

NOTAS CIENTÍFICAS

CONCENTRAÇÃO TOTAL DE URÂNIO E TÓRIO EM ALGUNS SOLOS BRASILEIROS¹

DANIEL VIDAL PÉREZ², MARCELO FRANCISCO DA COSTA SALDANHA³,
JOSINO COSTA MOREIRA⁴ e DELMO SANTIAGO VAITSMAN⁵

RESUMO - As amostras dos horizontes diagnósticos superficiais (A) e subsuperficiais (B) de 15 perfis de solos brasileiros foram analisadas com respeito aos teores de U e Th, extraídos após digestão com *Aqua regia*, pela técnica de ICP-MS. Os teores de U e Th, determinados no horizonte A, variaram, respectivamente, de 0,001 a 2,115 mg/kg e de 0,003 a 38,080 mg/kg e no horizonte B, respectivamente, de 0,003 a 2,298 mg/kg e de 0,071 a 42,090 mg/kg. Foram verificadas correlações significativas e positivas entre os dois elementos analisados com os teores de ferro e de argila nas 30 amostras analisadas.

TOTAL CONCENTRATION OF URANIUM AND THORIUM IN SOME BRAZILIAN SOILS

ABSTRACT - Samples from superficial (A) and subsuperficial (B) diagnostic horizons of 15 Brazilian soils were analysed to determine the content of U and Th (on a dry weight basis) by ICP-MS following digestion with *Aqua regia*. A range of 0.003 to 38.080 mg/kg for Th and 0.001 to 2.115 mg/kg for U, and 0.003 to 2.298 mg/kg for U and 0.071 to 42.090 mg/kg for Th were obtained for the A and B horizons, respectively. Positive and significant correlation coefficients were found between the two elements and iron and clay contents for the 30 soil samples analysed.

A análise geoquímica de solos é muito utilizada para identificar áreas com alta e baixa concentração de elementos traços (Welch et al., 1991), além de ser um excelente critério para julgar a extensão de acumulação de um determinado metal no solo (Gupta, 1991).

As informações referentes à composição química total dos solos brasileiros são escassas e encontram-se concentradas em algumas regiões do país, notadamente em São Paulo (Malavolta et al., 1991), e em alguns elementos, geralmente micronutrientes (Valadares, 1975; Valadares & Catani, 1975; Valadares & Camargo, 1983).

¹ Aceito para publicação em 7 de abril de 1998.

² Eng. Agr., M.Sc., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Solo (CNPS), Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro, RJ. E-mail: daniel@cnps.embrapa.br

³ Químico, M.Sc., Embrapa-CNPS.

⁴ Químico, Ph.D., Fiocruz-Cesteh, Av. Brasil, 4365, CEP 21045-900 Rio de Janeiro, RJ.

⁵ Químico, D.Sc., UFRJ-CT-IQ-DQA, Ilha do Fundão, CEP 21949-900 Rio de Janeiro, RJ.

Com relação à determinação de elementos radionuclídeos em solos brasileiros, alguns estudos já foram realizados com o urânio (U) em algumas áreas, principalmente onde ocorrem jazidas desse elemento, ao longo da costa do Estado do Espírito Santo, na região dos centros vulcânicos alcalinos dos estados de Minas Gerais e Goiás, no estado de São Paulo, na região de Irecê (Bahia) e em algumas regiões dos estados do Paraná e do Rio Grande do Sul (Schuch, 1993). Contudo, normalmente os resultados são expressos em atividade (Bq/kg) e não em concentração.

O objetivo do presente trabalho foi determinar os teores totais dos elementos urânio e tório de algumas amostras de solos brasileiros (representativas de áreas pouco estudadas) e correlacioná-los com outros parâmetros, tais como os teores de argila e ferro do solo, além da profundidade de coleta da amostra.

Quinze perfis de solo foram escolhidos com base na maior abrangência geográfica e de material de origem, cujas classificações, localizações e características pedológicas relevantes encontram-se na Tabela 1. Em cada perfil, foram selecionados os horizontes diagnósticos superficiais (A) e subsuperficiais (B), cujas amostras foram obtidas da pedoteca da Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS), para realizar-se a quantificação total dos elementos urânio (U) e tório (Th).

Adotou-se a digestão com *Aqua regia* (Berrow & Stein, 1983) por ser a mais utilizada por instituições que certificam amostras de solo, como, por exemplo, as amostras de referência BCR (Institute for Reference Materials and Measurements - European Commission) e por ser adotada como método padrão em países como a Grã-Bretanha e a França. Pesou-se cerca de 1,0000 g de TFSE (terra fina seca em estufa) em balão de fundo chato de 125 mL de capacidade e adicionaram-se 3 mL de água, para formar uma pasta. Foram acrescentados em seguida, 9,0 mL de ácido clorídrico e 3,0 mL de ácido nítrico, ambos concentrados. Após conectar o balão a um condensador de refluxo, a mistura ficou em ebulição branda por duas horas, em chapa de aquecimento termostatazada. Depois do resfriamento, enxaguou-se o condensador de refluxo com, no máximo, 30 mL de água. Filtrou-se a solução em balão volumétrico de 25 mL e lavou-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido nítrico 2 mol/litro pré-aquecidos (em torno de 50°C). Deixou-se esfriar e diluiu-se até a marca com ácido nítrico 2 mol/litro.

A água utilizada nas análises foi obtida de um purificador NANOpure, tendo resistividade em torno de 18 M Ω /cm², sendo purificada imediatamente antes do seu uso e estocada em recipiente de polietileno transparente (Zief & Mitchell, 1976).

Os utensílios utilizados (béqueres, balões volumétricos, balões de fundo chato, balões volumétricos de polimetilpentano e béqueres de polietileno) foram previamente descontaminados utilizando imersão em HCL 1:1 seguido do mesmo procedimento com HNO₃ 1:1 e água ultrapura recém-preparada em abundância, conforme Moody & Beary (1982).

A determinação dos dois elementos foi realizada segundo a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS). O equipamento utilizado foi o ELAN 5000 (Sciex - Perkin Elmer) e o método de calibração o

TABELA 1. Classificação, localização e algumas características pedológicas das trinta amostras de solos selecionadas.

Amostra	Classe de solo ¹	Localização (Município, Estado)	Profundidade (cm)	Argila	C.org. (g/kg)	Ferro	Material de origem
Perfil 1	PV	Tibagi, PR	0-16 330-390	110 120	6,6 0,5	4,74 9,18	Arenito
Perfil 2	PV	Carmópolis, SE	0-20 150-160	130 380	12,2 1,7	6,83 23,47	Sedimento argilo-arenoso
Perfil 3	PV	Campo Alegre, AL	0-45 145-200	100 530	6,3 2,3	1,50 7,90	Sedimento argilo-arenoso
Perfil 4	PV	Boa Vista, RR	0-5 158-250	260 590	14,4 1,5	13,01 32,28	Granito/ granodiorito
Perfil 5	PV	Tefé, AM	0-7 95-120	190 440	19,9 1,4	10,90 30,51	Sedimento pelítico/psamítico
Perfil 6	LU	São Gotardo, MG	0-10 239-280	820 900	28,8 3,4	61,95 76,01	Tufo básico
Perfil 7	LE	Goianópolis, GO	0-23 95-130	480 550	23,1 4,0	73,07 68,28	Metamórfica.
Perfil 8	GH	Planaltina, DF	0-18 70-110	540 610	16,5 3,0	11,20 5,71	Filitos
Perfil 9	LB/LR	Xanxerê, SC	0-20 20-47	770 810	18,4 17,3	75,80 76,03	Basalto
Perfil 10	LA	Acará, PA	0-16 >200	120 400	11,7 1,7	4,41 12,82	Sedimento argilo-arenoso
Perfil 11	B	Corumbá, MS	0-10 45-75	120 280	13,2 2,5	7,82 17,47	Granito/ gnaissé
Perfil 12	LB	S. Francisco de Paula, RGS	0-9/12 >160	690 360	46,3 1,8	76,84 75,77	Basalto
Perfil 13	PE	Rio Branco, AC	0-10 143-220	190 500	13,7 2,0	17,66 43,61	Sedimento argilo-arenoso
Perfil 14	PE	Catende, PE	0-25 >130	430 370	16,6 1,9	70,27 76,59	Migmatito granitóide
Perfil 15	HP	Quissamã, RJ	0-10 >90	10 70	11,5 48,7	0,07 0,01	Sedimento arenoso marinho

¹ PV: Podzólico Vermelho-Amarelo; LU: Latossolo variação Una; LE: Latossolo Vermelho-Escuro; GH: Gleí Húmico; LB/LR: Latossolo Bruno/Latossolo Roxo; LA: Latossolo Amarelo; B: Brunizem; PE: Podzólico Vermelho-Escuro; HP: Podzol Hidromórfico.

“Totalquant”, em que a atualização dos fatores de resposta [$\text{Ions}\cdot\text{seg}^{-1}\cdot(\text{mg}/\text{kg})^{-1}$] foi feita com uma solução multielementar de 32 elementos.

A amplitude de concentrações de U e Th nos 15 perfis de solos estudados encontra-se na Tabela 2. A longa faixa de concentrações observada confirmou a grande diversidade e heterogeneidade entre esses solos.

Comparando-se os resultados de concentração obtidos (Tabela 2) com os dados internacionais existentes na literatura (Tabela 3), em sua maioria obtidos do horizonte superficial (A), pode-se observar que os teores de U estão abaixo dos normalmente encontrados, enquanto os de Th estão de acordo com os dados internacionais. Importante ressaltar que as concentrações de Th foram bem superiores às de U nos solos estudados (em média, 18 vezes maior), o que pode ser explicado pelo intenso processo de intemperismo por que passou a maioria dos solos brasileiros, além das próprias características químicas dos dois elementos. Esse resultado corrobora as observações de Kabata-Pendias & Pendias (1985) e Xu et al. (1993).

De acordo com a Tabela 4, nota-se que existe uma correlação positiva e altamente significativa entre o teor de argila e os teores de U e Th nas 30 amostras analisadas, o que não ocorre com a matéria orgânica, avaliada indiretamente pelo teor de carbono orgânico (Tabela 4). Megumi & Mamuro (1977), estudando partículas de solo menores que 0,15 mm, notaram que a concentra-

TABELA 2. Média e amplitude de concentração de urânio e tório em dois horizontes diagnósticos de quinze solos brasileiros.

Elemento	Horizonte	Faixa de variação	Média
		----- (mg/kg) -----	
Urânio	A	0,001 - 2,115	0,780
	B	0,003 - 2,298	0,964
Tório	A	0,003 - 38,080	8,351
	B	0,071 - 42,090	12,057

TABELA 3. Concentração de urânio e tório em amostras superficiais de alguns solos do mundo.

Elemento	Faixa de variação	Média	Fonte
	----- (mg/kg) -----		
Urânio	0,42 - 21,1	3,03	Xu et al. (1993) - China
Tório	0,003 - 100	13,8	
Urânio	0,29 - 11	2,7	Shacklette & Boergen (1984) - USA
Tório	2,2 - 31	9,4	
Urânio	0,72 - 2,05	1,22	Kabata-Pendias & Pendias (1985) - Canadá
Tório	4,2 - 14,1	8,0	
Urânio	0,10 - 2,33	0,79	Kabata-Pendias & Pendias (1985) - Polônia
Tório	1,4 - 7,2	3,4	

ção de U e Th aumentava à medida que a dimensão da partícula de solo diminuía. Dudka (1992) observou, também, correlação positiva entre o teor de Th e a classe textural de solos poloneses, ou seja, quanto mais argiloso, maior a concentração de Th no solo. Vale ressaltar, contudo, que fazendo a correlação por horizonte, verificou-se que o horizonte superficial apresentou melhor correlação com argila do que o subsuperficial (Tabela 4), o que pode estar relacionado, pelo menos no caso do U, à possível preferência de ligação com a matéria orgânica, como já foi relatado por Scharpenseel et al. (1976) e Rothbaum et al. (1979). Ainda assim, é bom enfatizar que os horizontes B, em sua maioria, apresentaram maiores teores de U e Th do que os horizontes A (Tabela 2), fato também observado por Moreira-Nordemann & Sieffermann (1979) em alguns solos do sul da Bahia.

Xu et al. (1993) observaram que Th e U estavam positivamente correlacionados com Fe total nas amostras de solos chineses que analisaram. Esse fato também foi verificado nas amostras estudadas, tanto quando foram consideradas as 30 amostras, bem como cada horizonte, separadamente (Tabela 4). É interessante notar, contudo, que os maiores valores de coeficiente de correlação foram encontrados no urânio.

Sillanpaa (1972) e Alloway (1990) sugerem que o conteúdo total de qualquer elemento no material de origem reflete no seu conteúdo no solo. Assim, buscou-se relacionar a presença, em maior ou menor teor, dos elementos Th e U com o material de origem descrito na classificação dos perfis (Tabela 1).

De maneira geral, observou-se que os maiores teores obtidos de Th, tanto no horizonte A como no B, estão associados aos solos cujo material originário descrito é tufito (perfil 6) ou uma rocha metamórfica (perfis 7 e 14). Os menores valores estão relacionados, em sua maioria, a solos derivados de sedimentos (perfis 15, 13 e 10) ou de rochas sedimentares (perfil 1) e de rochas

TABELA 4. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre algumas características químicas e físicas dos solos estudados (teores de argila, carbono e ferro) com urânio e tório em todas as trinta amostras e por horizonte (A e B).

Característica	Urânio	Tório
Argila (30)	0,667 ***	0,720 ***
Argila (A)	0,872 ***	0,770 ***
Argila (B)	0,414 ns	0,636 *
Carbono (30)	0,204 ns	0,015 ns
Carbono (A)	0,708 **	0,532 *
Carbono (B)	-0,042 ns	-0,222 ns
Ferro (30)	0,915 ***	0,621 ***
Ferro (A)	0,964 ***	0,678 ***
Ferro (B)	0,860 ***	0,541 *

* Significativo a 5%.

** Significativo a 1%.

*** Significativo a 0,1%.

ígneas (perfis 4 e 11). No caso do U, os maiores valores estão associados a solos derivados de basalto (perfis 12 e 9) e os menores a solos derivados de sedimentos (perfis 15, 13 e 10), ou de rochas sedimentares (perfil 1) e de rochas ígneas (perfis 4 e 11).

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. New Jersey: Blackie and Son, 1990. 339p.
- BERROW, M.L.; STEIN, W.M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. *Analyst*, Cambridge, v.108, p.277-285, 1983.
- DUDKA, S. The concentrations of some scandium subgroup trace metals in soils of Poland. *Geoderma*, Amsterdam, v.52, p.279-289, 1992.
- GUPTA, S.K. Assessment of ecotoxicological risk of accumulated metals in soils with the help of chemical methods standardized through biological tests. In: VERNET, J.P. *Heavy metals in the environment*. Amsterdam: Elsevier, 1991. p.55-65.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Elements of group III. In: KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Florida: CRC, 1985. p.127-150.
- MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E.; PAULINO, V.T. Micronutrientes - uma visão geral. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. *Anais...* Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p.1-33.
- MEGUMI, K.; MAMURO, T. Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size. *Journal of Geophysical Research*, Washington, v.82, p.353-356, 1977.
- MOODY, J.R.; BEARY, E.S. Purified reagents for trace metal analysis. *Talanta*, Oxford, v.29, p.1003-1010, 1982.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; SIEFFERMANN, G. Distribution of uranium in soil profiles of Bahia Satate, Brazil. *Soil Science*, Baltimore, v.129, n.5, p.275-280, 1979.
- ROTHBAUM, H.P.; MCGAVESTON, D.A.; JOHNSTON, A.E.; MATTINGLY, G.E.G. Uranium accumulation in soils from long-continued applications of superphosphate. *Journal of Soil Science*, Oxford, v.30, n.1, p.147-153, 1979.
- SCHARPENSEEL, H.W.; PIETIG, F.; KRUSE, E.; NRIAGU, J.O. Uranium contents of hydromorphic soils and soil fractions derived from accumulation sites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 2., 1975, Ontario. *Proceedings...* Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1976. v.2, p.597-607.
- SCHUCH, L.A. *Cesio-137 e radionuclídeos naturais em solos do sul do Brasil e em solos e outras amostras ambientais da Antártica*. São José dos Campos: INPE, 1993. 158p. Tese de Doutorado.
- SHACKLETTE, H.S.; BOERGEN, S.G. *Element concentrations in soils and other surficial materials of conterminous United States*. Washington: USGPO, 1984. 105p. (USA. Geological Survey Professional Paper, 1270).

- SILLANPAA, M. *Trace elements in soils and agriculture*. Rome: FAO/SIDA, 1972. 67p. (FAO. Soils bulletin, 17).
- VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. I. Cobre total. *Bragantia*, Campinas, v.34, n.4, p.125-132, 1975.
- VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, Campinas, v.7, n.2, p.123-130, 1983.
- VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v.34, n.5, p.133-139, 1975.
- XU, N.; WEI, F.S.; TEN, E.J.; CHEN, L.Q. Evaluation of indigenous concentrations of uranium and thorium in soils of China. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.24, n.15/16, p.1795-1803, 1993.
- WELCH, R.M.; ALLAWAY, W.H.; HOUSE, W.A.; KUBOTA, J. Geographic distribution of trace element problems. In: MORTVEDT, J.J. *Micronutrients in agriculture*. 2.ed. Madison: SSSA, 1991. p.31-57. (SSSA. Book series, 4).
- ZIEF, M.; MITCHELL, J.W. *Contamination control in trace element analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1976. p.93.