águas subterrâneas, com razões de concentração, expressas em termos de atividade, maiores do que 1, podendo ser empregada no estudo de mistura de águas subterrâneas (BONOTTO & SILVEIRA 2006).

Interessante também notar que esse desequilíbrio <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U se faz presente na água do mar, onde essa razão é de 1,17, o qual se reflete, consequentemente, em organismos marinhos como os corais (GODOY *et al.* 2006).

Após a descoberta da radioatividade por Bequerel, em 1896, Rutherford dedicou-se à medição da presença de elementos radioativos, em especial, <sup>226</sup>Ra e <sup>222</sup>Rn, em diferentes matrizes como: águas subterrâneas e gás natural (RUTHERFORD 1906). Os estudos envolvendo a presença de rádio e radônio em águas subterrâneas no Brasil também são muito antigos e possuíam um viés médico, dentro do campo do termalismo. Segundo MOURÃO (1997), a primeira menção à questão da radioatividade em águas minerais no Brasil data de 1907, por Pedro Sanches Lemos, durante o VI Congresso Brasileiro de Medicina e Cirurgia; em 1909, durante o IV Congresso Médico Latino-Americano, foi apresentado, por Bittencourt e Diogo, o trabalho intitulado “Breve história sobre a radioatividade de algumas fontes brasileiras”.

Já em 1974, HAINBERGER *et al.* publicaram o trabalho “Radioactivity in Brazilian Mineral Waters”, contendo a concentração de <sup>228</sup>Ra e <sup>226</sup>Ra em 270 fontes de águas minerais no Brasil, cobrindo a maioria dos estados brasileiros. Esse trabalho foi repetido em 2006 por GODOY *et al.*, formando um conjunto de 350 fontes amostradas, distribuídas conforme a figura 2. A estatística descritiva das concentrações de <sup>222</sup>Rn, <sup>226</sup>Ra e <sup>228</sup>Ra em águas subterrâneas, por região geográfica (Tabela 1),

possibilita ter-se uma ordem de grandeza das concentrações esperadas. Nota-se que as maiores concentrações aparecem na região Sudeste, enquanto as menores, na região Centro-Oeste.

As aplicações ambientais dos chamados “desequilíbrios” das séries do urânio e do tório são bastante diversas. Dentre elas, merece um



FIGURA 2 – Distribuição geográfica das fontes de água subterrâneas abrangidas no estudo de GODOY *et al.* (2006).

destaque especial a datação de sedimentos recentes com  $^{210}\text{Pb}$ , que cobre uma faixa de idade de 100 anos, abrangendo o período de maior desenvolvimento industrial (GODOY 2018).

Dois livros abordando os diferentes aspectos dos chamados disequilíbrios das séries do urânio e do tório merecem a atenção dos futuros interessados no tema: o livro clássico editado por IVANOVICH e HARMON (1992), intitulado “Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences” e o editado por KRISHNASWAMI & COCHRAN (2008), “U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems”.

BENITEZ-NELSON *et al.* (2018) publicaram um conjunto de quatro ASLO e-Lectures, com livre acesso (<https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/journal/21640254>), que fornecem uma visão ampla das aplicações dos disequilíbrios das séries do U e do Th em ambientes marinhos.

Uma revisão da aplicação do uso de radionuclídeos naturais e antropogênicos em estudos ambientais na região costeira brasileira foi publicada por SANTOS *et al.* (2008). Esse trabalho inclui a datação de sedimentos com  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{14}\text{C}$ , os níveis de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{90}\text{Sr}$  em sedimentos e na biota marinha, e do  $^{222}\text{Rn}$  e do chamado quarteto de

TABELA 1 – Estatística descritiva da concentração de  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em águas subterrâneas, por região geográfica (valores em  $\text{Bq L}^{-1}$ ) (Adaptado de Godoy *et al.* 2006).

| Região       | Parâmetros estatísticos | $^{222}\text{Rn}$ | $^{226}\text{Ra}$ | $^{228}\text{Ra}$ | $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ |
|--------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Norte        | Média                   | 87                | 0,12              | 0,46              | 4,9                               |
|              | Desvio Padrão           | 193               | 0,10              | 0,44              | 3,4                               |
|              | Máximo                  | 525               | 0,36              | 1,42              | 13,7                              |
|              | Mínimo                  | <2,4              | <0,010            | <0,015            | 1,5                               |
|              | Número de Amostras      | 10                |                   |                   |                                   |
| Nordeste     | Média                   | 33                | 0,087             | 0,10              | 3,0                               |
|              | Desvio Padrão           | 21                | 0,16              | 0,14              | 3,0                               |
|              | Máximo                  | 80,6              | 0,96              | 0,56              | 14,0                              |
|              | Mínimo                  | <1,2              | <0,010            | <0,015            | 0,03                              |
|              | Número de Amostras      | 44                |                   |                   |                                   |
| Centro-Oeste | Média                   | 44                | 0,015             | 0,024             | 2,3                               |
|              | Desvio Padrão           | 11                | 0,012             | 0,017             | 1,6                               |
|              | Máximo                  | 51,6              | 0,037             | 0,061             | 5,3                               |
|              | Mínimo                  | <5                | <0,010            | <0,015            | 0,24                              |
|              | Número de Amostras      | 23                |                   |                   |                                   |
| Sudeste      | Média                   | 150               | 0,087             | 0,21              | 4,8                               |
|              | Desvio Padrão           | 326               | 0,38              | 0,56              | 9,2                               |
|              | Máximo                  | 3542              | 3,79              | 3,80              | 57,8                              |
|              | Mínimo                  | <1,2              | <0,010            | <0,015            | 0,40                              |
|              | Número de Amostras      | 234               |                   |                   |                                   |
| Sul          | Média                   | 229               | 0,043             | 0,037             | 2,0                               |
|              | Desvio Padrão           | 389               | 0,057             | 0,043             | 2,7                               |
|              | Máximo                  | 1402              | 0,19              | 0,19              | 8,0                               |
|              | Mínimo                  | <1,2              | <0,010            | <0,015            | 0,06                              |
|              | Número de Amostras      | 47                |                   |                   |                                   |

rádio ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) nos estudos da descarga de água submarina (SGD – Submarine Groundwater Discharge), na época restritos à Baía da Ilha Grande (RJ) e à Lagoa de Patos (RS).

Pode-se dizer que as concentrações elevadas de  $^{222}\text{Rn}$  e a variação na composição isotópica dos isótopos de rádio são a base para as suas aplicações em estudos de águas subterrâneas, cuja divulgação é o objeto específico do presente trabalho. Desse modo, o trabalho apresenta os principais métodos de medição desses radionuclídeos naturais, passando para os fundamentos das aplicações na hidrologia, focando nas revisões bibliográficas sobre esses temas, de modo a possibilitar um aprofundamento dos tópicos de interesse dos futuros leitores.

## 2 DETERMINAÇÃO DE RÁDIO E RADÔNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Como veremos a seguir, a determinação dos isótopos de rádio e de radônio é estabelecida tanto a partir das medições das radiações por eles emitidas, como também daquelas oriundas de seus produtos de decaimento. A escolha entre as diferentes possibilidades recai, entre outros, na disponibilidade do equipamento de medição, do limite de detecção desejado e do volume de amostra disponível.

Entretanto, qualquer que seja a alternativa escolhida, todos os métodos de determinação de isótopos de rádio em amostras de água envolvem uma etapa de pré-concentração: seja empregando uma precipitação com sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) ou adsorção em dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) (MOORE & REID 1973, GODOY & SCHUTTELKOPF 1987). Outra característica comum a todos os métodos de determinação de rádio em amostras de água é o uso de um traçador para avaliar o rendimento químico obtido na etapa de pré-concentração, em geral, bário estável ou  $^{133}\text{Ba}$  (GODOY & SCHUTTELKOPF 1987, MOON *et al.* 2003).

Colunas preenchidas com fibras acrílicas impregnadas com dióxido de manganês têm sido empregadas na pré-concentração do rádio, partindo-se de grandes volumes de água – até 1.000 litros, permitindo a determinação de isótopos de rádio em águas oceânicas (MOORE & COOK 1975).

### 2.1 $^{228}\text{Ra}$

O  $^{228}\text{Ra}$  é um emissor beta puro com uma energia máxima ( $\beta_{\text{max}}$ ) de 0,046 MeV e, dada essa

baixa energia, a sua determinação direta é muito pouco utilizada. Os métodos existentes na literatura são baseados no seu produto de decaimento  $^{228}\text{Ac}$  ( $t_{1/2} = 6,1$  horas), o qual atinge um equilíbrio radioativo com o  $^{228}\text{Ra}$  em menos de dois dias. Ao contrário do seu predecessor, o  $^{228}\text{Ac}$  é um emissor gama (0,911 MeV, 25,8%) e beta de alta energia ( $\beta_{\text{max}} = 2,13$  MeV) (<http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=890228>). Dessa forma, ambas as alternativas, espectrometria gama ou contagem beta, são encontradas na literatura (IVANOVICH & MURRAY 1992, GODOY *et al.* 1994, MOORE 2000, VASILE *et al.* 2010, JIA & JIA 2012). Ademais, em função da alta energia associada à partícula beta emitida pelo  $^{228}\text{Ac}$ , a utilização da radiação Cerenkov é uma alternativa interessante, uma vez que pode ser realizada em meio aquoso (VASILE *et al.* 2010, JIA & JIA 2012).

### 2.2 $^{226}\text{Ra}$

Como pode ser verificado na figura 1, o  $^{226}\text{Ra}$  é um emissor alfa com um tempo de meia-vida longo ( $t_{1/2} = 1.620$  anos) e que dá origem a uma subsérie de decaimentos com radionuclídeos de meia-vida curta, terminando no  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 22,3$  anos). Os dois métodos mais tradicionais de determinação do  $^{226}\text{Ra}$  fazem uso dessa subsérie: contagem alfa do precipitado de sulfato de bário (método de Goldin, GOLDIN 1961) e a emanometria, que se baseia na precipitação com sulfato de bário, dissolução com EDTA em meio básico e crescimento do  $^{222}\text{Rn}$  em um borbulhador. Após um prazo mínimo de uma semana, o  $^{222}\text{Rn}$  é transferido para uma célula, cujas paredes são forradas com  $\text{ZnS}(\text{Ag})$ , chamada de célula de Lucas, e realizada a contagem empregando-se uma fotomultiplicadora (VASILE *et al.* 2010, JIA & JIA 2012).

Em 1983, GODOY desenvolveu uma modificação do método de Goldin, de modo a possibilitar a determinação sequencial de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  no mesmo precipitado de sulfato de bário, empregando medições da atividade alfa e beta (GODOY 1983).

A metodologia da determinação do  $^{226}\text{Ra}$  a partir do equilíbrio com o  $^{222}\text{Rn}$  e seus produtos de decaimento pode ser empregada na medição por espectrometria gama, seja do precipitado de sulfato de bário, ou da fibra impregnada com óxido de manganês, respeitado o prazo de 30 dias para alcançar-se o equilíbrio rádio-radônio (MOORE 2000, VASILE *et al.* 2010, JIA & JIA 2012).

### 2.3 Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)

Os isótopos de rádio de tempo de meia-vida curto ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $t_{1/2} = 11,4$  d, e  $^{224}\text{Ra}$ ,  $t_{1/2} = 3,7$  d) decaem em pares radônio-polônio de tempos de meia-vida bem distintos: ( $^{219}\text{Rn}$ ,  $t_{1/2} = 4$  s, e  $^{215}\text{Po}$ ,  $t_{1/2} = 1,78$  ms) e ( $^{220}\text{Rn}$ ,  $t_{1/2} = 55$  s, e  $^{216}\text{Po}$ ,  $t_{1/2} = 145$  ms).

O sistema RaDeCC ([www.radecc.com](http://www.radecc.com)), desenvolvido por MOORE & ARNOLD (1996), registra eventos de decaimento em três canais diferentes, dependendo do tempo decorrido entre dois sinais subsequentes. Os eventos, tidos como coincidentes, ocorrem dentro desse intervalo de tempo preestabelecido e refletem o tempo de meia-vida do  $^{215}\text{Po}$  e do  $^{216}\text{Po}$ .

Um canal conta eventos da cadeia de decaimento do  $^{223}\text{Ra}$ ; um segundo canal conta eventos da cadeia de decaimento do  $^{224}\text{Ra}$ ; e o terceiro canal (“total”) registra, basicamente, todos os eventos, independente de serem coincidentes ou não. Cada sinal nos canais  $^{223}\text{Ra}$  ou  $^{224}\text{Ra}$  é acompanhado por eventos no canal “total”, mas nem todos os eventos no canal “total” são devidos aos produtos de decaimento do  $^{223}\text{Ra}$  ou  $^{224}\text{Ra}$ .

O Sistema RaDeCC consiste essencialmente de uma célula de cintilação de grande volume conectada a uma fotomultiplicadora, um sistema de *gateway* eletrônico, que registra contagens e divide os eventos registrados nos diferentes canais, dependendo do tempo de abertura da janela de coincidência, e uma bomba que, continuamente, bombeia hélio através da amostra (uma coluna de acrílico contendo as fibras com dióxido de manga-

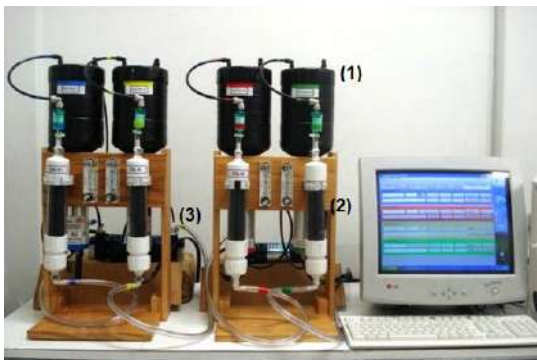


FIGURA 3 – Sistema RaDeCC: (1) célula cintiladora, montada sobre a fotomultiplicadora, (2) coluna acrílica contendo a fibra com  $\text{MnO}_2$  e (3) bomba para circulação de hélio através do sistema (Foto do autor).

nês,  $\text{MnO}_2$ ) e, posteriormente, através da câmara de cintilação (Figura 3).

O efeito da popularização do sistema RaDeCC no número de publicações relacionadas com rádio e SGD pode ser observada na figura 4. O preço atual de um sistema RaDeCC básico, vendido sempre em duas/duas colunas, é de US\$17.500. Em seu artigo de 2008, MOORE faz uma revisão dos 15 anos de experiência do uso do sistema RaDeCC.

Na realidade, o sistema oferece a possibilidade da determinação dos quatro isótopos de rádio, a partir de um conjunto de medidas em diferentes intervalos de tempo:

- .  $^{224}\text{Ra}$  – canal  $^{220}\text{Rn}$ , o mais rápido possível devido ao  $t_{1/2} = 3,7$  d. Uma segunda contagem é realizada cerca de 1 mês depois para subtração da eventual contribuição do  $^{228}\text{Th}$ .

- .  $^{223}\text{Ra}$  – canal  $^{219}\text{Rn}$ , embora possa ser realizada simultaneamente com a determinação de  $^{224}\text{Ra}$ , ela é realizada cerca de 10-12 dias após a coleta, de modo a evitar a correção da interferência entre os dois canais.

- .  $^{228}\text{Ra}$  – canal  $^{220}\text{Rn}$ , cerca de seis meses após a determinação do  $^{228}\text{Th}$ , uma nova medição permite calcular a concentração de  $^{228}\text{Ra}$  a partir do crescimento observado na atividade de  $^{228}\text{Th}$  (MOORE 2008).

- .  $^{226}\text{Ra}$  – canal total, a fibra de  $\text{MnO}_2$  é transferida para uma coluna modificada (PETERSON *et al.* 2009, GEIBERT *et al.* 2013) e, após um mês de crescimento do  $^{222}\text{Rn}$ , esse é transferido para a célula cintiladora e realizada a medição de um modo análogo à emanometria.

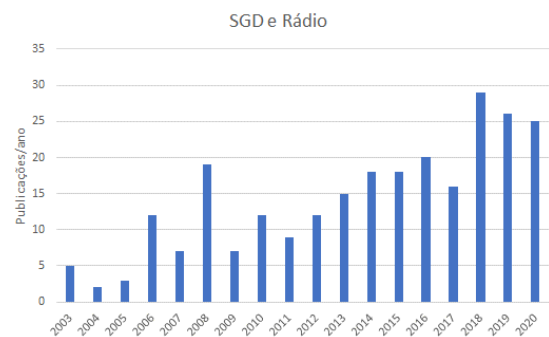


FIGURA 4 – Frequência anual de publicações envolvendo a aplicação de isótopos de rádio nos estudos de SGD (Fonte: Web of Science).

2.4  $^{222}\text{Rn}$

O  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em águas pode ser determinado por medidas *in-situ* usando equipamentos portáteis com a extração do radônio, por borbulhamento ou pela formação de um *spray*. Na figura 5 é mostrado o equipamento para medidas *in-situ* RAD7, um dos mais populares no mercado, baseado em detectores de estado sólido. O acessório para medidas contínuas de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido na água é



FIGURA 5 – Determinação do  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em água empregando-se a extração por borbulhamento e o detector de radônio RAD7 (Fonte: <https://durrIDGE.com/products/rad-h2o/>).

apresentado na figura 6. O preço atual do detector RAD7 é de US\$7.300 e o sistema RAD AQUA custa US\$1.400 ([www.durrIDGE.com](http://www.durrIDGE.com)).

Muito utilizados no passado, mas que foram perdendo espaço para os equipamentos de medida contínua, são os equipamentos da Pylon ([www.pylonelectronics-radon.com](http://www.pylonelectronics-radon.com)), baseados nas chamadas células de Lucas, revestidas do cintilador ZnS(Ag). O acessório para extração do  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido na água é mostrado na figura 7. No Brasil, o sistema da Pylon tem sido empregado para a avaliação *in-situ* da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em águas subterrâneas e sua classificação como água mineral radioativa na fonte.

O método de extração em solvente orgânico e, posterior, determinação por cintilação em meio líquido é recomendado pela USEPA (USEPA 1991) e também consta do ASTM

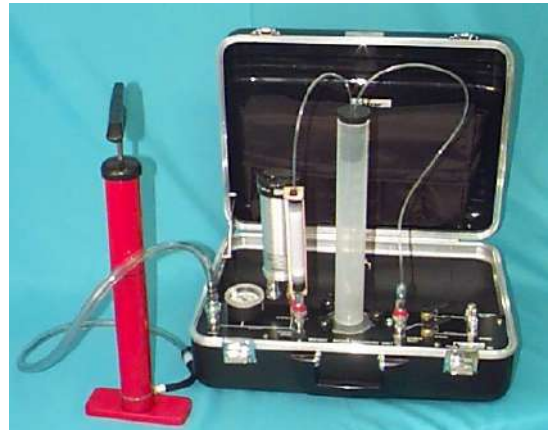


FIGURA 7 – Acessório da Pylon para determinação de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em água (Radioactive Products | Pylon Electronics-Radon ([pylonelectronics-radon.com](http://pylonelectronics-radon.com))).

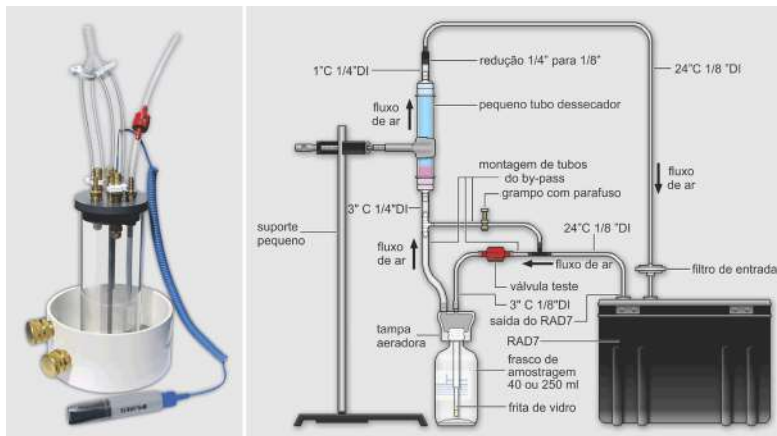


FIGURA 6 – Determinação do  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em água empregando-se a extração pela geração de um *spray* e o detector de radônio RAD7 (Fonte: <https://durrIDGE.com/products/rad-h2o/>).

Standard Methods (ASTM 2016). Em relação aos métodos *in-situ*, a extração em solvente orgânico tem a vantagem de poder ser empregado em *kits* despachados por correio.

### 3 APLICAÇÕES NA HIDROLOGIA

Podemos dividir as aplicações dos isótopos de rádio e do  $^{222}\text{Rn}$  em dois grandes blocos. O primeiro está relacionado com a chamada “Descarga Submarina de Água Subterrânea” (*Submarine Groundwater Discharge – SGD*), considerada uma fonte relevante de nutrientes para a região costeira, cuja quantificação é dominada pela aplicação do quarteto de rádio ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ).

A outra grande aplicação envolve a interação água subterrânea/rios, em especial, no estudo do regime hídrico nos períodos de seca, com o fluxo sendo dominado pela descarga da água subterrânea. Nesses estudos há uma dominância da aplicação do  $^{222}\text{Rn}$ .

Em relação ao Brasil, duas revisões bibliográficas sobre a aplicação da radioatividade em estudos ambientais, incluindo a hidrologia, foram encontradas na literatura, SANTOS *et al.* (2008) e PAIVA E NIENCHESKI (2018), sendo este último voltado para a América do Sul. Considerando o período complementar ao estudo de PAIVA E NIENCHESKI (2018), 2018-2020, verifica-se apenas três outros trabalhos brasileiros: FERREIRA *et al.* (2018), ROCHA *et al.* (2018) e ROJAS *et al.* (2020). Dentre estes, o trabalho de FERREIRA *et al.* (2018) era o único envolvendo a descarga de água subterrânea para um rio. A publicação de ROCHA *et al.* (2018) envolve estudos de SGD na região da Lagoa dos Patos (RS), enquanto a de ROJAS *et al.* (2020), as concentrações de rádio e radônio em rios e águas subterrâneas no semiárido do Rio Grande do Norte, com um enfoque de saúde pública.

Nota-se, na realidade, que as aplicações desses radionuclídeos naturais em estudos hidrogeológicos são muito escassas no Brasil, restritas a alguns grupos com histórico de publicações envolvendo a questão da radioatividade ambiental. Além disso, destacam-se os estudos de SGD na Baía de Todos os Santos, em cooperação com grupos nacionais e internacionais (HATJE *et al.* 2017).

Interessante notar a preocupação mundial com a perda de conhecimento nessa área,

que motivou iniciativas na publicação de materiais didáticos, de livre acesso, na área da Radioquímica (LEHTO 2017, BENITEZ-NELSON *et al.* 2018). A realização de minicursos durante congressos científicos no Brasil, como o realizado no 7º Congresso Brasileiro de Oceanografia (2016), bem como a realização de cursos multi-institucionais, por meio da ferramenta do ensino à distância, podem ser alternativas, de baixo custo, no sentido da geração de novos profissionais com conhecimento no uso da radioatividade natural em estudos ambientais.

#### 3.1 Descarga Submarina de Água Subterrânea (SGD)

Embora possa variar entre autores, existe um certo consenso em definir como SGD qualquer água que emerge do leito marinho, em especial, na região de interface continente-oceano. A figura 8, extraída do artigo de revisão publicado por BURNETT *et al.* (2003), também disponível como publicação da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-TECDOC-1595 2008), ilustra os processos envolvidos na descarga submarina de água subterrânea (SGD).

Em seus artigos de revisão, BURNETT *et al.* (2003), BURNETT *et al.* (2006) e MOORE (2010) relatam a existência de diferentes registros históricos de SGD na região do Mediterrâneo, bem como no Havaí, e o seu uso como uma fonte de água potável ou para aquicultura em tempos remotos. Baseado na concentração de  $^{228}\text{Ra}$  do Oceano Atlântico, em profundidades de até 1.000 m, MOORE (2010) ressalta que a contribuição da SGD equivale, em volume, aos rios da região, incluindo o rio Amazonas. Mais recentemente, TANIGUCHI *et al.* (2019) publicaram um artigo de revisão sobre aspectos metodológicos, abordando, também, questões socioeconômicas e culturais relacionadas com a existência de SGD em regiões costeiras.

Por meio de métodos de sensoriamento remoto, empregando imagens térmicas no infravermelho, é possível visualizar a entrada de água subterrânea, mais fria, ao longo da linha da costa como ilustrado na figura 9 (LEE *et al.* 2016, BEJANNIN *et al.* 2017).

PAIVA & NIENCHESKI (2018) publicaram um levantamento dos estudos sobre SGD realizados na América do Sul. Foram identificados 21 trabalhos relacionados com o tema, sen-

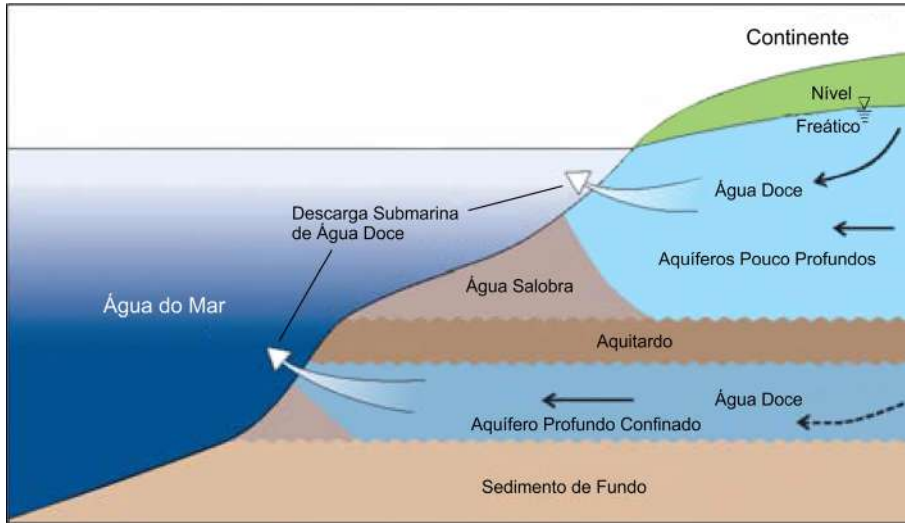


FIGURA 8 – Descrição esquemática dos processos associados à SGD, as setas indicam a direção dos movimentos (sem escala) (Fonte: Adaptado de IAEA-TECDOC-1595, 2008).

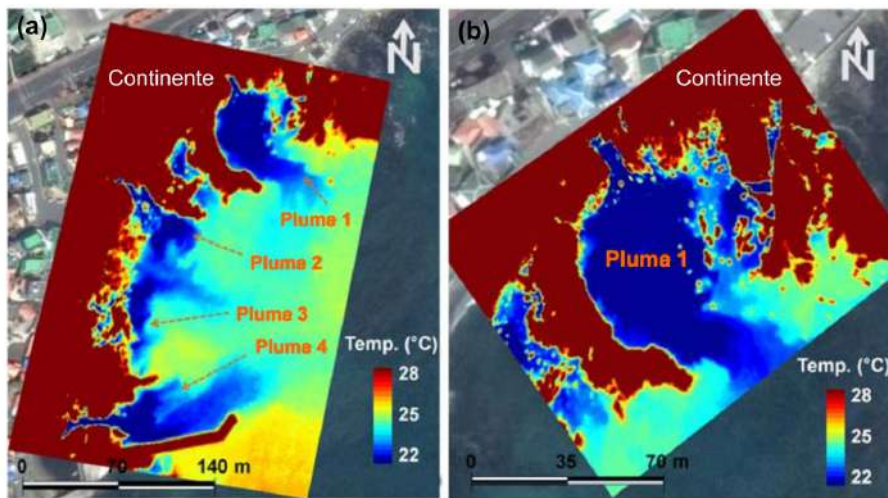


FIGURA 9 – Imagens térmicas mostram a descarga de água subterrânea (mais fria) para uma região costeira (Adaptado de LEE *et al.* 2016)

do que apenas 9 deles continham uma avaliação quantitativa do seu fluxo, oito deles no Brasil.

*Estimando o fluxo de SGD empregando o quarteto de rádio*

A variação da concentração ou atividade (A) com o tempo (t), em função da distância em relação à linha da costa (x), para um traçador conservativo, pode ser expresso como um balanço entre os processos de difusão e advecção:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + w \cdot \frac{\partial A}{\partial x} \quad (1)$$

Onde:  $K_h$  é o coeficiente de difusão e  $w$  é a velocidade de advecção.

Os efeitos laterais são ignorados nessa aproximação unidimensional. Se  $K_h$  e  $w$  são constantes, a distribuição *offshore* de um traçador conservativo pode ser utilizada para determinar a importância relativa desses dois processos. Se a distribuição *offshore* é dominada pela difusão, com  $K_h$  constante, o gráfico da atividade em função da distância será uma reta conectando os dois *end-members*. A advecção *offshore* irá causar uma curvatura positiva, enquanto a advecção



em direção à costa irá ocasionar uma curvatura negativa.

O modelo assume que não há um aporte adicional do traçador, além da linha da costa. A existência de uma termoclina isola o aporte de água subterrânea através do sedimento de fundo. Do quarteto de rádio, os dois isótopos de rádio de meia-vida longa,  $^{226}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 1620$  anos) e  $^{228}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 5,7$  anos), são considerados traçadores conservativos em águas salinas.

Para os isótopos de meia-vida curta,  $^{224}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 3,66$  dias) e  $^{223}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 11,3$  dias), um termo adicional deve ser adicionado à equação (1):

$$\frac{dA}{dt} = K_h \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + w \cdot \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda \cdot A \quad (2)$$

A equação (2) descreve a distribuição da atividade de um traçador radioativo, com constante de decaimento  $\lambda$ , no mesmo contexto. Caso a advecção possa ser negligenciada, a equação (2) pode ser simplificada para:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda \cdot A \quad (3)$$

Tomando como condições de contorno:

$A = A_0$  para  $x = 0$

$A \rightarrow 0$  quando  $x \rightarrow \infty$

Se  $K_h$  é constante e o sistema está em estado estacionário,

$$A_x = A_0 \cdot \exp \left( -x \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \right) \quad (4)$$

Onde  $A_x$  é a atividade em relação à linha da costa e  $A_0$  é a atividade a uma distância 0 da costa. O gráfico do  $\ln(^{223}\text{Ra})$  ou  $\ln(^{224}\text{Ra})$  em função da distância da linha da costa pode ser utilizado para estimar  $K_h$ .

Portanto, usando os isótopos de rádio de meia-vida longa em regiões costeiras, é possível verificar se o mecanismo de dispersão é dominado pela difusão e, em caso positivo, empregar os isótopos de rádio de meia-vida curta para estimar o coeficiente de difusão. As figuras 10 e 11 demonstram a aplicação da técnica na Baía da Ilha Grande, obtendo-se um valor de  $K_h$  de  $26 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$  e  $25 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$ , empregando-se  $^{223}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ , respectivamente (GOMES *et al.* 2009).

O fluxo de SGD ( $\text{km}^3 \text{ d}^{-1}$ ) pode, então, ser estimado empregando-se: o gradiente da variação da concentração de  $^{226}\text{Ra}$  ou  $^{228}\text{Ra}$  com a dis-

tância em relação à costa, o coeficiente de difusão, o comprimento da linha da costa da seção estudada, a altura da termoclina e a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  ou  $^{228}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas na região da costa. Dimensionalmente, temos:

$$\frac{Bq}{L \cdot km} \cdot \frac{km^2}{d} \cdot km \cdot km / \frac{Bq}{L} = \frac{km^3}{d} \quad (5)$$

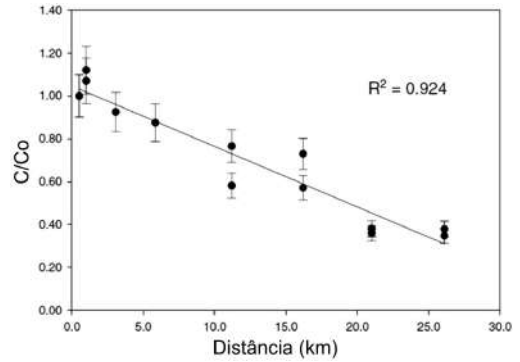


FIGURA 10 – Perfil da concentração de  $^{228}\text{Ra}$  em função da distância da linha da costa, Baía da Ilha Grande, Agra dos Reis, RJ (GOMES *et al.* 2009).

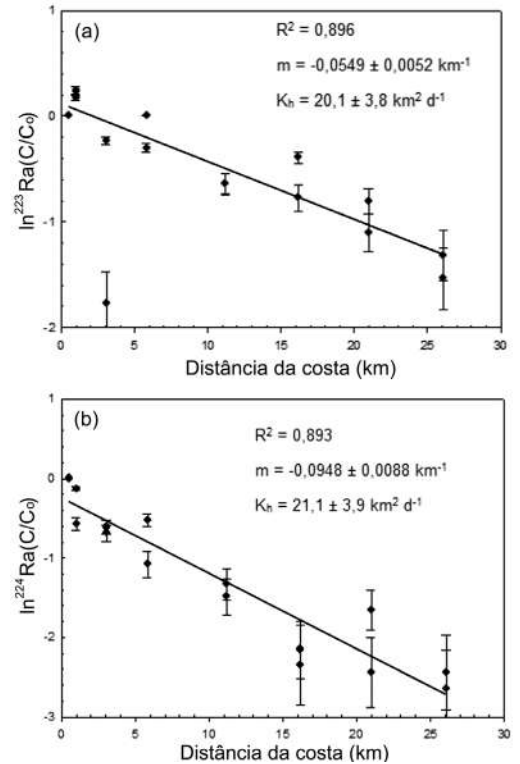


FIGURA 11 – Perfil da concentração de  $^{223}\text{Ra}$  (a) e  $^{224}\text{Ra}$  (b) em função da distância da linha da costa, Baía da Ilha Grande, Agra dos Reis, RJ (GOMES *et al.* 2009).

### 3.2 Quantificação da contribuição da água subterrânea para o fluxo basal em rios

Foi realizado um levantamento bibliográfico na base de dados Web of Science, utilizando como palavras-chave “Radon+River+Groundwater-SGD”, tendo sido encontradas 119 citações, distribuídas ao longo dos anos, conforme a figura 12. Nota-se que, a primeira citação remonta a 1994; trata-se do trabalho de BERTIN & BOURG (1994), que estudaram a contribuição das águas do rio Lot (França) para as águas subterrâneas, até a uma distância de 400 metros das margens do rio.

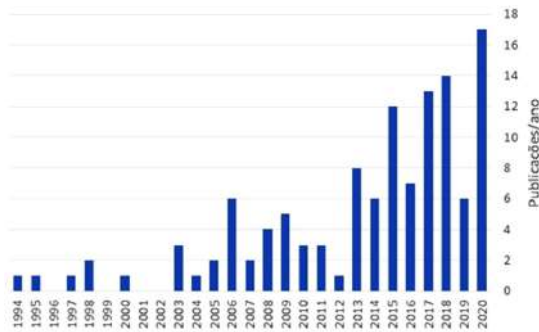


FIGURA 12 – Frequência anual de publicações envolvendo a aplicação de  $^{222}\text{Rn}$  nos estudos de interface Rios-Água Subterrânea (Fonte: Web of Science).

A primeira publicação encontrada nesse levantamento, descrevendo a aplicação do  $^{222}\text{Rn}$  como traçador, visando quantificar a contribuição da água subterrânea para o fluxo basal de um rio, corresponde ao trabalho de HAMADA *et al.* (2000), realizado no Japão.

Os trabalhos de BURNETT e colaboradores em 2010 (BURNETT *et al.* 2010, PETERSON *et al.* 2010) podem ser considerados como impulsionadores da aplicação do  $^{222}\text{Rn}$  nos estudos envolvendo a interface rios-água subterrânea e, também, marcam o início da aplicação dos monitores de radônio, RAD-7, antes restrita aos estudos de SGD na região estuarina. Dos 17 artigos publicados em 2020, 12 deles empregavam RAD-7, quatro deles monitores de radônio de firmas concorrentes – ALPHAGUARD (2) e SARAD (2) – e um deles não empregava medidas *in-situ*.

Em uma determinada seção de um curso d'água, a contribuição da água subterrânea para o seu fluxo é dada por:

$$Q_{AS} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right) = \left[ \frac{(222\text{Rn} \left( \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \right) + (\text{Evasão atm.}) - 226\text{Ra})}{222\text{Rn} \left( \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \right) (\text{Água Subterrânea})} \right] \cdot \text{Fluxo} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right) \quad (6)$$

Onde:

$Q_{AS}$  = contribuição da água subterrânea para a vazão do rio na região de interesse.

$^{222}\text{Rn}$  = concentração de  $^{222}\text{Rn}$  seção, do curso d'água de interesse.

Evasão atmosférica = correção para perdas para a atmosfera.

$^{226}\text{Ra}$  = concentração de  $^{226}\text{Rn}$  numa determinada seção do curso d'água.

$^{222}\text{Rn}$  (Água Subterrânea) = concentração de  $^{222}\text{Rn}$  presente na água subterrânea no local da descarga.

Fluxo = fluxo do curso d'água na região de interesse.

A evasão do radônio da água para a atmosfera depende de uma série de fatores como vento, temperatura do ar e da água e, muitas vezes, é considerada desprezível (BURNETT *et al.* 2010, PETERSON *et al.* 2010). A determinação do  $^{226}\text{Ra}$  dissolvido representa a linha de base da concentração de  $^{222}\text{Rn}$ .

A concentração de  $^{222}\text{Rn}$  na água subterrânea na região de descarga, dada as dificuldades na sua medição, é um dos principais componentes da incerteza dessa avaliação. GILFEDDER *et al.* (2013) descrevem um sistema, baseado no detector RAD-7, para o monitoramento da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em poços à beira de rios. LU *et al.* (2020) relatam o uso de uma câmera de infravermelho para a localização dos locais de aporte de água subterrânea para um pequeno rio; as imagens também orientaram os locais de amostragem da água do rio.

## 4 CONCLUSÕES

Os dois artigos de revisão bibliográfica, que tratam das aplicações na hidrologia, do quarteto de rádio ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) e do  $^{222}\text{Rn}$  como traçadores naturais no Brasil e na América Latina, demonstram como ainda são esparsos esses estudos na região. Diferentes razões poderiam explicar tal carência, tais como: a necessidade de conhecimentos especializados em termos da medição da radioatividade, bem como de conceitos de equilíbrios radioativos, e de investimentos em equipamentos especializados. Consequentemente, o que se nota, em termos de Brasil, é que os estudos já realizados, tem como berço, grupos ligados a instituições com longa tradição em termos de radioatividade ambiental. A realização de minicursos em

congressos científicos brasileiros e de cursos multi-institucionais, por meio da ferramenta do ensino à distância, podem ser alternativas de baixo custo, no sentido de reverter essa situação. Por outro lado, também foi demonstrado como o desenvolvimento da instrumentação, tanto para a determinação de rádio como de radônio, permitiu uma rápida expansão dessas aplicações em todo o mundo.

## 5 AGRADECIMENTOS

À relatoria da Revista, pelas sugestões apresentadas que, em muito, ajudaram a aprimorar a presente publicação.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. 2016. ASTM D5072-09. Standard Test Method for Radon in Drinking Water. ASTM International, West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/D5072-09R16>
- BEJANNIN, S.; van BEEK, P.; STIEGLITZ, T.; SOUHAUT, M.; TAMBORSKI, J. 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 13: 72-90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>
- BENITEZ-NELSON, C.R.; BUESSELER, K.; DAI, M.; AOYAMA, M.; CASACUBERTA, N.; CHARMOSSON, S.; JOHNSON, A.; GODOY, J.M.; MADERICH, V.; MASQUÉ, P.; MOORE, W.; MORRIS, P.J.; van der LOEFF, M.R.; SMITH, J.N. 2018. Radioactivity in the Marine Environment: Uranium-Thorium Decay Series. ASLO e-Lectures. *Limnology and Oceanography e-Lectures*, 8(1):59-113
- BERTIN, C.; BOURG, A.C.M. 1994. Radon-222 and chloride as natural tracers of the infiltration of river water into an alluvial aquifer in which there is significant river/groundwater mixing. *Environmental Science and Technology*, 28(5): 794-798. <https://doi.org/10.1021/es00054a008>
- BONOTTO, D.M.; SILVEIRA, E.G. 2006. *Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais*. Editora UNESP, São Paulo, 160 p.
- BURNETT, W.C.; BOKUNIEWICZ, H.; HUETTEL, M.; MOORE, W.S.; TANIGUCHI, M. 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66: 3-33. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000006066.21240.53>
- BURNETT, W.C.; AGGARWAL, P.K.; AURELLI, A.; BOKUNIEWICZ, H.; CABLE, J.E.; CHARETTE, M.A.; KONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKAMI, K.M.; LOVELESS, A.; MOORE, W.S.; OBERDORFER, J.A.; OLIVEIRA, J.; OZYURT, N.; POVINEC, P.; PRIVITERA, A.M.G.; RAJAR, R.; RAMESSUR, R.T.; SCHOLTEN, J.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M.; TURNER, J.V. 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367(2-3): 498-543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.009>
- BURNETT, W.C.; PETERSON, R.N.; SANTOS, I.R.; HICKS, R.W. 2010. Use of automated radon measurements for rapid assessment of groundwater flow into Florida streams. *Journal of Hydrology*, 380(3-4): 298-304. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.11.005>
- FERREIRA, V.V.M.; MOREIRA, R.M.; ROCHA, Z.; CHAGAS, C.J.; FONSECA, R.L.M.; SANTOS, T.O.; RODRIGUES, P.C.H.; MENEZEZ, M.A.B.C. 2018. Use of radon isotopes, gamma radiation and dye tracers to study water interactions in a small stream in Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 77: 699. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7879-3>
- GEIBERT, W.; RODELLAS, V.; ANNETT, A.; van BEEK, P.; GARCIA-ORELLANA, J.; HSIEN, Y.; MASQUE, P. 2013. <sup>226</sup>Ra determination via the rate of <sup>222</sup>Rn ingrowth with the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Limnology and Oceanography: Methods*, 11: 594-603. <https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.594>
- GILFEDDER, B.S.; HOFMANN, H.; CARTWRIGHT, I. 2013. Novel Instruments for in Situ Continuous Rn-222 Measurement in Groundwater and the Application to River Bank Infiltration. *Environmental Science and Technology*, 47(2): 993-1000. <https://doi.org/10.1021/es3034928>

- GODOY, J.M. 1983. *Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf Umweltproben*. KFK Report 3505 Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, 75 Karlsruhe 1, FRG.
- GODOY, J.M. 2018. Datação de Sedimentos com  $^{210}\text{Pb}$ : Resgate do Histórico da Poluição Ambiental no Antropoceno. *Revista Virtual de Química*, 10(6): 1733-1757. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180116>
- GODOY, J.M.; SCHUTTELKOPF, H. 1987. Considerations about  $^{226}\text{Ra}$  Gross Alpha Counting Determination. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 111: 329-335. <https://doi.org/10.1007/bf02072866>
- GODOY, J.M.; LAURIA, D.C.; GODOY, M.L.D.P.; CUNHA, R.P. 1994. Development of a Sequential Method for the Determination of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , and  $^{210}\text{Pb}$  in Environmental Samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 182: 165-169. <https://doi.org/10.1007/BF02047980>
- GODOY, M.L.D.P.; GODOY, J.M.; KOWSMANN, R.; SANTOS, G.M.; CRUZ, R.P. 2006.  $^{234}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}$  determination by FIA-ICP-MS and application to uranium-series disequilibrium in marine samples. *Journal of Environmental Radioactivity*, 88(2): 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.12.012>
- GOLDIN, A.S. 1961. Determination of Dissolved Radium. *Analytical Chemistry*, 33(3): 406-409. <https://doi.org/10.1021/ac60171a030>
- GOMES, F.C.; GODOY, J.M.; CARVALHO, Z.L.; LOPES, R.T. 2009. Short and long-lived radium isotopes in surface waters from Ilha Grande bay, Angra dos Reis, Brazil. *Radioprotection*, 44(5): 237-241. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20095047>
- HAINBERGER, P.L.; PAIVA, I.R.O.; ANDRADE, H.A.S.; ZUNDEL, G.; CULLEN, T.L. 1974. Radioactivity in Brazilian mineral waters. *Radiation Data and Reports*, 483-488.
- HAMADA, H.; NIHIRA, S.; ASANO, M. 2000. Determination of Groundwater Seepage into a River by Radon-222 Concentration in Water. In: K. Sato, Y. Iwasa (eds.) *Groundwater Updates*, Springer Verlag, Tokyo, 489 p.
- HATJE, V.; ATTISANO, K.K.; SOUZA, M.F.L.; MAZZILLI, B.; OLIVEIRA, J.; MORA, T.M.; BURNETT, W.C. 2017. Applications of radon and radium isotopes to determine submarine groundwater discharge and flushing times in Todos os Santos Bay, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 178-179: 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.08.004>
- IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. 2008. Nuclear and Isotopic Techniques for the Characterization of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Zones. IAEA-TECDOC-1595, Vienna, Austria, 192 p. (Disponível em Nuclear and Isotopic Techniques for the Characterization of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Zones | IAEA).
- IVANOVICH, M.; HARMON, H.S. 1992. *Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Clarendon Press, Oxford, UK, 2<sup>nd</sup> ed., 910 p.
- IVANOVICH M.; MURRAY, A. 1992. Spectroscopic Methods. In: M. Ivanovich & H.S. Harmon (eds.) *Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences*, Oxford, Clarendon Press, UK, 2<sup>nd</sup> ed., p. 127 -173.
- JIA, G.; JIA, J. 2012. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. *Journal of Environmental Radioactivity*, 106: 98-119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.003>
- KRISHNASWAMI, S.; COCHRAN, J.K. 2008. *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*. Radioactivity in the Environment, Volume 13, Elsevier, London, UK, 458 p.
- LEE, E.; YOON, H.; HYUN, S.P.; BURNETT, W.C.; KOH, D.C.; HA, K.; KIM, D.; KIM, Y.; KANG, K. 2016. Unmanned aerial

- vehicles (UAVs)-based thermal infrared (TIR) mapping, a novel approach to assess groundwater discharge into the coastal zone. *Limnology and Oceanography: Methods*, 14: 725-735. <https://doi.org/10.1002/lom3.10132>
- LEHTO, J. 2017. *Basics of Nuclear Physics and Radiation Detection Measurement*. Disponível em: <https://nucwik.com/onewebmedia/CINCH%20NRC%20book%20by%20Jukka%20Lehto%20-%20version%201.61%20Feb2017.pdf>
- LU, M.; BEERTEN, K.; GEDEON, M.; HUYSMAN, M. 2020. Detecting groundwater discharge to a small river channel using ground-based thermal infrared imagery and radon-222. *Hydrological Processes*, 34: 3842-3844. <https://doi.org/10.1002/hyp.13839>
- MOON, D.S.; BURNETT, W.C.; NOUR, S.; HORWITZ, P.; BOND, A. 2003. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO<sub>2</sub> resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 59(4): 255-262. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(03\)00193-3](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(03)00193-3)
- MOORE, W.S. 2000. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, 20(15): 1993-2007. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00054-6)
- MOORE, W.S. 2008. Fifteen years experience in measuring <sup>224</sup>Ra in <sup>223</sup>Ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 188-197. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>
- MOORE, W.S. 2010. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2: 59-88. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081019>
- MOORE, W.S.; ARNOLD, R. 1996. Measurement of <sup>223</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, 101(C1): 1321-1329. <https://doi.org/10.1029/95JC03139>
- MOORE, W.S.; COOK, L.M. 1975. Radium removal from drinking water. *Nature*, 253: 262-263. <https://doi.org/10.1038/253262a0>
- MOORE, W.S.; REID, D.F. 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese - impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research*, 78: 8880-8886. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>
- MOURÃO, B.M. 1997. *A Água Mineral e as Termas: uma história milenar*. Associação Brasileira das Indústrias de Água Mineral (ABINAM), São Paulo, SP, 270 p.
- PAIVA, M.; NIENCHESKI, F.H. 2018. Advances of Submarine Groundwater Discharge in South America. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(5): 916-924. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170220>
- PETERSON, R.N.; BURNETT, W.C.; DIMOVA, N.; SANTOS, I.R. 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7: 196-205. <https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.196>
- PETERSON, R.N.; SANTOS, I.R.; BURNETT, W.C. 2010. Evaluating groundwater discharge to tidal rivers based on a Rn-222 time-series approach. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(2): 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.10.022>
- ROCHA, C.M.; BARBOZA, E.G.; NIENCHESKI, F.H. 2018. Radon activity and submarine groundwater discharge in different geological regions of a coastal barrier in Southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 77: 527. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7711-0>
- ROJAS, L.V.; SANTOS JUNIOR, J.A.; ALVARADO, J.A.C.; MILAN, M.O.; RÖLLIN, S.; AMARAL, R.S.; FERNANDEZ, Z.H.; SANTOS, J.M.N. 2020. Natural uranium isotopes and <sup>226</sup>Ra in surface and groundwater from a basin of a semiarid region in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 326: 1081-1089. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07393-1>
- RUTHERFORD, E. 1906. *Radioactive Transformations*. Charles Scribner's Sons, New York, 302 p. (Republicado por Andesite Press, 2015).
- SANTOS, I.R.; BURNETT, W.C.; GODOY, J.M. 2008. Radionuclides as Tracers of Coastal

Processes in Brazil: Review, Synthesis, and Perspectives. *Brazilian Journal of Oceanography*, 56: 115-131.

TANIGUCHI, M.; DULAI, H.; BURNETT, K.M.; SANTOS, I.R.; SUGIMOTO, R.; STIEGLITZ, T.; KIM, G.; MOOSDORF, N.; BURNETT, W.C. 2019. Submarine Groundwater Discharge: Updates on its Measurement Techniques, Geophysical Drivers, Magnitudes and Effects. *Frontiers in Environmental Sciences*, 7: 141. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00141>

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1991.

Determination of Radon in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting. Method 913.0. Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, 10 p.

VASILE, M.; BENEDIK, L.; ALTZIZOULOU, T.; SPASOVA, Y.; WATJEN, U.; GONZALEZ DE ORDUNA, R.; HULT, M.; BEYERMANN, M.; MIHALCEA, I. 2010.  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  determination in mineral waters – Comparison of methods. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(7-8): 1236-1239. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.11.018>

*Endereço do autor:*

José Marcus de Oliveira Godoy – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marques de São Vicente 225, Gávea, CEP 22.451-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. *E-mail:* [jmgodoy@puc-rio.br](mailto:jmgodoy@puc-rio.br)

*Artigo submetido em 7 de janeiro de 2021, aceito em 10 de março de 2021.*