

Daniel Marcos Bonotto

Editora
UNESP

Radioatividade nas águas

Da Inglaterra ao Guarani



Este livro ganha importância especial pela atenção que passou a ser dirigida pelo Mercado Comum do Sul (Mercosul) e pelo Fundo para o Meio Ambiente Mundial (Global Environment Facility - GEF) para uma das maiores reservas mundiais de água subterrânea compartilhada, o Aquífero Gigante do Mercosul, conhecido como Aquífero Guarani em homenagem aos povos indígenas que ocupavam a região.

O trabalho segue a tendência atual de levantamento de parâmetros básicos para a compreensão de processos relacionados com a mobilização de radionuclídeos no ambiente, sendo enfocado especificamente o comportamento geoquímico do urânio (^{238}U) e de alguns de seus descendentes sob condições controladas no laboratório e em diferentes sistemas naturais caracterizados por distintas condições climáticas e hidrogeológicas.

Os resultados, embora não sejam oriundos de áreas ou amostras diretamente relacionadas com a problemática da disposição de rejeitos radioativos, segundo o autor, podem servir de subsídio para um melhor conhecimento dos mecanismos de transporte de urânio mesmo naquelas situações, pois o elemento é um importante constituinte do resíduo de transurânicos.

Entre outros tópicos, a obra estuda a evolução hidroquímica regional no Aquífero Guarani e as potencialidades e limitações do uso hidrogeoquímico dos isótopos de urânio nas águas subterrâneas da Bacia Sedimentar do Paraná e do Maciço Alcalino de Poços de Caldas.

RADIOATIVIDADE NAS ÁGUAS

FUNDAÇÃO EDITORA DA UNESP

Presidente do Conselho Curador

José Carlos Souza Trindade

Diretor-Presidente

José Castilho Marques Neto

Editor Executivo

Jézio Hernani Bomfim Gutierre

Assessor Editorial

João Luis C. T. Ceccantini

Conselho Editorial Acadêmico

Alberto Ikeda

Alfredo Pereira Junior

Antonio Carlos Carrera de Souza

Elizabeth Berwerth Stucchi

Kester Carrara

Lourdes A. M. dos Santos Pinto

Maria Heloísa Martins Dias

Paulo José Brando Santilli

Ruben Aldrovandi

Tania Regina de Luca

Editora Assistente

Denise Katchuian Dognini

DANIEL MARCOS BONOTTO

RADIOATIVIDADE
NAS ÁGUAS
DA INGLATERRA AO GUARANI

Editora
UNESP

© 2003 Editora UNESP

Direitos de publicação reservados à:

Fundação Editora da UNESP (FEU)

Praça da Sé, 108

01001-900-São Paulo-SP

Tel.:(0xx11)3242-7171

Fax:(0xx11)3242-7172

www.editoraunesp.com.br

feu@editora.unesp.br

CIP-Brasil. Catalogação na fonte
Sindicato Nacional dos Editores de Livros, RJ.

B712r

Bonotto, Daniel Marcos, 1957-

Radioatividade nas águas : da Inglaterra ao Guarani / Daniel Marcos
Bonotto. - São Paulo: Editora UNESP, 2004

Apêndice

Inclui bibliografia

ISBN 85-7139-539-X

1. Águas subterrâneas - Substâncias radioativas. 2. Radioisótopos
em hidrologia. 3. Aqüíferos - Paraná. 4. Aqüíferos - Minas Gerais.
I. Título.

04-1790.

CDD 556.3

CDU 556.49

Este livro é publicado pelo projeto *Edição de Textos de Docentes e Pós-Graduados da UNESP*- Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da UNESP (PROPP) / Fundação Editora da UNESP (FEU)

Editora afiliada:



*Á Dalva (Vinha) que, durante mais
de vinte anos, vem percorrendo
comigo o mesmo caminho.*

"Vossa ciência já fala de vida dos elementos químicos e define a duração destes períodos de vida. A radioatividade, embora não a possais apreciar materialmente senão nos corpos que a apresentam acentuadamente, é, todavia, uma propriedade universal da matéria."

(Pietro Ubaldi, *A grande síntese* - 1932-1938)

SUMÁRIO

- Apresentação 11
- Introdução 15
- 1 A presença de ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn na natureza 23
 - 2 Transferência de ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn de rochas e solos sob condições controladas de laboratório 35
 - 3 Mecanismos de enriquecimento de ^{234}U em águas subterrâneas de aquífero cárstico 67
 - 4 Dissolução de urânio em granitos e solos e mecanismos de transferência de ^{222}Rn para as águas 91
 - 5 Radônio e isótopos de urânio nas águas subterrâneas da bacia sedimentar do Paraná e no maciço alcalino de Poços de Caldas 115
 - 6 Evolução hidroquímica regional no aquífero Guarani 149

7 Potencialidades e limitações do uso hidrogeoquímico
dos isótopos de urânio na bacia sedimentar
do Paraná e no maciço alcalino de Poços de Caldas 167

Conclusões 203

Referências bibliográficas 211

Apêndice 227

APRESENTAÇÃO

A descoberta do urânio ocorreu em 1789, quando o químico analítico M. H. Klaproth estudava pechblenda, tendo o novo elemento sido inicialmente designado como *uranit* em homenagem ao planeta Urano e depois *uranium*. Contudo, foi somente após 1896, com a descoberta da radioatividade por Becquerel, que se tornou possível averiguar que esse elemento é progenitor de outros igualmente radioativos, como o *uranium* II identificado por McCoy e Ross em 1907, ou a *emanation*, sob a forma gasosa, bastante utilizada por Rutherford em seus experimentos. Hoje se sabe que aquelas designações correspondem ao ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn e que, quando Agrícola em 1556 considerou que a morte de muitos mineiros na Europa estava relacionada com o fato de que o "ar pernicioso que eles respiram algumas vezes apodrece os seus pulmões", não é possível ignorar a responsabilidade da contribuição do gás ^{222}Rn naquele episódio. Neste início de século XXI, a questão da radioatividade e suas implicações assumiu outras proporções ante a problemática introduzida pela necessidade de disposição segura de resíduos radioativos, de maneira que todo conhecimento básico gerado para melhor compreender a mobilização dos radioelementos no ambiente é de importância atual, inserindo-se nesse contexto o presente trabalho envolvendo a radioatividade nas águas devido aos nuclídeos ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn .

Este trabalho deve-se basicamente à tese de Livre-Docência em Geoquímica *Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais*, apresentada em 1997 no Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, Campus de Rio Claro. Uma parte da tese foi elaborada graças a um programa de pós-doutorado realizado na Universidade de Bath, Inglaterra, durante 1987, ocasião em que tive a grata oportunidade de conviver com o Dr. John N. Andrews, falecido em dezembro de 1994, cujos exemplos de respeito humano, humildade, perseverança, honestidade e competência científica constituem um excelente marco de referência no qual cada uma de nossas ações diárias deveria se basear. Ao longo desse trabalho, reuni todas as informações levantadas por intermédio dos inúmeros experimentos sistemáticos lá realizados, em que foi possível constatar que a experiência prévia adquirida no Brasil, sob a orientação dos Profs. Drs. Otaviano Augusto Marcondes Helene (Iniciação Científica) e Kenkichi Fujimori (*In Memoriam*, Mestrado e Doutorado) da Universidade de São Paulo, permitiu a realização sem grandes dificuldades de todas as atividades laboratoriais inerentes à sua execução.

Os resultados de várias investigações conduzidas no aquífero Guarani (Botucatu/Pirambóia) na bacia sedimentar do Paraná por parte do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo também constituíram importante fonte de inspiração para a realização deste estudo.

O trabalho assume importância atual ante a especial atenção que passou a ser dirigida pelo Mercado Comum do Sul (Mercosul) e pelo Fundo para o Meio Ambiente Mundial (*Global Environment Facility* - GEF) para uma das maiores reservas mundiais de água subterrânea compartilhada, isto é, o Aquífero Gigante do Mercosul, ou Aquífero Guarani, segundo denominação atribuída em 1994 por um geólogo uruguaio, em homenagem aos povos indígenas que, no passado, ocupavam a região.

Este trabalho não poderia ter sido conduzido sem o apoio de agências financiadoras de pesquisa, como o Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), sediada em Viena, Áustria. Um considerável número de pessoas participou de sua realização desde as etapas de campo até a digitação do texto e confecção das ilustrações, consistindo em familiares, colegas de trabalho e bolsistas. A todos, indistintamente, expresse os mais sinceros agradecimentos pela boa vontade sempre manifestada.

INTRODUÇÃO

Durante toda a história da vida na Terra, os organismos têm sido expostos a fontes naturais de radioatividade, estando, por isso, geralmente aptos a tolerar certos níveis de atividade, sem conseqüências prejudiciais. Citam-se, por exemplo, os raios cósmicos, também conhecidos como radiação galáctica, de origem extraterrestre (Sol e Via Láctea) e consistindo principalmente de prótons de alta energia (cerca de 85%), partículas alfa (cerca de 14%) e núcleos atômicos mais pesados (cerca de 1%); quando a interação com a Terra é pequena são designados de primários, caso contrário, de secundários, consistindo, nesta situação, de partículas subatômicas como píons, múons, elétrons etc, resultantes da interação com a atmosfera. Dessa interação, muitos radionuclídeos são gerados na estratosfera ou troposfera como o ^3H e o ^{14}C , ambos extensivamente utilizados em hidrologia, sobretudo para a datação de águas subterrâneas, dos quais o primeiro (meia-vida de 12,26 anos) é utilizado para estabelecer se a origem é recente, e o segundo (meia-vida de 5.730 anos) numa escala de tempo de até 40 mil anos atrás.

Além dos radionuclídeos cosmogênicos, contribuem como fonte natural de radioatividade elementos que estão presentes na Terra desde a sua formação há cerca de 4.500 milhões de anos, inserindo-se nesse contexto apenas aqueles que possuem isótopos radioativos cuja meia-vida é suficientemente longa para permitir que a ativi-

dade permanece existindo mesmo nos dias de hoje. Os mais importantes desses elementos primordiais são o urânio, tório e potássio, que são litófilos e se concentram preferencialmente nas rochas ígneas ácidas e não nas básicas e ultrabásicas. A abundância crustal média do urânio corresponde a 2,5 $\mu\text{g/g}$, possuindo esse elemento dois isótopos primários, o ^{238}U e o ^{235}U , os quais ocorrem atualmente na proporção de 99,3% de ^{238}U para 0,7% de ^{235}U . Embora o ^{235}U seja o isótopo físsil que forma a base de produção de energia nuclear, e, por isso, extremamente importante do ponto de vista tecnológico, verifica-se que a sua contribuição como fonte natural de radioatividade é pequena, pois a atividade específica do ^{238}U é cerca de 20 vezes maior que a do ^{235}U . O ^{238}U e o ^{235}U são geradores de séries de decaimento radioativo, possuindo o ^{238}U um número maior de produtos de decaimento, muitos dos quais de longa meia-vida, conforme pode-se notar na Figura 1. O tório possui apenas um isótopo primordial, o ^{232}Th , contudo ele é aproximadamente quatro vezes mais abundante que o urânio nas rochas crustais; esse nuclídeo também gera uma série de decaimento radioativo, a qual é relativamente simples quando comparada com a do ^{238}U , conforme também se pode notar na Figura 1. O nível médio de potássio nas rochas crustais corresponde a cerca de 2,5%, porém, dos três isótopos de ocorrência natural, isto é, ^{39}K , ^{40}K e ^{41}K , apenas o ^{40}K é radioativo. As respectivas abundâncias isotópicas são 93,08, 0,012 e 6,9%, decaindo o ^{40}K por emissão β^- para ^{40}Ca e por captura eletrônica para ^{40}Ar .

A maioria dos nuclídeos emissores alfa pode ser agrupada em quatro séries de decaimento geneticamente independentes. Como a massa atômica modifica-se aproximadamente de 4 unidades no decaimento α , permanecendo praticamente inalterada por ocasião do decaimento β^- , os vários números de massa encontrados nos membros das séries diferem por múltiplos de 4. Assim, as fórmulas gerais das séries são expressas por $4n$ (série do tório), $4n+1$ (série do neptúnio), $4n+2$ (série do urânio) e $4n+3$ (série do actínio), onde n é um inteiro que varia de 52 a 58 na série $4n$, de 52 a 59 na série $4n+1$, de 51 a 59 na série $4n+2$ e de 51 a 58 na série $4n+3$.

	U-238			Th-232			U-235		
U	U-238 4,495a	U-234 248ka					U-235 0,710a		
Pa	↓ Th-234 24,1 d	↓ Pa-234 1,16m					↓ Th-231 25,6h	↓ Pa-231 34,3ka	
Th		Th-230 75ka	Th-232 13,9Ga	Th-228 1,90a	Th-227 18,6d				
Ac		↓ Ra-226 1622a	↓ Ac-228 6,13h	↓ Ra-228 6,7a	↓ Ac-227 22,0a				
Ra		Ra-226 1622a	Ra-226 6,7a	Ra-224 3,64d	Ra-223 11,4d				
Fr		↓ Rn-222 3,83d		↓ Rn-220 54,5a	↓ Rn-219 3,92s				
Rn		Rn-222 3,83d							
At		↓ Po-218 3,05m		↓ Po-216 0,16a	↓ Po-215 1,8ms				
Po		Po-218 3,05m	Po-214 0,16ms	Po-210 138d	Po-212 0,3 s				
Bi		↓ Bi-214 19,7m	↓ Bi-210 50d	↓ Bi-212 60,5m	↓ Bi-211 2,16m				
Pb		Pb-214 26,8m	Pb-210 22,2a	Pb-212 10,8h	Pb-208 35a				
Tl				↓ Tl-206 3,1m	↓ Tl-207 4,78m				

Figura 1 – As séries naturais de decaimento radioativo do urânio (4n+2), tório (4n) e actínio (4n+3) (segundo Ku, 1976).

Na Figura 1 estão representados os membros das séries de decaimento $4n$, $4n+2$ e $4n+3$, onde a série do urânio constitui a mais longa conhecida, na qual é gerado o ^{206}Pb , o mais leve dos isótopos radiogênicos de chumbo. A série do neptúnio é gerada pelo ^{237}Np , que possui meia-vida de $2,2 \times 10^6$ anos, cerca de três vezes menor que a idade do universo, e, por isso, mesmo quantidades traços desse nuclídeo são dificilmente detectadas. Foi com a descoberta dos elementos transurânicos ($Z > 92$) que se tornou possível a produção artificial de toda a série $4n+1$ (Lederer & Shirley, 1978). Além de ter sido sintetizado em laboratório, quantidades extremamente pequenas de ^{237}Np também foram identificadas em minérios de urânio, o qual teria sido originado a partir da reação $^{238}\text{U} (n, 2n) ^{237}\text{U}$ seguida por decaimento β^- ($^{237}\text{U} \rightarrow ^{237}\text{Np} + \beta^- + \bar{\nu}$), onde os nêutrons requeridos provêm dos raios cósmicos, fissão espontânea de núcleos ou outros mecanismos (Shirokov & Yudin, 1982).

O advento da tecnologia nuclear trouxe benefícios sobretudo para sociedades que a empregam para suprir suas necessidades energéticas, porém, assim como outras atividades relacionadas com a industrialização, introduziu novos problemas, como a exposição dos organismos a fontes artificiais de radiação, além das naturais, o que tem suscitado atenção cada vez mais crescente nas iniciativas de proteção radiológica. Afinal aumentou a possibilidade de ocorrência dos danos relacionados com a suscetibilidade à radiação como doença, morte ou mutação genética. Relacionada com esse aspecto, cita-se a preocupação dos países que empregam a tecnologia nuclear com a disposição segura dos rejeitos radioativos, potencialmente perigosos, provenientes do ciclo do combustível nuclear e dos sistemas de processamento. As meias-vidas relativamente longas de alguns radionuclídeos presentes nesse material, bem como a alta atividade e toxicidade química, fazem que a questão assumam uma importância crucial tanto para a atual quanto para as futuras gerações.

Os locais de disposição dos rejeitos radioativos devem ser escolhidos de maneira a propiciar segurança durante períodos de cerca de 10 mil anos, sendo desejável que ocorra a recuperação dos resí-

duos nos primeiros 50 anos após a sua estocagem (Klement, 1982). Inicialmente se realizou a queima dos rejeitos, o que não se mostrou viável por não ocorrer a destruição dos radionuclídeos e por gerar uma poeira radioativa capaz de contaminar grandes áreas. Efetuou-se também a disposição no mar, porém a prática encontrou muita oposição pela possibilidade de ruptura do sistema de armazenagem do resíduo e subsequente lixiviação pela água do mar; com isso, a atividade biológica é capaz de reconcentrar os radionuclídeos, que, como qualquer material disposto na biosfera, provavelmente podem retornar ao homem. Embora não se conheça precisamente até que profundidade a biosfera pode atuar, uma vez que variações devem ocorrer de acordo com as formações e estruturas geológicas presentes, a tendência atual consiste em enterrar os rejeitos a profundidades maiores que 2.000 m, até onde têm sido encontradas atividades de bactérias (Alexandra, 1961). Nesse contexto, passa a assumir importância no enfoque da questão o processo de migração da água subterrânea, pois o mecanismo pelo qual os radionuclídeos num repositório com fendas poderiam retornar à superfície da Terra constitui justamente o sistema de circulação das águas subterrâneas.

Dessa forma, verifica-se que, além dos aspectos hidrológicos da possível área de disposição de rejeitos radioativos, é necessário conhecer como as litologias características do local podem absorver/adsorver os radionuclídeos transportados, estabelecer a sua composição mineralógica e química, uma vez que o próprio ambiente geológico pode atuar como uma barreira química. Ainda, como a maioria das rochas permite a passagem de água durante longos períodos de tempo, a barreira química que elas possam apresentar torna-se mais importante que qualquer barreira física que venham a oferecer numa escala de tempo de curta duração. Assim, um novo enfoque passou a ser exigido da hidrogeologia, a qual, em vez de dirigir o interesse sobretudo para os aquíferos, isto é, rochas com alta porosidade e permeabilidade que as tornam potencialmente adequadas como armazenadoras de água, foi impelida a realizar pesquisas sistemáticas com os aquícludes, ou seja, as rochas com

permeabilidade muito baixa, capazes de confinar os aquíferos; portanto, como a barreira física circundando qualquer repositório necessita possuir uma alta integridade, os aquíferos precisam ser evitados, devendo as áreas de disposição se localizar nos aquíferos. Nesse sentido, as mais variadas alternativas litológicas têm sido sugeridas ou testadas, como granitos, folhelhos, depósitos e domos salinos, espessos pacotes argilosos, seqüências vulcânicas (basaltos e rochas piroclásticas como tufos), gnaisses e xistos. Porém, o consenso é que possivelmente nenhuma delas constitua uma barreira física perfeita para isolar o repositório do seu ambiente circundante, considerando-se, em vez disso, que um tipo é mais apropriado do que outro, dependendo do contexto em que está inserido (história tectônica da área etc.) (Durrance, 1986).

Visando determinar parâmetros básicos relacionados com as litologias selecionadas, como barreiras física e química para a migração de radionuclídeos, inúmeras investigações têm sido realizadas sob condições controladas no laboratório, envolvendo estudos experimentais de absorção/adsorção de várias espécies por rochas de diferente mineralogia. Como uma limitação dos estudos no laboratório constitui a escala de tempo envolvida, diante da incerteza de que os resultados obtidos nas medidas de curto intervalo de tempo possam ser extrapolados para os períodos de 10^4 a 10^5 anos, pesquisas também foram direcionadas na avaliação de sistemas naturais constituindo análogos da situação ao redor de um repositório eventualmente fraturado. Um análogo bastante conhecido é o reator natural de fissão localizado na mina Oklo, na África, que atuou de maneira a enriquecer o ^{235}U até 3,2%, valor similar ao encontrado no urânio utilizado nos reatores artificiais; cerca de 850 toneladas de urânio estiveram envolvidas em reações que resultaram na formação de 10 toneladas de produtos de fissão idênticos àqueles que caracterizam os reatores artificiais (ibidem). Outro caso bastante famoso de investigação sistemática sobre análogos naturais para a mobilização de radionuclídeos é o do Projeto de Poços de Caldas, realizado na mina de urânio Osamu Utsumi e no depósito de tório e terras raras do Morro do Ferro, os dois locais situados no planalto

de Poços de Caldas, Brasil, o qual envolveu 27 laboratórios e institutos de pesquisa de quatro continentes e cujos resultados principais encontram-se sumarizados em Chapman et al. (1991).

O presente trabalho segue a tendência atual de levantamento de parâmetros básicos para a compreensão de processos relacionados com a mobilização de radionuclídeos no ambiente, enfocando-se especificamente o comportamento geoquímico do urânio (^{238}U) e de alguns de seus descendentes, sob condições controladas no laboratório e em diferentes sistemas naturais caracterizados por distintas condições climáticas e hidrogeológicas. Embora o estudo não tenha sido conduzido em área de disposição de rejeitos radioativos ou com amostras diretamente relacionadas com essa problemática, os seus resultados servem de subsídio para um melhor conhecimento dos mecanismos de transporte de urânio mesmo nessas situações, pois, esse elemento também é um importante constituinte do resíduo de transurânicos (segundo Brookins (1984), a atividade típica de ^{238}U no resíduo é de $2,8 \times 10^5$ Bq/l). O trabalho também se reveste de importância do ponto de vista de qualidade das águas, uma vez que a radioatividade é um parâmetro que não pode ser descartado quando se busca uma apropriada gestão dos recursos hídricos. Os descendentes da série de decaimento do urânio que serão investigados no decorrer deste estudo são o ^{234}U e o ^{222}Rn , os quais, apesar de possuírem meias-vidas muito diferentes (Figura 1), constituem ferramentas extremamente importantes em hidrologia isotópica.

1

A PRESENÇA DE ^{238}U , ^{234}U E ^{222}Rn NA NATUREZA

A literatura especializada em radionuclídeos naturais é vasta, tanto a nacional como a publicada no exterior. Neste capítulo constam alguns aspectos relacionados com a presença de ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn na natureza, considerados importantes para entender o comportamento verificado nas diferentes situações avaliadas na Inglaterra e no Brasil.

Distribuição de urânio em minerais, rochas, solos e águas

O urânio é constituinte essencial em quase cem minerais, ocorrendo principalmente em uraninita, UO_2 , e sua variedade não cristalina pechblenda, cofinita $[\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}]$, uranotorita $[(\text{Th},\text{U})\text{SiO}_4]$ e uranotorianita $[(\text{Th},\text{U})\text{O}_4]$.

O urânio possui vários estados de valência, 2+, 3+, 4+, 5+ e 6+, sendo mais freqüentes na natureza as formas 4+ e 6+. Em minerais ígneos primários, está presente no estado 4+, constituindo o íon uranoso (U^{4+}) com potencial iônico 4 e raio iônico 1,05 Å, próximo ao do cálcio e das terras raras trivalentes (Goldschmidt, 1954). A relação oxigênio/urânio pode se alterar no dióxido (UO_2), modificando a composição para U_3O_8 (Krauskopf & Bird, 1995).

O U (IV) forma soluções sólidas com elementos tetravalentes como Ce, Zr e Th, por exemplo, nos minerais acessórios cerianita, zircão e uranotorianita, os quais são altamente resistentes ao intemperismo e, por isso, não se encontram alterados nos sedimentos e depósitos aluviais. Contudo, alguns silicatos e fosfatos contendo terras raras ou Zr juntamente com U e Th, como torita, monazita e zircão, perdem sua cristalinidade em decorrência da radiação interna, tornando-se metamictizados; com isso, o mineral vítreo formado passa a ser quimicamente reativo e se altera ou hidrata.

Nos minerais mais solúveis de urânio como uraninita ou pechblenda e cofinita, sob condições de intemperismo, o urânio se oxida para o estado de valência 6+, constituindo o íon uranila (UO_2^{2+}), com raio iônico de 0,80 Å e potencial iônico 7 (Rösler & Lange, 1972). A transição de U^{4+} para U^{6+} ocorre de acordo com a reação:



cujo potencial de óxido-redução E° corresponde a 0,273 volts (Fuger & Oetting, 1976). O íon uranila ocorre em minerais secundários como autunita [$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] e carnotita [$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], formados principalmente nos climas áridos onde a evapotranspiração concentra o urânio e precipita ligantes como vanadatos e fosfatos, entre outros.

O urânio nas rochas ígneas ocorre principalmente em minerais acessórios, embora sua presença seja verificada também nos contornos dos grãos e defeitos nos retículos cristalinos. Nos sedimentos arenosos, os níveis de U são geralmente menores que 1 $\mu\text{g/g}$, graças à facilidade com que é lixiviado dos interstícios ou da pechblenda e cofinita em ambiente oxidante. Porém, quando tais sedimentos são derivados de rochas ígneas contendo resistatos enriquecidos em U e Th, concentrações anormais desses elementos podem ser encontradas. Nos casos extremos em que alguma forma de segregação ocorre, altos valores de U e Th podem ser gerados, constituindo acumulação de importância econômica; segundo Crawley (1983), as jazidas de urânio são caracterizadas por teores de

U_3O_8 que excedem em cerca de 50 vezes a concentração média das rochas crustais, ou seja, 100 $\mu\text{g/g}$.

O urânio lixiviado de qualquer rocha sob condições oxidantes sofre precipitação num ambiente redutor, conforme se verifica, por exemplo, em arenitos ricos em matéria orgânica ou em sulfetos de Fe; os teores de U nesses depósitos geralmente variam entre 0,05% e 0,2% (Bowie & Plant, 1983). Em sedimentos de granulação mais fina, como folhelhos formados em bacias anóxicas, o U concentra-se geralmente na matéria orgânica, atingindo níveis de 30 a 60 $\mu\text{g/g}$. Os folhelhos do Cambriano Superior no sul da Suécia, depositados sob condições altamente redutoras num mar epicontinental pouco profundo, também apresentam altos teores de U, isto é, 350 $\mu\text{g/g}$ (ibidem).

Folhelhos contendo fosfatos derivaram seu urânio da água do mar, em razão da tendência que leva o U a formar complexos do tipo $(UO_2HPO_4)_2^{2-}$ em água a pH relativamente alto; a maioria dos depósitos de fosforitos contém de 10 a 60 $\mu\text{g/g}$ de U, embora alguns apresentem teores de 2.500 $\mu\text{g/g}$ ou mais. Lignitas formadas sob condições redutoras são também enriquecidas em U, porém, os teores são mais variáveis que os encontrados nos folhelhos e fosforitos, situando-se entre alguns $\mu\text{g/g}$ e 1%; valores dessa ordem ocorrem geralmente apenas em veios de urânio, os quais comumente variam entre 0,07% e 2%, e em pegmatitos, cuja abundância é pequena.

Os solos autóctones usualmente refletem o conteúdo de urânio da rocha de origem, contudo, também podem ser empobrecidos ou enriquecidos em U, dependendo das condições de óxido-redução e pH das águas circulantes. Os teores típicos de U nos solos variam de 1 a 5 $\mu\text{g/g}$. Em algumas circunstâncias, nas quais a matéria orgânica húmica se acumula e a migração de água através do meio se mantém, o U pode ser enriquecido por um fator de 10 mil a partir da água contendo valores não elevados desse elemento (ibidem).

Nas águas superficiais e subterrâneas oxidantes, ocorre o transporte de urânio como íons uranila, sob a forma de vários complexos solúveis com os ânions comumente dissolvidos. Em condições áci-

das, os principais complexos de uranila são formados com o fosfato e em condições alcalinas são formados com o carbonato (Langmuir, 1978). Os teores de urânio nas águas subterrâneas variam bastante, dependendo da litologia e/ou proximidade a jazidas desse elemento, considerando-se muitas vezes como anômalos os valores acima de $4 \mu\text{g/l}$ (Bowie & Plant, 1983). Em condições continentais áridas, teores acima de várias centenas de $\mu\text{g/l}$ de U têm sido registrados, chegando a atingir 2.000 mg/l ou mais nas proximidades de jazidas de urânio (ibidem).

Desequilíbrios na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Juntamente com o ^{238}U e o ^{235}U , o ^{234}U constitui o outro isótopo natural de urânio, cujo comportamento foi sistematicamente investigado no decorrer deste trabalho. Esse nuclídeo tem abundância média na crosta de $2 \text{ a } 3 \times 10^{-8}\%$, é radiogênico, sendo gerado pelo ^{238}U após o decaimento de dois nuclídeos de meia-vida insignificante na escala de tempo geológico, isto é, o ^{234}Th e o ^{234}Pa , conforme se pode notar na Figura 1. Numa mistura contendo esses isótopos, as proporções relativas de ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U geralmente correspondem a 99,28%, 0,72% e 0,0054%, respectivamente.

Da mesma forma que o ^{238}U , o ^{234}U é um constituinte no resíduo de transurânicos, correspondendo tipicamente sua atividade a 300 Bq/l (Brookins, 1984). Embora os elementos leves hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre tenham se prestado à grande maioria dos estudos isotópicos centralizados na temática ambiental, constata-se crescente interesse na utilização do ^{234}U como uma ferramenta adicional para esse propósito, segundo sugerem Fritz & Fontes (1980). Isso tem sido efetuado a partir da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que corresponde à unidade quando a taxa de decaimento do progenitor se iguala à taxa de decaimento do decendente, situação equivalente à do equilíbrio radioativo secular.

A formulação matemática do estado de equilíbrio radioativo numa série de decaimento baseia-se na solução de um sistema de

equações diferenciais representando o acúmulo dos produtos de decaimento na série, onde se determina o número de núclídeos produzidos a partir do decaimento de um progenitor e se considera a premissa de que a meia-vida do descendente é muito menor que a do progenitor. Nessa situação, o tempo t para que o descendente atinja o equilíbrio com o progenitor pode ser aproximadamente estimado a partir da equação $t = 4,6/\lambda$, onde λ a constante de decaimento do descendente. A principal implicação desse estado reside no fato de que o número de átomos que decaem por unidade de tempo torna-se igual ao número de átomos formados no mesmo intervalo de tempo, sendo, portanto, unitária a razão entre a atividade do descendente e a do progenitor. Quando se considera o ^{234}U e o ^{238}U , verifica-se que são válidas as premissas apresentadas para a determinação do tempo de estabelecimento do equilíbrio, encontrando-se, então, um valor de cerca de 1 milhão de anos para a atividade do ^{234}U se igualar à do ^{238}U .

Embora sistemas fechados com idade mínima de 1 milhão de anos apresentem razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unitárias, constata-se que a maioria dos sistemas naturais envolvendo minerais, solos, rochas e águas apresenta valores diferentes de 1, refletindo os efeitos ao longo do tempo dos processos geoquímicos e hidrogeológicos. Os primeiros resultados de desequilíbrio entre ^{234}U e ^{238}U foram publicados por Cherdyntsev et al. (1955) que o caracterizaram em minerais neoformados. Thurber (1962) confirmou a existência de desequilíbrio nas águas oceânicas e em carbonatos marinhos e propôs a utilização da variação da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função do tempo como método de geocronologia; uma vez que a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas dos oceanos Pacífico e Atlântico permanecia constante ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,15 \pm 0,02$), o autor sugeriu a adoção desse valor como inicial para a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos carbonatos marinhos.

Desde então, desenvolveram-se inúmeras pesquisas descrevendo aplicações geocronológicas para os dados da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, tendo alguns autores também utilizado a razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ em seus trabalhos. Os materiais que se prestaram às análises consistiram de

sedimentos pelágicos, carbonatos de diferentes origens, como corais, carapaças de moluscos, travertinos e estalagmites, provenientes das mais diversas localidades. Uma interessante revisão dos artigos publicados e premissas inerentes à aplicação dos métodos é fornecida por Ku (1976) e Ivanovich & Harmon (1982), que se referiram também a trabalhos que analisaram sedimentos, rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, em estado intemperizado e não alterado, e nódulos de manganês, com o propósito de caracterização de processos de sedimentação continental, taxas de acreção e intemperismo e mecanismos de mobilização, retenção e redistribuição de urânio e actinídeos.

Na maioria das análises procedidas em águas provenientes dos diferentes oceanos e de várias profundidades, caracterizou-se um excesso de 15% da atividade de ^{234}U em relação à de ^{238}U , conforme determinado inicialmente por Thurber (1962), porém valores sensivelmente superiores foram encontrados em águas oceânicas próximas ao Japão, a noroeste do Oceano Pacífico, no Oceano Antártico e em água intersticial do Oceano Pacífico, respectivamente, por Umemoto (1965), Miyake et al. (1966), Veeh (1968) e Somayajulu & Church (1973). Nos rios, as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mostraram-se mais variáveis que nos oceanos, tendo Moore (1967) e Moreira-Nordemann (1980, 1984) determinado valores entre 1,0 e 1,62 para amostras dos rios Amazonas, São Francisco, Preto (Bahia), Salgado e Mississippi. Osmond & Cowart (1976) representaram os resultados obtidos por inúmeros pesquisadores na análise de amostras de águas superficiais e subterrâneas em diagramas de concentração de urânio *versus* razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, definindo uma variabilidade de 0,001 a 100 $\mu\text{g/l}$ para o teor de U dissolvido, de 1 a 2 para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas superficiais e de 1 a 12 para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas. Essa variabilidade permitiu que os parâmetros pudessem ser utilizados em investigações hidrogeológicas e hidrogeoquímicas, possibilitando que se prestassem à avaliação do padrão geral de circulação de águas subterrâneas, da área de recarga de águas subterrâneas, do tempo de residência da água subterrânea no aquífero,

de processos de mistura de águas subterrâneas e de prováveis ocorrências de jazidas de urânio (Kaufman et al, 1969; Kronfeld & Adams, 1974; Kronfeld et al., 1979; Osmond & Cowart, 1981; Cowart & Osmond, 1977, 1980; Osmond et al., 1983; Andrews et al., 1982; Andrews & Kay, 1982; Rosenthal & Kronfeld, 1982).

Mecanismos do fracionamento isotópico entre ^{234}U e ^{238}U

Situações de desequilíbrio entre o ^{234}U e o ^{238}U foram constatadas neste estudo, requerendo, em alguns casos, o auxílio dos mecanismos interpretativos apresentados por vários autores. Cherdyntsev et al. (1961), Stariket al. (1958), Chalov(1959), Rosholtetal. (1965), Dooley et al. (1966), entre outros pesquisadores, discutiram o mecanismo do desequilíbrio de ^{234}U em relação a ^{238}U , com base na natureza físico-química do recuo α nos retículos cristalinos dos minerais. Considerando uma rocha que contém os isótopos de urânio sob a forma tetravalente, a energia de recuo no momento da emissão a do ^{238}U é de 70 mil e V, muito maior que a necessária para ionizar o urânio (4 e V) ou para romper sua ligação química (10 e V). O efeito do recuo decorrente da emissão α e as afinidades químicas diferentes do urânio e de seus descendentes ^{234}Th e ^{234}Pa facilitariam o rompimento das ligações químicas do núcleo recuado, que permaneceria momentaneamente em estado químico descombinado, como uma partícula carregada no retículo cristalino do mineral. Então, o núcleo liberaria elétrons, e, exceto em ambientes altamente redutores, a recombinação química do ^{234}U favoreceria o estado oxidado na forma $^{234}\text{UO}_2^{2+}$, antes que os átomos de ^{234}U retornassem ao estado original U^{4+} . Por ocasião da dupla emissão beta, seria pouco provável a ocorrência de recuo decorrente da pequena energia, massa e carga das partículas β^- . Tendo em vista esses fatores e mais a reação de óxido-redução envolvendo a mudança de U(IV) para U(VI), ao percolar a fase sólida, a água transportaria preferencialmente o ^{234}U em estado oxidado em vez do ^{238}U .

Contudo, experimentos de lixiviação de rochas ígneas não alteradas conduzidos no laboratório por Chalov & Merkulova (1969) não forneceram valores nas soluções maiores que 1,3 para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, permitindo que Kigoshi (1971) sugerisse a existência de outros mecanismos além da dissolução seletiva de ^{234}U para interpretar um estado de desequilíbrio entre ^{234}U e ^{238}U com valores observados como 3 ou 4. Esse autor observou o acréscimo de ^{234}Th na fase líquida de um sistema consistindo de 50 g de zircão finamente pulverizado ($\text{U} = 360$ ppm e $\text{Th} = 131$ ppm) e solução de ácido nítrico diluído ou carbonato de sódio. A quantidade de urânio lixiviado dependeu da natureza da solução e do tempo de acumulação, ao passo que as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ permaneceram praticamente constantes (1,2 e 0,8, respectivamente). O excesso do ^{234}Th dissolvido em solução dependeu da densidade do silicato, do seu teor de urânio e do tempo de permanência da fase líquida em contato com a superfície do silicato, independentemente da natureza da solução. Esse excesso não foi atribuído aos efeitos físico-químicos e sim à expulsão de núcleos de ^{234}Th mediante a interface sólido-líquido, devida ao recuo a; os decaimentos posteriores do ^{234}Th enriqueceriam em ^{234}U as soluções em contato com os minerais de urânio, independentemente de qualquer processo de lixiviação.

Evidência adicional à proposição de Kigoshi (1971) foi fornecida por Fleischer & Raabe (1978) ao empregarem detector de quartzo de alta pureza, mantido no vácuo, e microesferas de PuO_2 de diferentes atividades distanciadas de 0,45 mm. O sistema detectava núcleos de ^{235}U ejetados a partir do decaimento a do ^{239}Pu . Os resultados mostraram que os núcleos que recuam são ejetados para o vácuo, e, nos sistemas naturais, se os cristais nas rochas estão em contato com líquido, o núcleo recuado se dirige para esse meio. A analogia com os sistemas naturais é possível, pois o ^{239}Pu possui parâmetros físicos semelhantes aos do ^{238}U , e seu filho, o ^{235}U , tem o mesmo comportamento químico do ^{238}U e do ^{234}U .

Fleischer (1980) apresentou evidências para outro modelo interpretativo do fracionamento entre ^{234}U e ^{238}U . Empregando

película de PuO_2 , implantou núcleos de ^{235}U em alguns minerais, isto é, quartzo, ortoclásio, muscovita e obsidiana. As amostras com os núcleos implantados foram separadamente expostas a diferentes soluções que podiam liberá-los, e tanto o mineral como o resíduo seco da solução foram expostos a nêutrons térmicos para fissão dos núcleos de ^{235}U e determinação dos traços induzidos. Os resultados indicaram que ocorreu a liberação de altas taxas de átomos de ^{235}U recuados, independentemente da natureza da solução. Em condições naturais, núcleos de ^{234}Th ejetados penetrariam nos grãos adjacentes, produzindo traços de recuo a e decaindo para ^{234}U . A passagem de soluções naturais intergranulares causaria a remoção química do núcleo recuado de onde se posicionou. O modelo seria válido nas situações em que estivesse seco o espaço intergranular durante o decaimento do ^{238}U . Fleischer (1982) completou os estudos desse modelo, analisando cinco diferentes sólidos: um cristal isolante, um cristal semicondutor, um metal, um vidro e um plástico. Nas soluções que lixiviaram esses materiais, também notou a presença de átomos de ^{235}U implantados nos sólidos por recuo a.

O ^{222}Rn nas águas

Conforme pode-se notar na Figura 1, nas três séries de decaimento radioativo aparecem isótopos de radônio, isto é, o ^{222}Rn na série do ^{238}U , o ^{219}Rn na série ^{235}U e o ^{220}Rn na série do ^{232}Th . Apesar de serem produzidos continuamente nas rochas e minerais pelo decaimento α de ^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{223}Ra , uma vez que são gases nobres inertes, esses núclídeos não formam compostos químicos, podendo ser detectados pelas propriedades radioativas que possuem, tanto por seu decaimento com emissão de partículas α de energia bem definida quanto pelos seus produtos de decaimento de curta meia-vida. Uma fração do gás produzido escapa das rochas e minerais, sendo interceptada pela fase fluida circundante, por exemplo, ar ou água subterrânea. Por serem gerados por emissão alfa, os núclídeos de radônio estão sujeitos ao processo de recuo no instante de seu "nascimento", de maneira que a parcela que escapa das rochas e

minerais por esse mecanismo relativamente à que é produzida depende de inúmeros fatores, como área superficial total dos sólidos, concentração e distribuição dos progenitores na fase sólida etc. (Flügge & Zimens, 1939).

Entre os isótopos de radônio conhecidos, o ^{222}Rn é o que apresenta meia-vida mais longa (3,8 dias), que lhe permite migrar maiores distâncias a partir de sua origem, sendo, por isso, o mais estudado em relação aos demais quando se considera a radioatividade nas águas. Esse constitui, também, um dos principais motivos pelos quais seu comportamento foi avaliado no decorrer deste trabalho.

A migração de ^{222}Rn ocorre principalmente por difusão através dos poros das rochas e dos solos, falhas e fissuras, bem como por dissolução nas águas subterrâneas e superficiais, verificando-se sua incorporação na fase líquida quando ela percola a fase sólida portadora de ^{226}Ra , com ou sem a presença de ^{238}U , e também quando a fase líquida localiza-se numa distância correspondente à do alcance de difusão do gás emanado. Em algumas fontes termais associadas com falhas profundas, o radônio dissolvido é liberado para a atmosfera, concomitantemente com a depressurização. É o que ocorre, por exemplo, no balneário Badgastein na Áustria, onde as fontes realizam a descarga de cerca de 200 mCi de ^{222}Rn por dia (Bowie & Plant, 1983). Águas com elevada salinidade, que ocorrem tipicamente em bacias produtoras de óleo e gás, são portadoras de quantidades consideráveis de rádio e radônio, em virtude da facilidade de complexação do rádio com o ânion cloreto. Os teores de radônio dissolvido estão geralmente relacionados com os de rádio dissolvido, correspondendo, usualmente, a alguns pCi/1. Porém, as águas subterrâneas provenientes de poços tubulares e fontes frequentemente contêm alguns milhares de pCi/1 de ^{222}Rn dissolvido, correspondendo o maior valor registrado por Bowie & Plant (1983) a 152.000 pCi/1.

O ^{222}Rn atinge o equilíbrio radioativo com o seu progenitor, o ^{226}Ra , após cerca de 25 dias. Embora não constitua um componente importante dos resíduos dos transurânicos, do ponto de vista radio-

lógico, muita atenção tem sido dirigida também à presença de ^{222}Rn nas águas, especialmente depois que Allen-Price (1960) sugeriu que a distribuição de câncer na população do oeste de Devon, na Inglaterra, estava relacionada com a radioatividade da água de consumo na área, atribuída, sobretudo, à atividade de ^{222}Rn . Uma preocupação dosimétrica adicional envolvendo esse gás constitui aquela relacionada com o fato de que, além de ser ingerido, ele é inalado através da respiração de ar enriquecido em radônio, de maneira que pode ocorrer nos pulmões um acúmulo dos seus descendentes emissores alfa, aumentando, portanto, a intensidade de dose interna de radiação. A proposição de que o radônio poderia ser responsável por câncer pulmonar surgiu na década de 1930 para explicar 75% dos casos de mortes ocorridos de 1877 a 1899 entre os operários que trabalharam no interior de minas sem ventilação em Schneeberg, Alemanha, e de 50% daqueles verificados de 1929 a 1938 entre os mineiros de Jachymov, atual República Tcheca. A problemática se acentuou mais recentemente com a descoberta de altos níveis de ^{222}Rn no interior de residências, que estariam relacionados com teores elevados determinados em águas subterrâneas utilizadas para consumo (Prichard, 1987; Nazaroff et al., 1988; Hess et al., 1990; Lawrence et al., 1992).

Além de ser preocupante para a saúde humana, o ^{222}Rn constitui um traçador natural de investigações hidrológicas, possibilitando, por exemplo, que se efetue o balanço dinâmico de grandes volumes de águas subterrâneas e a determinação do seu tempo de residência nos aquíferos (Hoehn et al., 1991), aspectos que serviram de motivação para que se efetuasse também a abordagem desse nuclídeo nos processos de interação água-rocha/solo investigados no decorrer deste estudo.

2

TRANSFERÊNCIA DE ^{238}U , ^{234}U E ^{222}Rn DE ROCHAS E SOLOS SOB CONDIÇÕES CONTROLADAS DE LABORATÓRIO

Neste capítulo estão descritas as principais características das áreas de Mendip Hills e do granito Cammenellis, na Inglaterra, bem como as etapas de amostragem e análise laboratorial realizadas para promover os experimentos de lixiviação de urânio e transferência de radônio de rochas e solos daquelas áreas para diferentes meios líquidos, com o propósito de identificar possíveis mecanismos relacionados com a mobilização desses radioelementos em situações nas quais inúmeros parâmetros também são conhecidos.

Aspectos geológicos e hidrogeológicos da área de Mendip Hills, Inglaterra

O planalto de Mendip Hills possui uma altitude média de 250 m acima do nível do mar, estendendo-se desde Brean Down na costa oeste da Inglaterra até Frome no leste (Figura 2), onde estão expostas rochas representando desde o Paleozóico Superior até o Quaternário, abrangendo duas fases continentais de deposição e duas marinhas, com uma época glacial mais recente (Findlay, 1965). As exposições de lava do Siluriano (piroxênio-andesito de cor púrpura e granulação fina) são localizadas e acompanhadas de tufos e argilitos. As rochas expostas do Devoniano são arenitos de fácies *Upper Old*

Red, que ocorrem nos núcleos desnudados de quatro dobras periclinais no planalto de Mendip. Os arenitos são de cor cinza ou vermelho-escuro/púrpura graças à inclusão de hematita; seu caráter geral é continental, ocorrendo um quartzo-conglomerado na base sobreposto por uma seqüência de arenitos quartzíticos.

Os calcários do Carbonífera formam uma série dividida em quatro grupos principais que refletem mudanças na fauna e fácies sedimentar, consistindo a unidade inferior de leitos argilosos depositados sobre as rochas do Devoniano e indicativos de transição para condições marinhas. Os principais tipos litológicos são representados por calcários e dolomitos maciços, de origem marinha, os quais ocupam cerca de um quarto da área total do distrito de Mendip, isto é, a área de afloramento é de 120 km² e a espessura média da série de 1 km (Green & Welch, 1965). Boas exposições da série ocorrem em gargantas profundas (Figura 3), e, embora a textura e o conteúdo/tipo de fósseis dos calcários sejam variáveis, os resíduos não cálcicos raramente excedem 5% em massa, consistindo de areia fina e silte compostos predominantemente de quartzo, uma pequena porcentagem de feldspatos e minerais pesados (densidade maior que 2,9 g/cm³); argila dominada por mica, com menores quantidades de caolinita e vermiculita. Nos séculos passados, os calcários de Mendip prestaram-se ao desenvolvimento de atividades de mineração de chumbo; contudo, nas últimas décadas, têm sido extensivamente utilizados para outros propósitos - por exemplo, construção civil - pois as pedreiras chegam a extrair anualmente cerca de 1 milhão de toneladas (Findlay, 1965).

As rochas do Triássico ocupam aproximadamente dois terços do distrito de Mendip Hills, sendo representadas por fácies consistindo de: fragmentos de calcário cimentados numa matriz arenosa de argilito calcífero ou numa matriz calcífera de granulação fina; argila siltosa uniformemente avermelhada; arenitos calcíferos encontrados como um leito basal de cor vermelho-brilhante; folhelho de cor cinza ou preta; argilito calcífero de cor amarelo-claro; calcários pouco espessos.

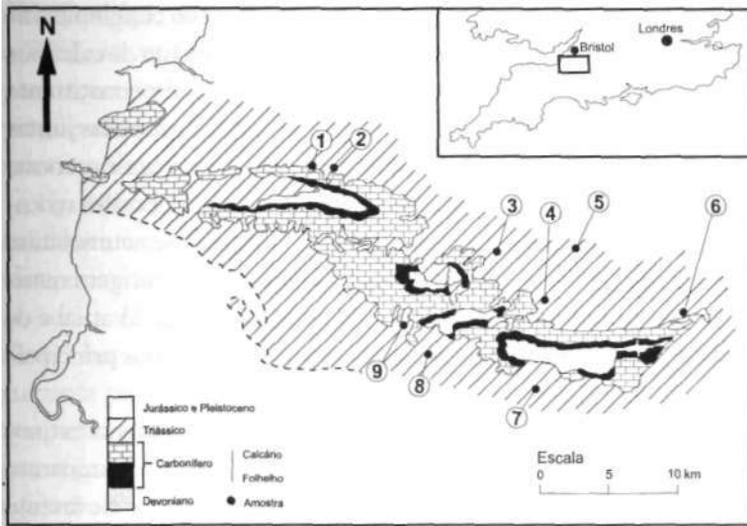


Figura 2 - Localização e mapa geológico simplificado da área cárstica de Mendip Hills, na Inglaterra (adaptado de Green & Welch, 1965).

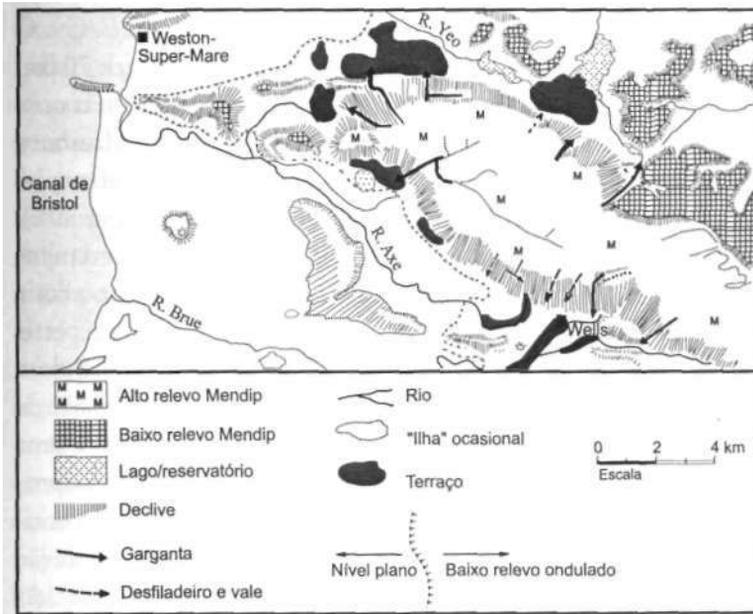


Figura 3 - Esboço morfológico da área de Mendip Hills, na Inglaterra (adaptado de Findlay, 1965).

O Jurássico na área é representado por estratos conglomeráticos, em que a unidade inferior consiste principalmente de calcários de coloração clara com camadas de argila como um constituinte menor, e as unidades intermediária e superior são agrupadas juntas de acordo com sua natureza predominantemente siltosa e arenosa, acima das quais ocorrem calcários oolíticos. Alguns depósitos recentes não consolidados e de pouca espessura também se acumularam na área desde o Pleistoceno, consistindo de areias de origem marinha depositadas quando o nível do mar estava acima do atual e de um grupo misto de seixos e materiais argilosos formados principalmente em condições periglaciais.

Os solos do planalto de Mendip são em sua maioria brunos (Figura 4), bem drenados, e geralmente dois tipos predominantes podem ser distinguidos: nos cumes, aqueles derivados de arenito *Old Red* e, nas vertentes e nos vales, aqueles derivados de calcário, comumente pouco profundos (Findlay, 1965). Os solos derivados do arenito são geralmente ácidos, como é o caso da Série Maesbury, cujos perfis típicos compreendem os horizontes A e B (B/C e C algumas vezes), os quais atingem profundidades de cerca de 70 cm. Análises da distribuição do tamanho das partículas mostraram a predominância de silte em todos os horizontes da Série Maesbury (cerca de 40%), seguido de argila (cerca de 20%); na fração argila, mica é o mineral dominante em todos os horizontes (mais que 50%), seguida de vermiculita (26% a 50%), a qual se sugeriu resultar da alteração de mica (ibidem). Os solos derivados de calcário, como a Série Lulsgate, também apresentam os horizontes A e B em seus perfis típicos, atingindo em geral não mais que 40 cm de profundidade, e caracterizam-se por apresentarem valores elevados de saturação de base nos dois horizontes (cerca de 80%). A Série Lulsgate é uma das mais extensas do planalto de Mendip, cobrindo uma área aproximada de 53 km²; silte também é a fração predominante nos horizontes dessa série (cerca de 40%), porém, nesse caso, a proporção de areia fina é relativamente similar à de argila (cerca de 20%). As proporções de mica e de vermiculita na fração argila dos horizontes A e B dessa série não exibem tendência consistente, talvez em razão

da composição da rocha matriz, pois abundâncias similares (de 26% a 50%) são verificadas para mica e vermiculita no horizonte A, ao passo que no horizonte B observa-se uma maior abundância de vermiculita (de 26% a 50%), seguida de proporções semelhantes de mica e caolinita (de 11% a 25%) (ibidem).

Quanto ao clima, a área de Mendip Hills apresenta inverno mais quente e verão mais frio que a região central e sudeste da Inglaterra, e na costa oeste a temperatura média no inverno é de 5,5°C e no verão, de 16,3°C. No inverno, tem-se disponível apenas cerca de 1,9 hora por dia de luz solar, ao passo que no verão o valor aumenta para 6,4 horas/dia. A precipitação anual é de 1.270 mm nas partes mais altas do planalto de Mendip, diminuindo à medida que se caminha em direção à costa oeste; as médias mensais de precipitação mostram que o período de fevereiro a junho é relativamente mais seco, pois menos que um terço do total da precipitação anual ocorre nesses cinco meses.

Os afloramentos de calcário do Carbonífera formam a área de recarga para o mais importante aquífero no distrito de Mendip Hills, graças à combinação do relativamente alto índice pluviométrico observado na região com a permeabilidade do calcário, que permite que a água meteórica seja absorvida no terreno sem grandes perdas como água de escoamento superficial. Apesar de a porosidade primária do calcário ser de apenas 0,18% - 0,92% (Drew, 1968; Atkinson, 1977), ele possui boa porosidade secundária devida ao intemperismo cárstico. Na maior parte do planalto de Mendip, o nível d'água no calcário situa-se entre 100 m e 200 m abaixo da superfície, conforme demonstrado pelas atividades envolvendo a exploração de cavernas (Smith & Drew, 1975).

Os arenitos subjacentes do Devoniano afloram nos núcleos de estruturas anticlinais, de maneira que a água de escoamento superficial nesses afloramentos penetra nas juntas, fissuras e fendas de folhelhos impermeáveis do Carbonífero, atravessando esses tipos litológicos antes de infiltrar no calcário, onde se desenvolve uma série de dolinas ao longo da linha de contato com os folhelhos. Portanto, a recarga do aquífero na área de Mendip é efetuada tanto pelas

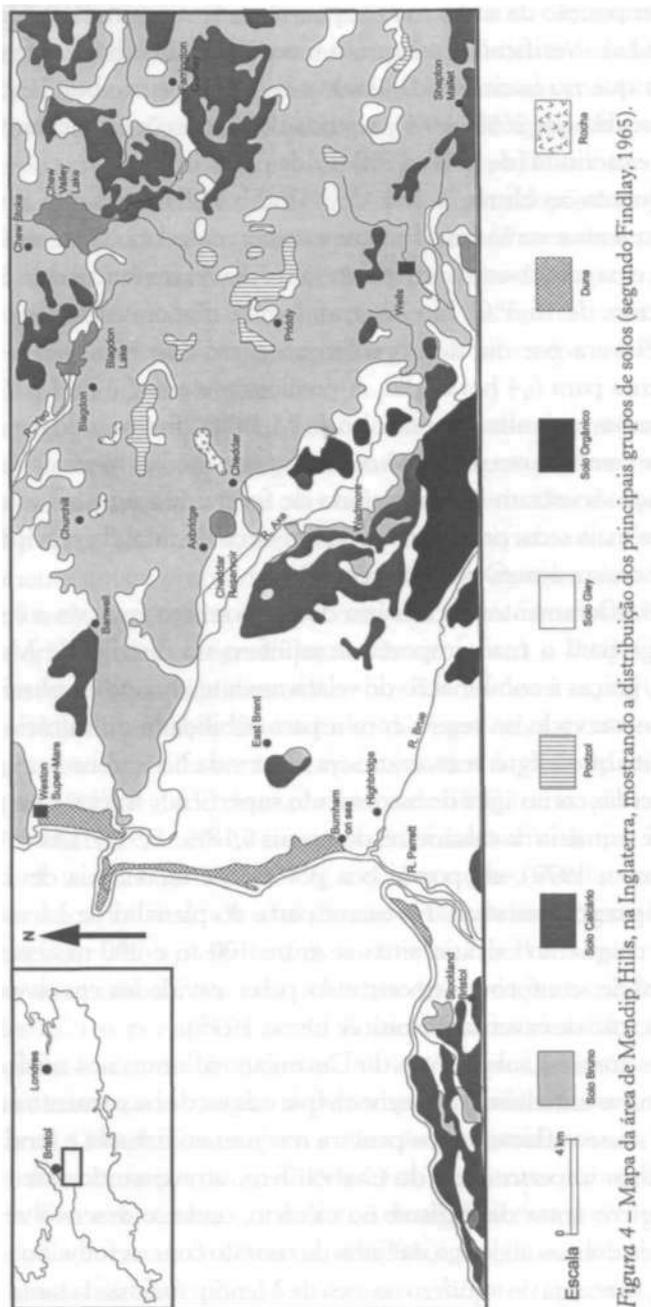


Figura 4 – Mapa da área de Mendip Hills, na Inglaterra, mostrando a distribuição dos principais grupos de solos (segundo Findlay, 1965).

precipitações nos afloramentos de calcário quanto pelos riachos superficiais que drenam os afloramentos de arenito e folhelho, os quais desaparecem em sumidouros quando atingem o calcário (Green & Welch, 1965) (Figura 5).

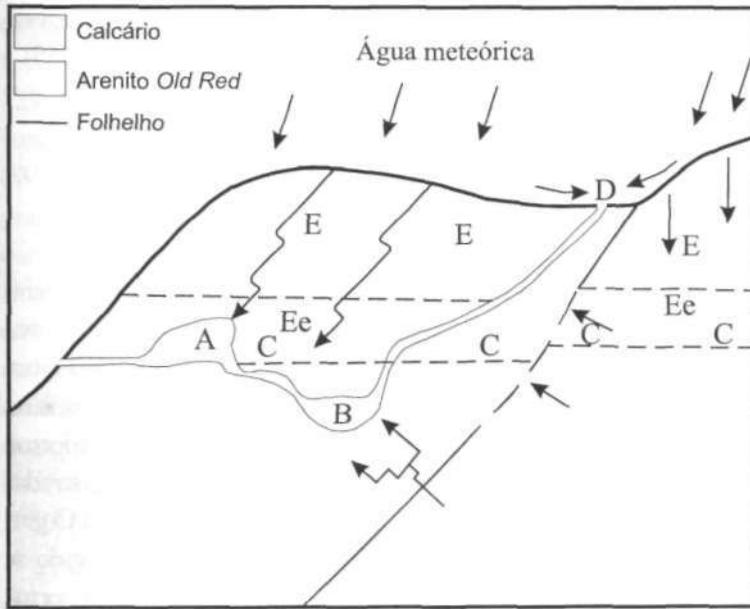


Figura 5 - Modelo conceitual da circulação de águas subterrâneas na área cárstica de Mendip Hills, na Inglaterra, segundo Andrews & Wood (1972). A - caverna arejada, B - caverna submersa, CC - nível d'água, D - sumidouro, E - zona de percolação, Ee - parte saturada da zona de percolação.

Dessa forma, a hidrologia do aquífero cárstico de Mendip Hills mostra que a água meteórica percola (e é armazenada em) um sistema complexo de fissuras, juntas e cavernas no calcário, ocorrendo sua descarga através de fontes com grande vazão surgentes no contato entre o calcário e o discordante (e confinante) argilito calcífero do Triássico, conforme verificado em Rickford e em Langford, por exemplo, na extremidade setentrional do periclínio. Essas águas e as de outras nascentes, como em Cheddar (vazão de 660 l/s) ou Chewton Mendip (vazão de 140 l/s), são utilizadas pelo sistema

público de abastecimento de água, uma vez que os poços perfurados no calcário interceptam apenas em alguns casos fissuras armazenadoras de volume substancial de água. Um sistema de cavernas digno de registro verifica-se em Wookey Hole, onde as 25 câmaras identificadas propiciam um fluxo diário médio de 87 milhões de litros de água, valor suficientemente alto para manter o fluxo do Rio Axe, originado no interior de uma grande câmara (Green & Welch, 1965).

Aspectos geológicos e hidrogeológicos do granito Carnmenellis, Cornuália, Inglaterra

O granito Carnmenellis na Cornuália, sudoeste da Inglaterra, juntamente com outros quatro grandes *stocks* constituem um batólito cujo afloramento ocorre desde Land's End até Dartmoor (Figura 6). Sua intrusão ocorreu nos sedimentos argilosos do Devoniano durante a orogenia Herciniana (Carbonífero/Permiano), conforme denotam as idades radiométricas de 290 milhões de anos registradas por vários autores (Edmonds et al., 1969; Jackson et al., 1982). O granito Carnmenellis é predominantemente adamelítico, destacando-se a presença de quartzo, plagioclásio (usualmente oligoclásio), ortoclásio (geralmente perfitico), biotita e/ou muscovita (Exley & Stone, 1964); apresenta-se enriquecido em boro, flúor, lítio e cloro, graças à freqüente ocorrência dos acessórios turmalina, apatita e zircão. Localmente, o metassomatismo de boro e flúor resultou em turmalinização e greisenização, e o granito produziu uma auréola térmica de baixo grau com cordierita e andaluzita. Verifica-se acentuada mineralização hidrotermal consistindo predominantemente de óxidos e sulfetos de Sn, Cu, Pb e Zn; para a caolinização, tem sido postulada uma origem hidrotermal ou de menor temperatura (Edmunds et al., 1984).

Os principais veios metalíferos dispõem-se ao longo das direções ENE-WSW e E-W no cinturão mineralizado ao norte de Carnmenellis (Figura 6), os quais propiciaram o desenvolvimento das

atividades de mineração na Cornuália, sobretudo de estanho. Várias minas são ainda ativas como South Crofty e Pendarves, situadas no granito, e Wheal Jane e Mount Wellington, posicionadas em sua auréola. A mina South Crofty situa-se na borda setentrional mineralizada do granito Carnmenellis, possuindo um gradiente térmico de $38^{\circ}\text{C}/\text{km}$, superior ao valor médio de $29,8^{\circ}\text{C}/\text{km}$ avaliado para todo o granito (ibidem). Tais gradientes propiciam estimativas de 129 e $120 \text{ mW}/\text{m}^2$ para o fluxo de calor na área, substancialmente superior ao valor médio de $60 \text{ mW}/\text{m}^2$ para toda a Grã-Bretanha (Wheildon et al., 1977). Tais aspectos favoreceram a escolha do granito Carnmenellis para a realização do primeiro experimento europeu de *hot dry rock*, patrocinado pela Comunidade Econômica Européia e pelo Departamento de Energia da Grã-Bretanha, o qual envolveu a extração do calor de rochas a grandes profundidades, através da circulação de água por um sistema de fraturas criado artificialmente entre dois furos de sondagem; foi com esse propósito que se perfuraram dois poços de 2.000 m de profundidade na Pedreira Rosemanowes, em Penryn, Cornuália (Andrews et al., 1986) (Figura 6).

A ocorrência de águas subterrâneas termais (temperaturas de até 52°C) é comum no granito Carnmenellis, presentes como fontes profundas (entre 200 m e 700 m) nas minas de estanho e usualmente salinas conforme denotam os teores de sólidos totais dissolvidos de até 19.310 mg/l nos níveis mais profundos da mina South Crofty; correlações entre profundidade, salinidade e temperatura mostram, em geral, que as águas mais quentes nesse granito são também as mais salinas (Edmunds et al., 1984). O fluxo de água para as minas ocorre através de juntas ou fraturas no granito, sendo essas águas derivadas das águas meteóricas quando interagem com as biotitas e feldspatos do granito (Burgess et al., 1982) (Figura 7); verifica-se, ainda, que elas constituem mistura de no mínimo dois componentes, dos quais o mais significativo (cerca de 65%) é de origem recente e o termal chega a possuir tempos de residência de 5×10^4 a 10^6 anos (Edmunds et al., 1984).

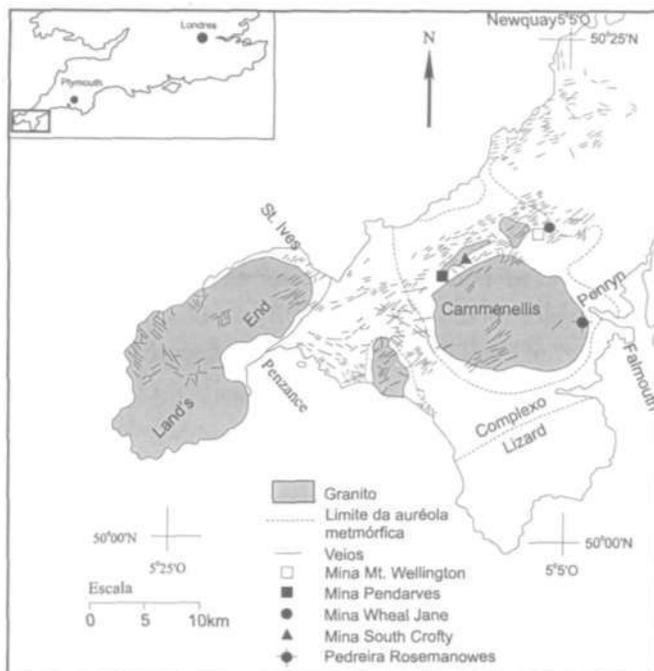


Figura 6 - Localização e mapa geológico simplificado do granito Carnmenellis na Cornúlia, Inglaterra (adaptado de Edmunds et al., 1984).

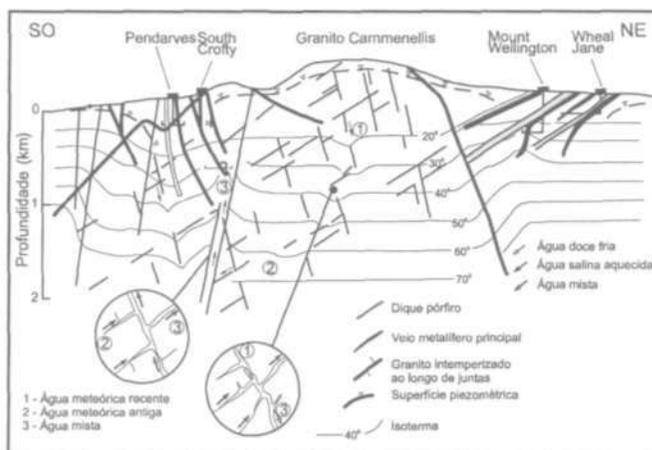


Figura 7 - Modelo conceitual da circulação de águas subterrâneas no granito Carnmenellis, na Inglaterra (segundo Edmunds et al., 1984).

Amostragem de rochas, solos e águas subterrâneas

Para proceder aos estudos experimentais das interações água-rocha/solo, visando obter informações no laboratório sobre a transferência para a fase líquida do ^{222}Rn e dos isótopos de urânio, ^{238}U e ^{234}U , realizaram-se coletas de amostras de calcário, dolomita, granito e solos nas áreas da Inglaterra anteriormente descritas. O Quadro 1 exibe a descrição das rochas coletadas, em que se verifica que a amostragem da maioria ocorreu em pedreiras, tendo consistido principalmente de fragmentos provenientes de grandes blocos recém-triturados. O Quadro 2 traz uma descrição dos solos coletados, cuja localização foi selecionada pela facilidade de acesso; utilizou-se uma escavadeira manual para a amostragem, a qual foi facilmente realizada em razão da pequena profundidade com que se atingiu a rocha matriz.

Quadro 1 - Descrição das amostras de rochas coletadas em Mendip Hills e Cornuália, na Inglaterra

Rocha	Amostra	Localização	Observação
Calcário	I - II	Pedreira Lime Kiln	Amostra cinza-escura triturada na pedreira e coletada de pilha situada em seu pátio, após exposição ao intemperismo.
	III	Pedreira Whatley	Amostra cinza-amarronzada coletada de um grande bloco e triturada no laboratório.
	IV - VI	Pedreira Whatley	Amostra cinza triturada na pedreira e coletada de pilha situada em seu pátio, ainda não exposta ao intemperismo.
Dolomito	-	Burrington Combe	Amostra cinza coletada de afloramento e triturada no laboratório.
Granito	I	Pedreira Rosemanowes	Amostra triturada na pedreira e coletada em afloramento do granito Carnmenellis.
Granito	II	Mina South Crofty	Amostra do granito Carnmenellis proveniente de 335 m de profundidade e triturada na própria mina.
Granito	III - V	Pedreira Rosemanowes	Idem amostra I de granito

Quadro 2 - Descrição das amostras de solos coletadas em Mendip Hills, na Inglaterra

Série	Localização	Altitude (m)	Uso	Horizonte	Profundidade (cm)	Características
Lulsgate	Nedge Hill, Chewton Mendip	229	pastagem	A	0-14	cor marrom-escuro, moderadamente grumoso, friável, raízes e minhocas abundantes
				B	14-35	cor marrom-escuro a marrom avermelhado, numerosos fragmentos de calcário e algumas concreções de calcita, moderadamente grumoso, friável, raízes e minhocas ocasionais
				Rocha-mãe	abaixo de 35	calcário do Carbonífero
Maesbury	Eaker Hill, Chewton Mendip	290	pastagem	A	0-15	cor marron-acinzentado escuro, moderadamente grumoso, friável, raízes finas e algumas minhocas
				B	18-55	cor marrom-avermelhado escuro, friável, sem ocorrência de raízes e minhocas, vários fragmentos de silito
				Rocha-mãe	abaixo de 60	arenito <i>Old Red</i>

A Figura 2 ilustra os locais de coleta das amostras de águas subterrâneas no distrito de Mendip Hills, realizada para determinar o teor de ^{222}Rn dissolvido, teor de urânio dissolvido, razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e outros parâmetros físicos, químicos e físico-químicos,

com o propósito de averiguar até que ponto os dados obtidos em situações reais podem ser interpretados no contexto dos experimentos conduzidos em laboratório, sob condições controladas. Durante o desenvolvimento deste trabalho, não se procedeu a amostragem de águas subterrâneas na área do granito Carnmenellis, na Cornuália, pois estudos prévios envolvendo a determinação dos parâmetros de interesse já haviam sido efetuados por Andrews (1983) e Edmunds et al. (1984).

Distribuição do tamanho de partículas

A área superficial de contato durante as interações água-rocha/solo promovidas no laboratório constitui um parâmetro importante no estudo da mobilização de urânio e radônio para a fase líquida. Para os experimentos de lixiviação das amostras de rocha, utilizaram-se fragmentos irregulares, de diferentes tamanhos e formas, os quais foram submetidos a uma análise estatística para a sua determinação. Essa análise constou da avaliação da distribuição de massa dos fragmentos, a partir de uma fração do total de material triturado disponível, e consistiu na pesagem individual de cerca de 1.000 partículas para as amostras IV e V de calcário. A Tabela 1 representa as classes de massa dos fragmentos, as quais estão dispostas em progressão geométrica, assim como a massa média no intervalo de classe considerado e a frequência de ocorrência.

Para estimar a área superficial da distribuição de fragmentos, supôs-se inicialmente uma geometria esférica média, para a qual a área superficial, S , é dada pela equação:

$$s = \frac{4\pi r}{\frac{4}{3}\pi\rho r^3} = \frac{3}{\rho r}$$

onde: ρ é a densidade da rocha (g/cm^3), r é o raio do fragmento (cm) e S é dado em cm^2g^{-1} . A densidade de cada amostra foi determinada no laboratório, constando no Quadro 3(a) os valores obtidos.

Para um fragmento de massa m , o raio pode ser calculado a partir da expressão:

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

A área superficial específica é obtida pela substituição dessa equação na anterior, isto é:

$$s = \left(\frac{3}{\rho} \right) \cdot \left(\frac{4\pi\rho}{3m} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{36\pi}{\rho^2 m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

A área superficial específica das amostras IV e V de calcário respondeu à soma da área superficial do grupo inserida nas últimas colunas da Tabela 1 dividida pela massa total dos fragmentos utilizados para a elaboração da distribuição de classes de massa. Os valores obtidos também estão inseridos na Tabela 1.

Um aspecto interessante relacionado com a análise estatística efetuada diz respeito ao fato de que tanto para a amostra IV quanto para a V de calcário ocorre um ajuste da massa dos fragmentos a uma distribuição log-normal, conforme pode ser observado na Figura 8. Com isso, é possível obter valores de 0,1 g e 0,14 g, respectivamente, para a moda e a mediana dos fragmentos correspondentes à amostra IV de calcário, bem como valores de 0,33 g e 0,46 g, respectivamente, para a moda e a mediana dos fragmentos correspondentes à amostra V de calcário.

Um procedimento relativamente menos tedioso para avaliar a área superficial da distribuição de fragmentos consistiu na contagem de um grande número de partículas (no mínimo 600 coletadas ao acaso) e pesagem individual de cada fragmento. Então, após a determinação da massa média dos fragmentos, utilizaram-se as equações anteriores para cálculo do raio médio da partícula e área superficial específica. Essa técnica foi empregada para todas as amostras de rochas utilizadas nos experimentos de lixiviação, verificando-se que, pelo primeiro método, os valores encontrados para as amostras IV e V de calcário foram cerca de 7% a 20% (média de

13%) menores que aqueles determinados pelo uso do segundo método. Os dados representando a área superficial específica no Quadro 3(a) referem-se aos valores encontrados a partir do emprego da segunda técnica.

Tabela 1 - Avaliação da área superficial específica S de amostras de calcário utilizadas nos experimentos de lixiviação

(a) Amostra IV: massa total = 202,47 g; área superficial total = 838,69 cm²; S = 4,14 cm²/g

Intervalo de variação da massa (g)	Massa média (g)	Frequência	Percentagem cumulativa (%)	Raio do fragmento (cm)	Área superficial do grupo (cm ²)
0,031- 0,040	0,035	1	0,089	0,144	0,26
0,040- 0,051	0,045	10	0,983	0,157	3,08
0,051- 0,066	0,058	50	5,451	0,170	18,24
0,066- 0,084	0,074	96	14,030	0,185	41,19
0,084- 0,108	0,094	157	28,061	0,200	79,02
0,108- 0,138	0,121	184	44,504	0,218	109,58
0,138- 0,177	0,155	204	62,735	0,236	143,30
0,177- 0,277	0,199	140	75,246	0,257	116,17
0,277- 0,292	0,256	117	85,702	0,279	114,84
0,292- 0,374	0,328	84	93,208	0,304	97,26
0,374- 0,479	0,420	45	97,230	0,330	61,44
0,479- 0,614	0,538	22	99,196	0,358	35,43
0,614- 0,788	0,690	5	99,642	0,389	9,50
0,788- 1,010	0,885	3	99,911	0,423	6,73
1,010- 1,295	1,135	1	100,000	0,459	2,65

(b) Amostra V: massa total = 572,14 g; área superficial total = 1.582,22 cm²; S = 2,76 cm²/g

Intervalo de variação da massa (g)	Massa média (g)	Frequência	Percentagem cumulativa (%)	Raio do fragmento (cm)	Área superficial do grupo (cm ²)
0,059- 0,085	0,070	3	0,339	0,184	1,27
0,085- 0,122	0,100	9	1,358	0,207	4,84
0,122- 0,175	0,144	23	3,959	0,234	15,76
0,175- 0,250	0,206	44	8,937	0,263	38,28
0,250- 0,358	0,295	102	20,475	0,296	112,73
0,358- 0,514	0,422	181	40,950	0,334	253,98
0,514- 0,736	0,605	224	66,290	0,377	399,63
0,736- 1,054	0,867	200	88,914	0,425	453,54
1,054- 1,510	1,241	75	97,398	0,479	216,02
1,510- 2,163	1,778	21	99,774	0,540	76,87
2,163- 3,098	2,547	2	100,000	0,608	9,30

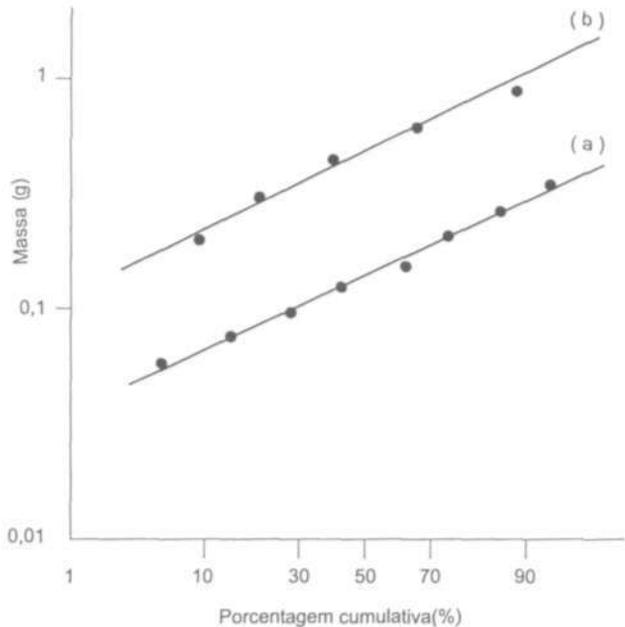


Figura 8 - Relação massa média dos fragmentos versus porcentagem cumulativa para (a) amostra IV e (b) amostra V de calcário de Mendip Hills, na Inglaterra.

Para estimar a área superficial dos solos utilizados nos experimentos de lixiviação, efetuou-se a passagem das amostras através de um conjunto de peneiras de diferentes aberturas (2,36 a 0,02 mm), determinando-se, então, a massa que ficou retida em cada peneira. Cada diâmetro relacionado com a fração granulométrica retida foi utilizado na avaliação da área superficial S a partir da equação $S = 3/\rho r$, onde r representa o raio (os grãos foram supostos esféricos) e ρ a densidade real do material, especificada no Quadro 4(a). A área superficial específica de cada amostra foi encontrada a partir do cômputo de média ponderada envolvendo a massa total da amostra, a área superficial específica e a massa de cada fração granulométrica retida na série de peneiras. Todos os valores obtidos no presente trabalho estão representados na Tabela 2 e na Figura 9, e nota-se que o maior foi determinado para a amostra do horizonte A da Série Maesbury.

Tabela 2 - Avaliação da área superficial específica *S* de amostras de solo utilizadas nos experimentos de lixiviação

Diâmetro da partícula (mm)	Série Lulsgate				Série Maesbury			
	Horizonte A		Horizonte B		Horizonte A		Horizonte B	
	Massa (g)	<i>S</i> (cm ² /g)	Massa (g)	<i>S</i> (cm ² /g)	Massa (g)	<i>S</i> (cm ² /g)	Massa (g)	<i>S</i> (cm ² /g)
2,360	37,493	9,82	38,909	9,70	102,321	9,74	102,929	9,56
0,850	226,230	27,25	139,363	26,94	121,902	27,04	123,832	26,54
0,600	57,240	38,61	38,545	38,17	24,424	38,31	25,396	37,59
0,425	55,200	54,51	36,194	53,88	19,464	54,09	19,970	53,07
0,300	40,849	77,22	20,986	76,34	12,854	76,63	13,165	75,19
0,212	35,920	109,27	18,128	108,02	13,089	108,44	12,134	106,40
0,150	21,191	154,44	8,561	152,67	11,285	153,26	9,183	150,38
0,106	9,313	218,55	4,448	216,04	10,133	216,87	7,203	212,80
0,075	3,160	308,88	2,186	305,34	7,057	306,51	4,817	300,75
0,053	1,477	437,09	0,990	432,09	4,925	433,74	2,975	425,59
0,020	2,366	1158,30	0,965	1145,04	2,980	1149,42	2,389	1127,82
Total	490,439	58,12*	309,275	50,38*	330,434	61,55*	323,993	52,12*

* Média ponderada envolvendo a massa total da amostra, a área superficial específica e a massa de cada grupo de partículas possuindo determinado diâmetro.

Caracterização física e química de rochas e solos

Os valores de densidade das amostras de rocha utilizadas nos experimentos de lixiviação estão inseridos no Quadro 3(a), no qual também constam a massa de amostra empregada em cada experimento, o raio médio representativo dos fragmentos referentes à amostra e a área superficial específica determinada de acordo com a técnica descrita anteriormente. O produto da massa pela área superficial específica fornece a área total de contato entre as fases líquida e sólida, conforme também representado no Quadro 3(a). Ressalta-se que alguns experimentos de lixiviação não foram de fácil execução, por terem sido conduzidos empregando-se uma grande quantidade de material (15 kg de amostra); a maior área de contato entre as fases líquida e sólida foi de cerca de 8 m² e a menor correspondeu a um valor dez vezes inferior. Para as amostras III, IV e V de granito, não estão especificados alguns parâmetros físicos, pois os resultados dos experimentos de lixiviação já haviam sido obtidos por Andrews et al. (1987).

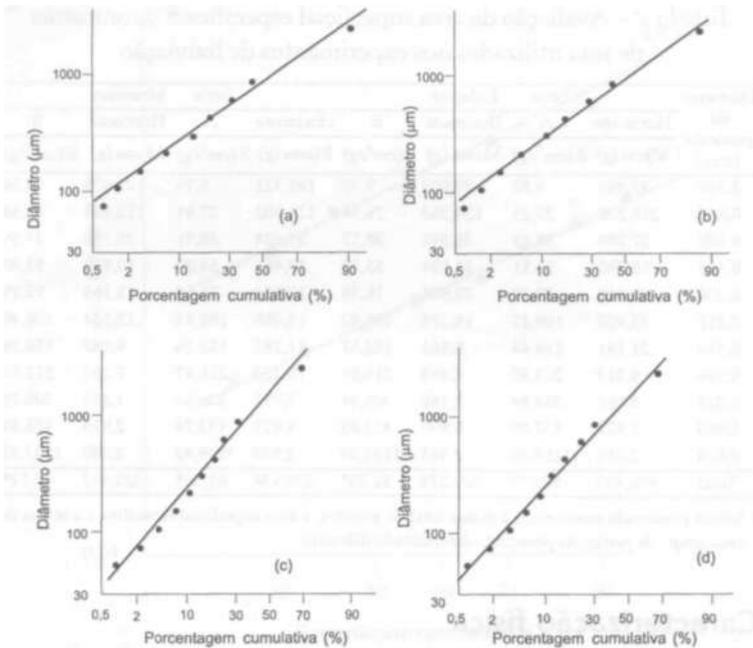


Figura 9 - Relação diâmetro da partícula versus percentagem cumulativa para (a) horizonte A da Série Lulsgate (moda = 381,8 µm), (b) horizonte B da Série Lulsgate (moda = 406,4 µm), (c) horizonte A da Série Maesbury (moda = 213,6 µm) e (d) horizonte B da Série Maesbury (moda = 240,6 µm).

Quadro 3 - Parâmetros envolvendo as rochas utilizadas nos experimentos de lixiviação

(a) Parâmetros físicos

					Área superficial específica (cm ² /g)	Área superficial total (m ²)
					6,14	2,15
	II	2,8	12,20	0,50	2,13	2,60
	III	2,8	11,80	0,70	1,53	1,80
	IV	2,8	15,00	0,21	5,16	7,74
	V	2,8	15,00	0,36	2,96	4,44
	VI	2,8	15,00	0,55	1,95	2,92
Dolomito	-	2,8	12,00	0,90	1,19	1,43
Granito	I	2,5	2,80	0,41	2,94	0,82
	II	2,5	1,75	0,25	4,64	0,81
	III	2,5	-	0,16	-	-
	IV	2,5	-	0,32	-	-
	V	2,5	-	0,50	-	-

(b) Caracterização química

(1) Calcário e dolomito – fração solúvel em HCl 6M

Rocha	Amostra	Porcentagem da rocha (%)	U (µg/g)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Ca (%)	Mg (%)	Razão molar U/Ca ($\times 10^{-6}$)	Razão molar U/Mg ($\times 10^{-6}$)
Calcário	I	99,5	1,04±0,03	1,04±0,04	38,19	0,15	0,46	69,9
	II	99,9	1,15±0,04	0,94±0,04	36,50	0,34	0,53	34,1
	III	89,0	0,48±0,01	1,04±0,04	30,75	2,50	0,26	1,9
	IV	95,0	0,99±0,02	1,05±0,03	36,17	0,70	0,46	14,3
	V	94,0	1,22±0,03	1,03±0,03	33,10	2,43	0,62	5,1
	VI	97,0	1,12±0,03	1,03±0,04	35,70	1,60	0,63	7,1
Dolomito	-	99,3	0,23±0,01	1,06±0,04	21,38	11,06	0,18	0,2

(2) Calcário – fração insolúvel em HCl 6M

Amostra	Porcentagem da rocha (%)	U(µg/g)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Ca (%)	Mg (%)	U total na rocha (µg/g)	U na fração insolúvel (%)
I	0,5	14,03±0,90	0,82±0,08	12,75	0,38	1,13	6
III	11,0	4,30±0,12	1,06±0,04	0,49	0,52	0,90	52
IV	5,0	8,00±0,22	1,00±0,04	1,21	0,55	1,34	30

(3) Granito – valores típicos para amostras I a V, de acordo com Andrews et al. (1987)

Elemento	O	Si	Na	K	Ca	Mg	U	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Teor (µg/g)	486.400	337.930	21.570	45.560	6.080	2.150	14,6	1,03
Incerteza*	8.000	4.450	1.770	3.320	1.090	80	0,8	0,04

* Desvio padrão das medidas disponíveis.

Todas as amostras de calcário e de dolomita utilizadas nos experimentos de lixiviação foram analisadas quanto a teores de urânio, cálcio e magnésio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, conforme especificado no Quadro 3(b). As análises referem-se, sobretudo, à fração solúvel em HCl 6M, embora, em alguns casos, tenham sido realizadas também determinações na fração insolúvel em HCl 6M. A mensuração de cálcio e de magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, ao passo que a quantificação do teor de urânio e a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ foram efetuadas de acordo com a metodologia descrita no Apêndice. Para todas as amostras, verificou-se que o teor de cálcio na fração solúvel em HCl 6M excedeu

bastante o de magnésio, embora no caso do dolomito tenhamos obtido apenas o dobro de cálcio em relação a magnésio. O menor teor de urânio foi obtido para a amostra de dolomito ($0,23 \mu\text{g/g}$), e a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondeu à unidade em quase todos os casos. Com exceção de amostra cuja porcentagem de resíduo insolúvel em HC1 6M foi relativamente elevada (11%), constatou-se que no mínimo 70% do urânio estava presente na fração solúvel em HC1 6M.

Para a amostra IV de calcário procedeu-se à determinação do equivalente-urânio (eU) para avaliar o estado do equilíbrio radioativo na série do urânio, $4n+2$. Para isso, uma fração pulverizada da amostra foi passada em peneira de 32-60 mesh ($0,25-0,50 \text{ mm}$), tendo sido separada uma quantidade de 200 g, a qual foi introduzida em recipiente de alumínio de volume igual a 85 cm^3 . O recipiente permaneceu vedado durante 20 dias, após o que foi submetido à espectrometria gama com detector de Ge (Li) para determinar a atividade do fotopico de ^{214}Bi de 609 KeV de energia. A atividade específica de ^{238}U ($0,3331 \text{ pCi}/\mu\text{g}$) foi utilizada na avaliação de eU, de acordo com a equação:

$$\text{eU} = A_{214} / 0,3331 (\mu\text{g/g})$$

onde A_{214} corresponde à atividade de ^{214}Bi em pCi/g. O valor obtido foi $1,28 \pm 0,10 \mu\text{g/g}$, o qual é bastante razoável quando comparado com $1,34 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$ para o teor total de urânio na rocha determinado por espectrometria alfa (Quadro 3(b)). Portanto, desde que a razão eU/U corresponde a $0,96 \pm 0,08$ (pode ser considerado 1 dentro dos erros experimentais), considera-se que foi estabelecido equilíbrio radioativo entre ^{238}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn e ^{214}Bi na série de decaimento do urânio para o calcário investigado.

Os dados das análises químicas das amostras de granito foram obtidos por Andrews et al. (1987), sendo possível observar que o teor de urânio é cerca de 15 vezes superior ao determinado nas amostras de calcário. Por sua vez, a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ também correspondeu à unidade, conforme constatado praticamente para todas as amostras de calcário.

Os parâmetros físicos determinados para as amostras de solo utilizadas nos experimentos de lixiviação encontram-se representados no Quadro 4(a), onde se nota que a umidade é relativamente elevada em todos os casos. A porosidade total foi calculada pela relação $1-Da/Dr$, na qual Da é a densidade aparente e Dr é a densidade real. A área superficial específica foi avaliada pela metodologia descrita anteriormente, a qual, quando multiplicada pela massa de amostra utilizada no experimento de lixiviação de urânio, forneceu a área superficial total de contato entre as fases líquida e sólida. Conforme se observa, nesses casos a área excedeu bastante o maior valor determinado para as amostras de rocha utilizadas nos experimentos de lixiviação (Quadro 4(a)).

A maioria dos parâmetros químicos das amostras de solo foi determinada por Findlay (1965), o que não ocorreu com o teor de urânio e a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, cuja quantificação foi efetuada de acordo com a metodologia descrita no Apêndice. Os dados representados no Quadro 4(b) mostram que os solos derivados do arenito Old Red são mais ácidos que os gerados a partir do calcário do Carbonífera, que as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos diferentes horizontes são menores que a unidade e que o teor de urânio nos materiais de origem, calcário e arenito, é inferior ao determinado nos horizontes A e B.

Descrição das soluções lixiviadoras

A lixiviação de urânio das amostras de rochas e solos foi conduzida à temperatura ambiente no laboratório (20°C), empregando-se as quatro diferentes soluções lixiviadoras descritas no Quadro 5. O pH e o potencial redox Eh das soluções foram mensurados com os mesmos equipamentos utilizados no campo para a aquisição de dados, baseando-se na metodologia apresentada no Apêndice. De acordo com esses parâmetros, constata-se que todas as soluções são redutoras ácidas, sendo os mais agressivos a água destilada borbulhada com gás carbônico e o ácido clorídrico 0,01 M; a pressão parcial de CO_2 na água destilada equilibrada com a atmosfera corresponde a $10^{-3,5}$ atm (Stumm & Morgan, 1970), porém, quando a

solução torna-se saturada de CO_2 numa pressão parcial de 1 atm, seu pH diminui de 4,9 para 3,5, ficando, então, mais agressiva.

Quadro 4 - Parâmetros envolvendo os solos utilizados nos experimentos de lixiviação

(a) Caracterização física

Série	Horizonte	Umidade (%)	Densidade (g/cm^3)		Porosidade Total	Massa (Kg)	Área superficial	
			Aparente	Real			Específica (cm^2/g)	Total (m^2)
Lulsgate	A	31,68	0,81	2,59	0,68	8,74	58,12	50,8
	B	22,68	0,99	2,62	0,62	6,84	50,38	34,4
Maesbury	A	24,04	0,86	2,61	0,67	8,01	61,55	49,3
	B	19,15	1,01	2,66	0,62	10,06	52,12	52,4

(b) Caracterização química

Série	Horizonte	Cátions trocáveis (mEq/100g)*				Matéria* orgânica (%)	pH*		U ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}					
						H_2O	CaCl_2			
Lulsgate	A	0,6	0,3	18,8	3,5	12,2	6,2	5,9	$4,04 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,02$
	B	0,4	0,2	16,1	3,1	8,0	6,6	6,6	$3,86 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,02$
	calcário	-	-	-	-	-	-	-	$0,37 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,05$
Maesbury	A	0,1	0,1	1,1	0,2	10,2	3,9	3,6	$2,03 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,02$
	B	0,2	0,2	3,1	0,5	3,5	4,4	4,1	$2,37 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,03$
	arenito	-	-	-	-	-	-	-	$1,59 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,02$

* Segundo Findlay (1965).

Quadro 5 – Soluções lixiviadoras empregadas nos experimentos conduzidos em laboratório

Designação	Descrição	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Eh (mV)	Característica do sistema empregando a solução
a	Água destilada borbulhada com N_2 para remover O_2 e CO_2	20	5,8	+156	Permaneceu vedado à atmosfera para impedir dissolução subsequente de O_2 e CO_2
b	Água destilada	20	4,9	+153	Permaneceu em equilíbrio com a atmosfera, de maneira que $p_{\text{CO}_2} = 10^{-15}$ atm
c	Água destilada borbulhada com CO_2 a 1 atm de pressão	20	3,5	+139	Permaneceu vedado à atmosfera, de maneira que $p_{\text{CO}_2} = 1$ atm
d	Ácido clorídrico 0,01 M	20	1,9	+258	Permaneceu em equilíbrio com a atmosfera

Nos experimentos envolvendo as amostras de rochas, procedeu-se à lavagem dos fragmentos com água destilada, para a remoção de partículas finas eventualmente aderidas à superfície, porém com as amostras de solos não se realizou essa etapa. Após secagem, o material selecionado foi inserido em frascos de vidro *pyrex* de 5 ou 20 litros, dependendo da quantidade utilizada, aos quais se adicionaram as soluções lixiviadoras. Cada solução foi circulada diariamente através dos fragmentos de rocha ou amostras de solo por intermédio de uma bomba elétrica *Whale Supersub 88*, polarizada por bateria de 12 volts, com o propósito de assegurar que a lixiviação ocorresse numa taxa uniforme e constante. As soluções lixiviadoras foram periodicamente removidas para análise e substituídas por outras recém-preparadas, para que o processo pudesse ter seqüência. A duração dos experimentos foi variável, correspondendo o maior tempo a cerca de 200 dias. Uma vez removidas, as soluções foram filtradas através de membrana *Millipore* de 0,45 μm ; quando necessário, uma alíquota de 20 ml foi reservada para a determinação de cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica, tendo o restante sido utilizado para a quantificação do teor de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ por intermédio da metodologia descrita no Apêndice.

Nos experimentos de liberação de radônio das rochas e dos solos, empregou-se apenas água destilada à temperatura ambiente como fase líquida, e o material selecionado foi inserido em frascos de vidro de borossilicato de 1.000 ml, que se mostrou mais apropriado que os de plástico para evitar perdas de ^{222}Rn em razão do tempo de armazenagem (Zereshki, 1983). Cada frasco foi vedado com tampa contendo dois tubos de náilon acoplados a mangueiras de neoprene, mantidas seladas com pinças de *Hoffmann*; os tubos foram usados para fazer conexão com o sistema de desgaseificação descrito no Apêndice. Periodicamente, entre 1 e 28 dias após vedação, efetuava-se a extração do ^{222}Rn acumulado na água destilada.

Resultados dos experimentos de lixiviação

Os dados referentes à lixiviação das amostras de calcário e dolomita estão representados nos Quadros 6 a 12, sendo possível notar que as soluções lixiviadoras mais agressivas (menores valores de pH) promoveram dissolução mais acentuada de cálcio, magnésio e urânio. No Quadro 9, além dos parâmetros especificados nas demais tabelas, está representada a espessura da camada lixiviada (em nm), calculada pela expressão M/S_{fp} , onde M representa a massa de cálcio dissolvida, S corresponde à área superficial específica da amostra, f é a fração de cálcio na rocha e p é a densidade da rocha. Conforme esperado, nota-se que as soluções mais agressivas geraram maiores profundidades de lixiviação na superfície da rocha. Um outro parâmetro representado no Quadro 9 é a preferência P de um elemento em relação a outro no processo de dissolução, a qual é definida como a razão molar de dois elementos i e j na solução e na fração da rocha solúvel em HCl 6M. Estes parâmetros adicionais foram avaliados nos experimentos conduzidos com a amostra IV de calcário, considerada adequada por apresentar uma alta área de contato entre as fases sólida e líquida ($7,7 \text{ m}^2$), bem como uma proporção relativamente elevada de urânio (70%) na fração da rocha solúvel em HCl 6M.

Os resultados para as amostras de granito submetidas aos processos de lixiviação durante o desenvolvimento deste trabalho estão representados nos Quadros 13 e 14. Conforme se observa, também constam nesses quadros dados para sódio e potássio, além de cálcio e magnésio, os quais foram igualmente obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, após filtragem da solução lixiviadora através de membrana *Millipore* de 0,45 μm . Os resultados dos experimentos realizados com granito por Andrews et al. (1987) estão representados no Quadro 15, onde constam valores para o teor de silício dissolvido, além dos demais parâmetros expressos nos Quadros 13 e 14.

O Quadro 16 exhibe os teores de urânio e as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinados nos experimentos de lixiviação conduzi-

dos com as amostras de solos. Do ponto de vista operacional, esses experimentos foram de difícil execução, principalmente a etapa de separação e filtragem da fase líquida.

Quadro 6 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra I de calcário

Solução lixiviadora		Lixiviação		U (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)	
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca^{2+}	Mg^{2+}
a	2,75	1	4,9	1,25	$0,86 \pm 0,04$	30,25	0,66
	3,20	2	5,8	1,05	$0,85 \pm 0,04$	32,00	0,67
	3,35	3	17,6	1,18	$0,91 \pm 0,04$	56,95	2,34
		1+2	10,7	2,30	0,86	62,25	1,33
		1+2+3	28,3	3,48	0,87	119,20	3,67
b	3,40	1	4,8	1,63	$0,87 \pm 0,03$	30,60	0,82
	3,85	2	5,8	1,34	$0,90 \pm 0,05$	46,20	0,96
	3,20	3	17,0	0,87	$0,84 \pm 0,04$	41,60	0,77
		1+2	10,6	2,97	0,88	76,80	1,78
		1+2+3	27,6	3,84	0,87	118,40	2,55
c	4,00	1	5,0	4,70	$0,88 \pm 0,03$	432,00	7,60
	3,65	2	5,8	3,26	$0,96 \pm 0,03$	419,75	5,84
	3,10	3	17,6	2,93	$0,91 \pm 0,04$	434,00	4,34
		1+2	10,8	7,96	0,92	851,75	13,44
		1+2+3	28,4	10,89	0,92	1285,75	17,78

Quadro 7 – Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra II de calcário

Solução lixiviadora		Lixiviação		U (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)	
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca^{2+}	Mg^{2+}
b	6,55	1	5,8	2,70	$0,98 \pm 0,04$	55,68	1,96
	7,75	2	30,2	3,54	$1,02 \pm 0,04$	142,60	6,20
		1+2	36,0	6,24	1,00	198,28	8,16

Finalmente, no Quadro 17, estão representados os resultados da transferência de radônio das rochas e dos solos para a água; a maioria dos parâmetros expressos nas suas colunas foi definida no Apêndice. A área superficial de contato entre a fase líquida e a

amostra IV de calcário foi estimada com base na área superficial específica de $4,14 \text{ cm}^2/\text{g}$, calculada conforme descrito na Tabela 1; para a amostra VI de calcário, estimou-se reduzindo em cerca de 13% o valor da área superficial específica representado no Quadro 3. No Quadro 17(a), a atividade Ae corresponde à atividade do

Rn no equilíbrio, isto é, quando transcorreram cinco meias-vidas do ^{222}Rn , sendo determinada a partir da atividade Ap, de acordo com a equação:

$$A_p = A_e (1 - e^{-\lambda p})$$

onde λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn ($0,18 \text{ dias}^{-1}$) e p é o período de acumulação (em dias). O fluxo de ^{222}Rn das amostras IV e VI de calcário foi estimado a partir do valor médio de Ae, da área total de contato entre as fases líquida e sólida e do fator de conversão envolvendo pCi e dps. No caso das amostras de solo, não se determinou a atividade Ae, pois os períodos de acumulação sempre excederam o tempo para o ^{222}Rn atingir o equilíbrio radioativo; a área total de contato entre as fases líquida e sólida foi estimada a partir da área superficial específica determinada na Tabela 2.

Quadro 8 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra III de calcário

Solução		Lixiviação		U	Razão de atividade	Cátions dissolvidos	
lixiviadora		Nº	Tempo			(μg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Tipo	Volume (l)		(dias)			Ca ²⁺	Mg ²⁺
b	8,05	1	2,0	1,52	$1,38 \pm 0,07$	104,65	8,86
	8,95	2	13,0	0,66	$1,91 \pm 0,09$	187,95	10,74
	8,80	3	14,0	0,64	$1,64 \pm 0,08$	119,68	9,68
		1+2	15,0	2,18	1,64	292,60	19,60
		1+2+3	29,0	2,82	1,64	412,28	29,28
c	8,05	1	2,0	4,39	$1,71 \pm 0,06$	1288,00	62,79
	7,45	2	8,7	3,74	$1,86 \pm 0,06$	1043,00	44,70
	7,70	3	29,8	4,81	$1,90 \pm 0,07$	1925,00	53,90
	7,60	4	61,0	3,94	$1,85 \pm 0,06$	1755,60	55,48
	8,20	5	90,9	3,50	$1,85 \pm 0,06$	1705,60	49,20
		1+2	10,7	8,13	1,78	2331,00	107,49
		1+2+3	40,5	12,94	1,82	4256,00	161,39
		1+2+3+4	101,5	16,88	1,83	6011,60	216,87
		1+2+3+4+5	192,4	20,38	1,83	7717,20	266,07

Quadro 9 — Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra IV de calcário

Solução lixiviadora		Lixiviação		U diss. (µg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)		Espessura da camada lixiviada (nm)
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca ²⁺	Mg ²⁺	
a	6,95	1	2,0	2,16	1,08 ± 0,04	59,08	11,92	9,3
	8,05	2	19,8	2,69	1,16 ± 0,04	93,38	11,27	14,9
	7,80	3	57,9	2,51	1,25 ± 0,04	89,70	14,04	14,2
	8,95	4	98,0	3,25	1,43 ± 0,06	163,00	20,38	25,8
		1+2	21,8	4,85	1,12	152,46	22,39	24,2
		1+2+3	79,7	7,36	1,16	242,16	36,43	38,4
		1+2+3+4	177,7	10,61	1,23	405,16	56,81	64,2
b	7,65	1	2,0	2,91	1,16 ± 0,05	76,50	9,94	12,1
	7,60	2	20,9	4,16	1,23 ± 0,04	102,60	14,44	16,2
	7,25	3	59,8	5,44	1,29 ± 0,04	170,38	37,70	27,1
	9,35	4	99,0	5,62	1,36 ± 0,04	177,65	37,40	28,2
		1+2	22,9	7,07	1,20	179,10	24,38	28,3
		1+2+3	82,7	12,51	1,23	349,48	62,08	55,4
		1+2+3+4	181,7	18,13	1,26	527,13	99,48	83,6
c	8,35	1	2,0	18,69	1,21 ± 0,02	1235,80	75,15	196,0
	7,65	2	22,0	18,29	1,33 ± 0,04	1912,50	53,55	303,0
	8,00	3	59,9	18,31	1,46 ± 0,02	2104,00	76,00	334,0
	8,85	4	98,0	17,73	1,47 ± 0,04	2610,75	70,80	414,0
		1+2	24,0	36,98	1,27	3148,30	128,70	499,0
		1+2+3	83,9	55,29	1,33	5252,30	204,70	833,0
		1+2+3+4	181,9	73,02	1,37	7863,05	275,50	1247,0
d	7,50	1	2,0	10,39	1,19 ± 0,03	1275,00	63,75	202,0
	8,05	2	19,9	12,79	1,32 ± 0,04	1368,50	80,50	217,0
	8,10	3	58,0	12,74	1,37 ± 0,02	1620,00	133,65	257,0
	8,65	4	97,0	10,65	1,44 ± 0,06	1816,50	116,78	288,0
		1+2	21,9	23,18	1,26	2643,50	144,25	419,0
		1+2+3	79,9	35,92	1,29	4263,50	277,90	676,0
		1+2+3+4	176,9	46,57	1,33	6080,00	394,68	964,0

$$P_{i/j} = \frac{(R_{i/j})_{\text{solução}}}{(R_{i/j})_{\text{rocha}}}, \text{ onde } R \text{ é a razão molar dos elementos } i \text{ e } j \text{ na solução e na fração da rocha solúvel em HCl 6 M}$$

Quadro 10 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra V de calcário

Solução lixiviadora		Lixiviação		U diss. (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)		
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca^{2+}	Mg^{2+}	
b	7,15	1	1,9	2,47	$1,04 \pm 0,04$	70,07	10,72	
	7,70	2	24,9	4,83	$1,17 \pm 0,04$	83,16	14,63	
	7,20	3	69,0	6,93	$1,16 \pm 0,04$	119,52	23,76	
	7,70	4	92,8	8,40	$1,21 \pm 0,03$	131,67	30,80	
			1 + 2	26,8	7,30	1,10	153,23	25,35
			1+2+3	95,8	14,23	1,12	272,75	49,11
			1+2+3+4	188,6	22,63	1,14	404,42	79,91

Quadro 11 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra VI de calcário

Solução lixiviadora		Lixiviação		U diss. (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)		
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca^{2+}	Mg^{2+}	
b	6,65	1	1,8	1,86	$1,18 \pm 0,05$	63,84	9,97	
	7,05	2	24,9	4,22	$1,34 \pm 0,04$	81,78	8,46	
	7,90	3	69,8	4,03	$1,60 \pm 0,05$	91,64	22,12	
	7,80	4	91,9	3,99	$1,71 \pm 0,07$	96,72	21,06	
			1 + 2	26,7	6,08	1,26	145,62	18,43
			1+2+3	96,5	10,11	1,37	237,26	40,55
			1+2+3+4	188,4	14,10	1,46	333,98	61,61

Quadro 12 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra de dolomito

Solução lixiviadora		Lixiviação		U diss. (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Cátions dissolvidos (mg)	
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)			Ca^{2+}	Mg^{2+}
b	7,20	1	3,9	0,58	$1,19 \pm 0,06$	95,04	14,40
	10,85	2	29,9	2,82	$1,21 \pm 0,04$	418,81	34,72
		1 + 2	33,8	3,40	1,20	513,85	49,12
c	8,70	1	3,9	3,29	$1,06 \pm 0,05$	1713,90	147,90
	8,35	2	29,2	3,25	$1,24 \pm 0,06$	2145,95	171,18
		1 + 2	33,1	6,54	1,15	3859,85	319,08

Quadro 13 - Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra I de granito

Solução lixiviadora		Lixiviação		U	Razão de	Cátions dissolvidos			
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)	diss. (µg)	atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	(mg)			
						Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
b	1,80	1	5,1	3,4	1,89 ± 0,06	10,1	2,5	3,2	1,2
	1,92	2	12,9	2,5	1,77 ± 0,07	3,8	1,9	3,8	1,2
	1,95	3	30,1	1,9	1,61 ± 0,06	2,9	1,8	4,4	1,3
	1,75	4	50,8	2,3	1,42 ± 0,06	1,6	1,7	4,5	1,5
	1,70	5	102,3	4,3	1,46 ± 0,04	0,8	1,5	5,2	1,7
		1+2	18,0	5,9	1,83	13,9	4,4	7,0	2,4
		1+2+3	48,1	7,8	1,76	16,0	6,2	11,4	3,7
		1+2+3+4	98,9	10,1	1,67	17,6	7,9	15,9	5,2
		1+2+3+4+5	201,2	14,4	1,63	18,4	9,4	21,1	6,9

Quadro 14- Resultados dos experimentos de lixiviação da amostra II de granito

Solução lixiviadora		Lixiviação		U	Razão de	Cátions dissolvidos			
Tipo	Volume (l)	Nº	Tempo (dias)	diss. (µg)	atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	(mg)			
						Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
b	1,40	1	5,1	6,4	1,20 ± 0,03	34,2	3,6	7,4	0,8
	1,25	2	12,9	5,9	1,29 ± 0,04	9,5	1,7	4,4	0,5
	1,20	3	30,0	10,7	1,22 ± 0,04	5,9	2,0	14,9	1,2
	1,50	4	50,9	26,4	1,20 ± 0,01	4,2	1,9	14,4	1,1
	1,50	5	102,0	41,2	1,12 ± 0,02	3,6	1,8	20,2	1,3
		1+2	18,0	12,3	1,24	43,7	5,3	11,8	1,3
		1+2+3	48,0	23,0	1,24	49,6	7,3	26,7	2,5
		1+2+3+4	98,9	49,4	1,23	53,8	9,2	41,1	3,6
		1+2+3+4+5	200,9	90,6	1,21	57,4	11,0	61,3	4,9

Quadro 15- Resultados dos experimentos de lixiviação realizados por Andrews et al. (1987) para as amostras III a V de granito

Amostra	Solução lixiviadora	Lixiviação		U	Razão de	Si	Cátions dissolvidos			
		Nº	Tempo (dias)	diss. (µg)	atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	diss. (mg)	(mg)			
							Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
III	b	1	10,7	2,4	2,11 ± 0,13	-	-	-	-	-
		2	28,0	2,7	1,90 ± 0,05	2,31	1,36	-	2,04	0,82
		3	8,0	1,2	1,58 ± 0,06	1,44	0,60	1,02	1,28	0,42
		4	28,8	1,6	1,66 ± 0,06	1,60	0,53	1,16	2,18	0,53
		2+3	36	3,9	1,74	3,75	1,96	-	3,32	1,24
		2+3+4	64,8	5,5	1,71	5,35	2,49	-	5,50	1,77

continuação

Amostra	Solução lixiviadora	Lixiviação		U diss. (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Si diss. (mg)	Cátions dissolvidos (mg)			
		N ^o	Tempo				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
IV	b	1	10,7	2,2	$1,66 \pm 0,15$	-	-	-	-	-
		2	28,0	1,8	$1,82 \pm 0,05$	1,68	0,80	1,02	2,34	0,73
		3	8,0	1,2	$1,58 \pm 0,06$	0,52	0,20	0,46	0,68	0,20
		4	28,8	1,0	$1,83 \pm 0,09$	-	-	-	-	-
V	b	1	1,0	0,9	$2,13 \pm 0,12$	-	-	-	-	-
		2	17,9	1,8	$1,64 \pm 0,06$	1,17	3,12	1,04	1,27	0,24
		3	14,0	0,9	$1,74 \pm 0,07$	2,60	2,31	1,07	1,60	0,62
		4	35,0	0,6	$1,67 \pm 0,10$	1,65	0,70	0,70	0,73	0,21
		2+3	31,9	2,7	1,69	3,77	5,43	2,11	2,87	0,86
		2+3+4	66,9	3,3	1,68	5,42	6,13	2,81	3,60	1,07

Quadro 16- Resultados dos experimentos de lixiviação das amostras de solo

Série	Horizonte	Solução		Lixiviação		U diss. (μg)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
		lixiviadora		N ^o	Tempo (dias)		
		Tipo	Volume (l)				
Lulsgate	A	b	7,80	1	10,1	3,26	$1,16 \pm 0,04$
		c	6,20	1	7,9	24,39	$1,03 \pm 0,03$
	B	b	10,50	1	19,0	2,45	$1,09 \pm 0,05$
		c	6,65	1	9,9	4,26	$0,97 \pm 0,03$
Maesbury	A	b	9,90	1	40,9	2,95	$1,06 \pm 0,05$
		c	8,35	1	6,6	2,47	$1,20 \pm 0,04$
	B	b	10,40	1	19,1	7,90	$1,25 \pm 0,10$
		b	10,05	2	41,1	6,50	$1,16 \pm 0,05$
		c	7,50	1	6,7	3,08	$1,58 \pm 0,08$

Quadro 17 – Resultados da transferência de ^{222}Rn dos fragmentos de calcário e solos da área de Mendip Hills, Inglaterra, para a água destilada equilibrada com a atmosfera (solução lixiviadora b)

Amostras de calcário		Área superficial * Período de Câmara										
Amostra	Massa (g)	Total (cm ²)	acumulação (dias)	de cintilação	Câmara	Tc ± σ_{Tc} (cpm)	An ± σ_{An} (cpm)	t (min)	Ad ± σ_{Ad} (cpm)	Ap ± σ_{Ap} (pCi)	Ae ± σ_{Ae} (pCi)	Fluxo de ^{222}Rn (átomos/cm ² s)
IV	500	2.070	1,97	A6	35,32 ± 0,27	34,51 ± 0,27	300	35,84 ± 0,28	12,11 ± 0,19	40,33 ± 0,63	Média 50,61	0,00090
			2,86	A6	69,61 ± 0,65	68,80 ± 0,65	315	71,58 ± 0,68	24,18 ± 0,40	59,78 ± 0,99		
			4,92	A6	94,16 ± 0,53	93,35 ± 0,53	320	97,18 ± 0,55	32,83 ± 0,48	55,65 ± 0,82		
			11,64	A6	117,92 ± 0,60	117,11 ± 0,60	285	121,39 ± 0,62	41,01 ± 0,59	46,67 ± 0,67		
VI	500	845	1,98	A8	20,20 ± 0,20	19,68 ± 0,20	255	20,32 ± 0,21	4,80 ± 0,08	15,93 ± 0,25	Média 12,70	0,00056
			4,97	A8	30,29 ± 0,28	29,77 ± 0,28	265	30,77 ± 0,28	7,27 ± 0,08	12,24 ± 0,13		
			9,28	A8	34,24 ± 0,26	33,73 ± 0,26	985	38,18 ± 0,30	9,02 ± 0,13	11,09 ± 0,16		
			11,64	A8	42,31 ± 0,36	41,79 ± 0,36	245	43,10 ± 0,37	10,19 ± 0,15	11,60 ± 0,17		
			16,10	A8	49,24 ± 0,31	48,72 ± 0,32	1210	56,73 ± 0,37	13,41 ± 0,18	14,18 ± 0,19		
			25,90	A8	45,84 ± 0,37	45,32 ± 0,37	260	46,83 ± 0,38	11,07 ± 0,16			

* Estimada empregando valores corrigidos da área superficial específica representada no Quadro 3.

(b) Amostras de solo

Série	Horizonte	Massa (g)	Área superficial		Período de acumulação (dias)	Câmara de cintilação	$T_c \pm \sigma_{T_c}$ (cpm)	$A_n \pm \sigma_{A_n}$ (cpm)	t (min)	$Ad \pm \sigma_{Ad}$ (cpm)	$Ap \pm \sigma_{Ap}$ (pCi)
			Total	(m ²)							
Luisgate	A	680	3,95	27,8	A8	$787,62 \pm 6,87$	$787,10 \pm 6,87$	345	$822,03 \pm 7,18$	$194,33 \pm 2,86$	
	B	390	1,96	20,9	A8	$252,96 \pm 2,25$	$252,44 \pm 2,25$	305	$262,32 \pm 2,34$	$62,01 \pm 0,92$	
Maesbury	A	380	2,34	26,0	A6	$74,23 \pm 0,67$	$73,42 \pm 0,67$	308	$76,32 \pm 0,69$	$25,78 \pm 0,42$	
	B	400	2,08	26,1	A2	$154,02 \pm 0,96$	$152,86 \pm 0,96$	255	$157,84 \pm 0,99$	$39,36 \pm 0,55$	

3

MECANISMOS DE ENRIQUECIMENTO DE ^{234}U EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE AQÜÍFERO CÁRSTICO

Os processos de dissolução na interface água-rocha freqüentemente resultam em razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maiores que a unidade para o urânio dissolvido. No presente capítulo, os efeitos nesse parâmetro da lixiviação química sob diferentes condições controladas em laboratório foram avaliados para rochas matrizes consistindo de calcário e dolomito. Os resultados obtidos foram, então, utilizados para interpretar a radioatividade devida aos isótopos ^{234}U e ^{238}U nas águas subterrâneas do aquífero cárstico de Mendip Hills, Inglaterra.

Dissolução de cálcio, magnésio e urânio nos experimentos de curta duração

Nas Figuras 10 a 13, estão representados os dados cumulativos da lixiviação de cálcio, magnésio e urânio em função do tempo, para as diferentes amostras de calcário e dolomita, quando se empregaram as quatro distintas soluções lixivadoras. Os experimentos realizados com as amostras de dolomito e de calcário I e II foram conduzidos numa escala de tempo de pequena amplitude (no máximo 36 dias), porém, mesmo assim, algumas características podem ser notadas. Por exemplo, conforme se observa na Figura 11, para a

amostra I de calcário, quando se encerraram as lixiviações, obteve-se uma quantidade de cálcio dez vezes superior na solução lixivadora mais agressiva (água destilada mantida à pressão parcial de CO_2 de 1 atm), condizendo com o esperado.

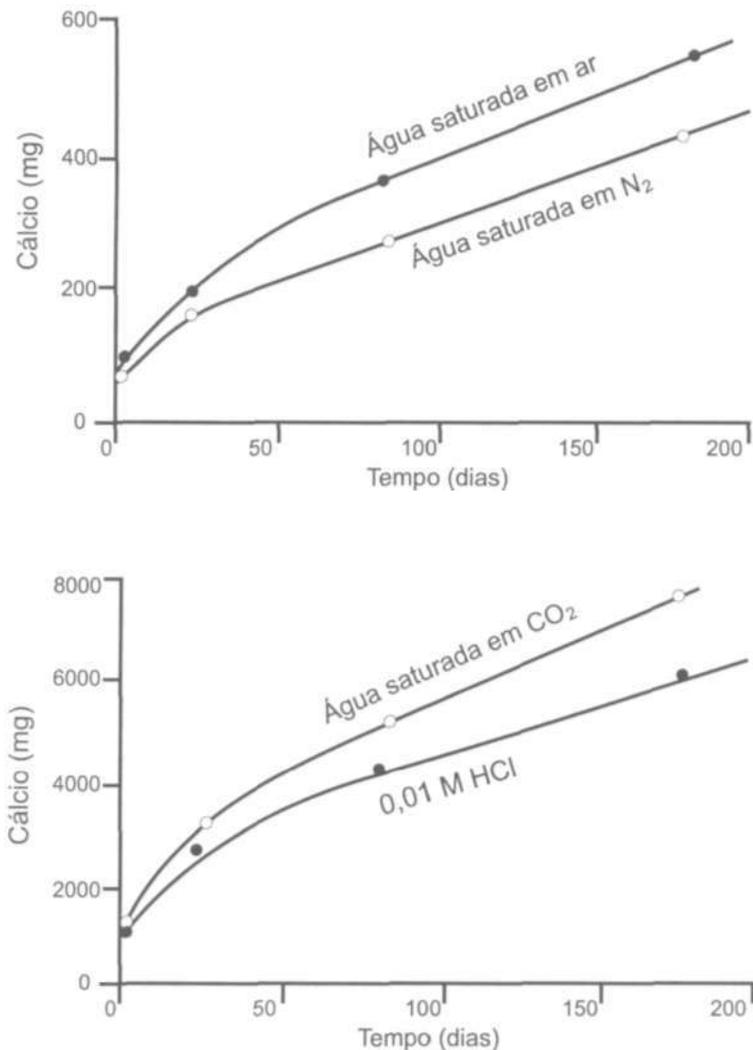


Figura 10- Relação cálcio versus tempo (valores cumulativos) para a amostra IV de calcário de Mendip Hills, Inglaterra.

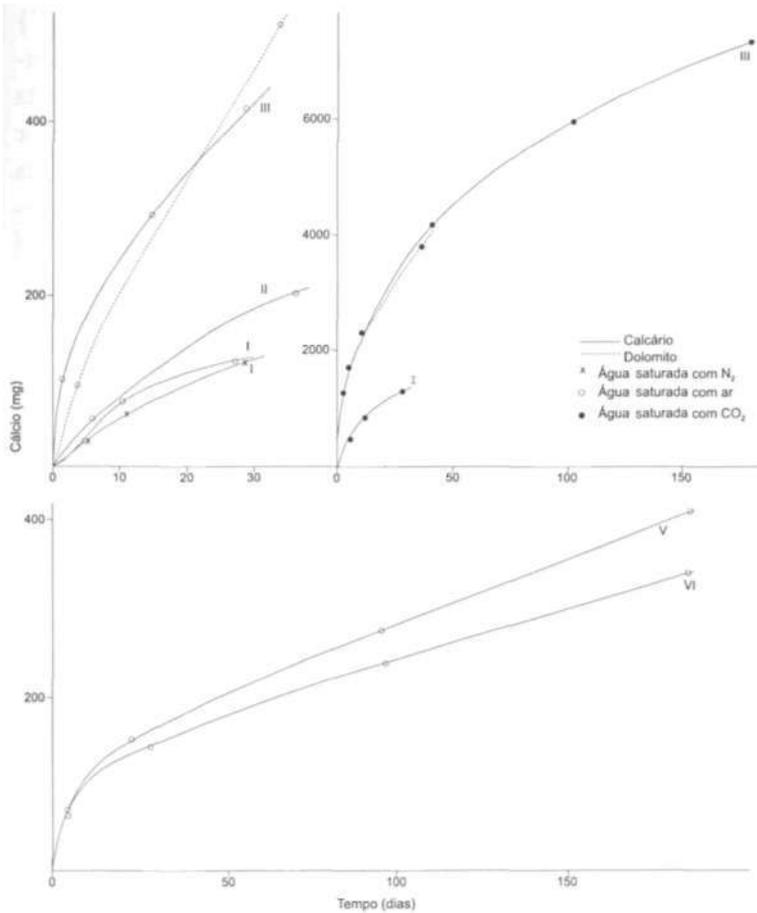


Figura 11 - Relação cálcio *versus* tempo (valores cumulativos) para as amostras de calcário e dolomito de Mendip Hills, Inglaterra.

As espécies iônicas presentes em água pura após dissolução de CaCO_3 são Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ e OH^- . Schindler (1967) e Stumm & Morgan (1970) discutiram extensivamente as relações de equilíbrio entre essas espécies em soluções isoladas da atmosfera, bem como os equilíbrios resultantes da dissolução de CO_2 . O produto de solubilidade para a calcita, $\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}$, é $10^{-8,35}$, a 25°C de temperatura e 1 atm de pressão total; para a dolo-

mita, nas mesmas condições, o produto de solubilidade $\{Mg^{2+}\} \{Ca^{2+}\} \{CO_3^{2-}\}^2$ é de $10^{-16,7}$. Esses valores correspondem a solubilidades teóricas de 6,69 e 0,40 mg/l, respectivamente, para a calcita e a dolomita em água pura a 25°C, isolada da atmosfera. Um valor experimental de 14,3 mg/l para a solubilidade de calcita na água pura foi determinado por Pobeguín (1954). Quando a pressão parcial de CO_2 aumenta do valor típico de 3×10^{-4} atm no ar para 3×10^{-3} atm no solo, a concentração de Ca^{2+} numa solução saturada de calcita a 25°C aumenta de 20 mg/l para 45 mg/l (Faure, 1991).

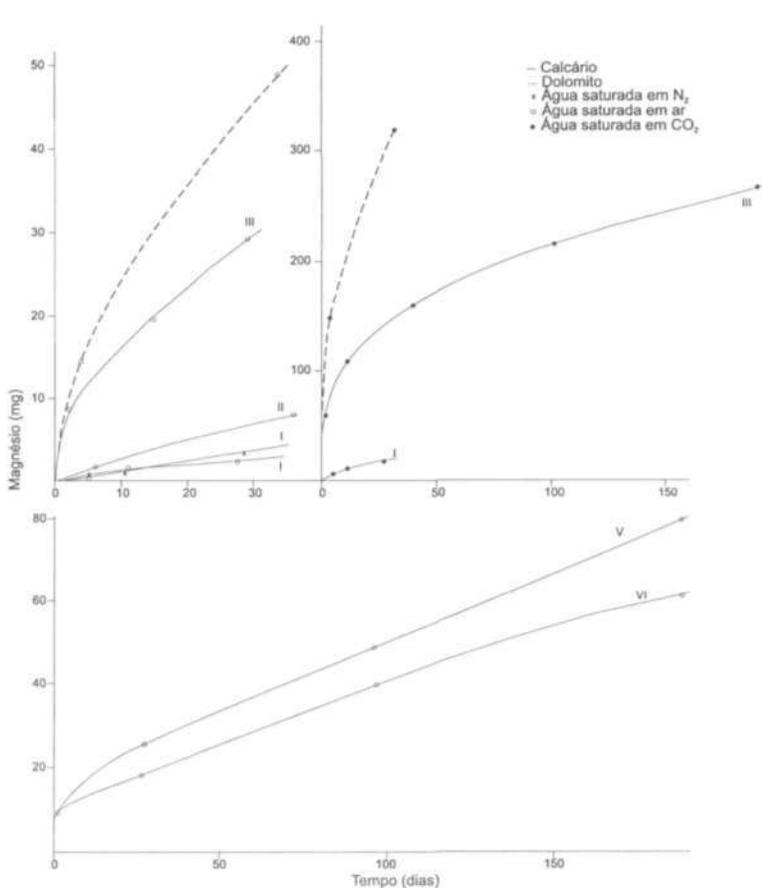


Figura 12 - Relação magnésio versus tempo (valores cumulativos) para as amostras de calcário e dolomita de Mendip Hills, Inglaterra.

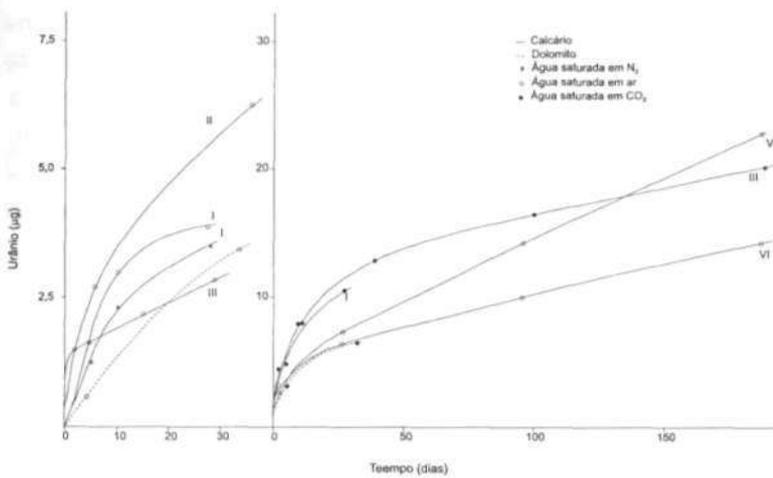


Figura 13- Relação urânio *versus* tempo (valores cumulativos) para as amostras de calcário e dolomita de Mendip Hills, Inglaterra.

Assim, nos experimentos realizados, a menor área superficial de contato entre o dolomita e a solução lixiviadora (b) em relação àquela determinada entre as amostras de calcário I e II e as soluções lixiviadoras (a) e (b), bem como o menor teor de cálcio no dolomita em relação ao verificado nas amostras de calcário I e II e, ainda, a menor solubilidade da dolomita em relação à calcita, contradizem as curvas ilustradas na Figura 11, que mostram que o teor de cálcio lixiviado das amostras de calcário I e II pelas soluções menos agressivas (a e b) foi quase cinco vezes menor que aquele obtido na lixiviação do dolomita pela solução (b). Entretanto, a contradição desaparece quando se leva em conta o experimento realizado com a solução lixiviadora (c), mais agressiva, conforme ilustra a Figura 11. Uma possível explicação para isso poderia ser que, por estarem expostas ao intemperismo durante a coleta, as amostras I e II de calcário já haviam sofrido alguma lixiviação de cálcio antes do início dos experimentos no laboratório, de maneira que, quando se promoveu uma dissolução acentuada desse elemento pelo uso de alta pressão parcial de CO_2 , tornou-se desprezível aquela quantidade removida previamente, o que não ocorreu quando se empregaram as soluções

lixiviadoras menos agressivas. Reforçando a importância do intemperismo na interpretação dos resultados dos experimentos de lixiviação com as soluções pouco agressivas, é possível notar que a amostra III de calcário, apesar de possuir menor área superficial, menor teor de cálcio e menor fração solúvel em HCl 6M que as amostras de calcário I e II, exibiu maior teor de cálcio dissolvido (Figura 11), provavelmente por tratar-se de rocha não intemperizada no início do experimento.

Quanto ao magnésio, ainda na escala de tempo de 36 dias, verificou-se também que o teor lixiviado das amostras de calcário I e II pelas soluções menos agressivas (a) e (b) foi no mínimo cinco vezes menor que aquele obtido na lixiviação de dolomito pela solução (b) (Figura 12). Contudo, diferentemente do que ocorreu com o cálcio, a lixiviação com a solução mais agressiva (c) forneceu teores muito mais elevados de magnésio no dolomito do que no calcário I (Figura 12). Embora alguma perda de magnésio pelas amostras de calcário I e II possa ter ocorrido em virtude do intemperismo, acredita-se que o principal motivo relacionado com o comportamento verificado reside no elevado teor de magnésio (11%) característico do dolomito. Reforçando essas hipóteses, observa-se na Figura 12 que o teor de magnésio lixiviado da amostra III de calcário é superior ao lixiviado das amostras I e II de calcário, pois o calcário III, além de não ser intemperizado, possui muito mais magnésio que os calcários I e II (Quadro 3).

No final dos experimentos de curta duração realizados com as soluções menos agressivas (a) e (b), observou-se que teores relativamente similares de urânio foram lixiviados das amostras I e III de calcário e de dolomito, ao passo que uma maior quantidade foi dissolvida a partir da amostra II de calcário (Figura 13). Uma vez que os teores de urânio nos calcários I e II não diferem muito, acredita-se que a maior área superficial e a maior percentagem da fração solúvel em HCl 6M do calcário II tenham contribuído para a lixiviação mais acentuada de urânio dessa amostra. Já nos experimentos conduzidos com a solução saturada em CO₂, não se verificou uma diferença muito grande entre os teores de urânio lixiviados das

amostras de calcário I e dolomita (Figura 13), apesar de a concentração de urânio do dolomita ser cinco vezes menor que a do calcário I.

Dissolução de cálcio, magnésio e urânio nos experimentos de longa duração

Nas Figuras 10 a 13, também estão representados os dados cumulativos da lixiviação de cálcio, magnésio e urânio de diferentes amostras de calcário submetidas a distintas soluções lixiviadoras, na escala de tempo de até 200 dias.

Na Figura 10, observa-se que mais cálcio foi dissolvido da amostra IV de calcário no final do experimento, quando se utilizou a solução (b), de menor pH, em vez da solução (a). Comparando-se os teores dissolvidos de cálcio e magnésio das amostras IV, V e VI de calcário quando se empregou a solução (b), observa-se que os valores diminuem consistentemente com a diminuição de área superficial de contato entre as fases líquida e sólida (Quadro 3). Porém, isto não se verifica para o urânio lixiviado das amostras IV e V de calcário, denotando que, nesse caso, o teor superior de U na fração solúvel em HCl 6M da rocha V em relação ao da rocha IV parece ser mais importante do que a área superficial, quando se promove um longo tempo de contato entre as fases líquida e sólida. Diferenças não acentuadas ocorreram na dissolução de cálcio e magnésio das amostras III e IV de calcário quando lixiviadas com água destilada saturada com CO₂, embora os valores da área superficial e porcentagem da rocha solúvel em HCl 6M dessas amostras sejam bastante distintos. Nota-se também que, embora o HCl 0,01M seja mais agressivo que a água destilada saturada com CO₂, a maior dissolução de cálcio e urânio da amostra IV de calcário ocorreu no segundo caso; contudo, para o magnésio, a maior dissolução se verificou com o HCl 0,01M, de acordo com a agressividade da solução. A Figura 13 também ilustra que a menor porcentagem da fração solúvel em HCl 6M, o menor teor de urânio nessa fração e a menor área superficial da amostra III de calcário

em relação à amostra IV indicaram o fato de que menos urânio foi dissolvido de III pela solução lixiviadora (c).

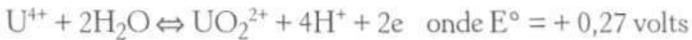
Em que pesem todas essas particularidades relacionadas com os resultados obtidos nos experimentos conduzidos, ressalta-se que as tendências observadas nas curvas de dissolução de cálcio, magnésio e urânio para as situações envolvendo curta duração foram confirmadas quando a escala de tempo se tornou ampliada. No geral, cada curva tende a ser parabólica e/ou linear. No primeiro caso, caracteriza-se uma reação de primeira ordem, na qual a taxa de dissolução diminui com o tempo, e, no segundo, descreve-se uma reação de ordem zero, na qual a taxa de lixiviação permanece constante com o tempo. Em quase todas as situações de longa duração dos experimentos, verificou-se uma alta taxa inicial de dissolução de cálcio, magnésio e urânio, a qual gradualmente sofreu uma diminuição com o tempo, de maneira que a progressão do processo de lixiviação caracterizou-se basicamente por uma mudança de uma reação de primeira ordem para uma reação de ordem zero. Nos experimentos com a amostra IV de calcário, por exemplo, o resultado tendeu a uma taxa constante de dissolução de cálcio de cerca de 1,9 mg/dia, quando se utilizaram as soluções lixivadoras menos agressivas (a) e (b), ao passo que se aproximou de uma taxa de 25 mg/dia, quando se empregaram as soluções mais agressivas (c) e (d).

Durante a evolução da lixiviação, a mudança gradual de uma reação cuja taxa diminui com o tempo para uma interação que se processa a taxa constante tornou-se esperada no experimento conduzido em laboratório, na medida em que partículas finas aderidas nos fragmentos de rocha foram inicialmente dissolvidas, propiciando que a lixiviação uniforme da superfície passasse a ser o processo dominante a partir da diminuição do número de pequenas partículas de calcita. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que no início dos experimentos existia um grande número de partículas menores que 5 μm aderentes à superfície do calcário IV recentemente exposta após fragmentação (Figura 14(a)), mesmo depois que se efetuou a lavagem inicial da amostra; uma vez realizados os experimentos de lixiviação de longa duração,

constatou-se uma redução significativa do número destas partículas (Figura 14(b)), de modo que a taxa de lixiviação da superfície tornou-se controlada por um processo de ordem zero.

Dissolução de urânio relativa à de cálcio e de magnésio

O urânio nos minerais primários formadores de rochas ocorre no estado de oxidação 4+, sendo geralmente oxidado para o estado de valência 6+ no ambiente supérgeno. Essa oxidação pode ser representada pela equação:



O íon uranila mantém-se complexado em solução por íons bicarbonato e carbonato em circunstâncias que dependem das condições de intensidade iônica e pH. Na típica pressão parcial de CO₂ nas águas subterrâneas correspondente a cerca de 10⁻² atm a 25°C para pH > 5, verifica-se que os complexos de carbonato de uranila constituem as principais espécies em solução (Langmuir, 1978).

Nas Figuras 15 a 18, estão representadas as relações entre os valores cumulativos dos teores de urânio e os de cálcio e magnésio nas várias soluções lixiviadoras de calcário e dolomito. Conforme se observa, a quantidade de urânio dissolvida correlaciona-se fortemente com as de cálcio e magnésio dissolvidas, tornando-se linearmente relacionadas naqueles processos verdadeiramente dominados por reação de ordem zero. No caso da amostra IV de calcário, as correlações lineares são equivalentes a uma razão molar U/Ca próxima a 5 x 10⁻⁶ nas soluções menos agressivas (Figura 15), a qual é cerca de 11,5 vezes maior que a razão observada de 0,46 x 10⁻⁶ para a fração da rocha solúvel em HCl 6M (Quadro 3); já para as soluções mais agressivas (Figura 15), a razão molar U/Ca varia de 1,3 a 1,6 x 10⁻⁶, valor que é mais próximo daquele encontrado para a fração da rocha solúvel em ácido, implicando uma significativa diminuição da lixiviação preferencial de urânio. Para um processo de lixiviação superficial de ordem zero, todas as espécies químicas

presentes devem ser liberadas na mesma razão em que ocorrem na matriz sólida, na medida em que tem seqüência a erosão da superfície. Os dados obtidos para a amostra IV de calcário mostram que essa situação é aproximada nas intensas lixiviações promovidas com água destilada saturada com CO_2 e com HCl 0,01M. No caso dos processos mais brandos de lixiviação conduzidos com água destilada saturada de N_2 ou equilibrada com a atmosfera, verifica-se uma significativa dissolução preferencial de urânio relativa a cálcio.

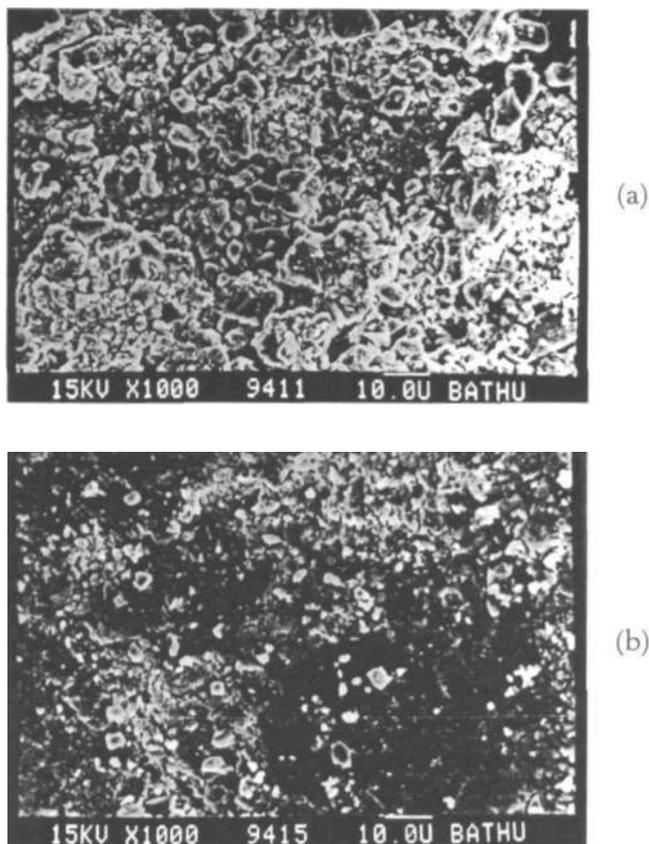


Figura 14- Imagens de superfícies da amostra IV de calcário do Carbonífero de Mendip Hills, Inglaterra, obtidas por microscópio eletrônico de varredura: (a) superfície recentemente fragmentada submetida a lavagem inicial com água destilada; (b) mesma superfície após ter sido submetida a prolongada lixiviação (nota-se que muitas partículas finas foram removidas). A escala da barra corresponde a 10 μm .

Ainda considerando os experimentos realizados com a amostra IV de calcário, nota-se que a razão molar U/Mg nas soluções menos agressivas e HCl 0.01M é cerca de 17×10^{-6} (Figura 17), mesmo a taxa de lixiviação com HCl tendo sido significativamente maior que as das outras soluções. Esse valor é próximo de $14,3 \times 10^{-6}$, correspondente à razão observada na fração da rocha solúvel em ácido (Quadro 3). Porém, uma razão U/Mg maior que essa (27×10^{-6}) foi encontrada na água destilada saturada com CO_2 , refletindo a possibilidade de complexação de urânio como espécies de carbonato de uranila.

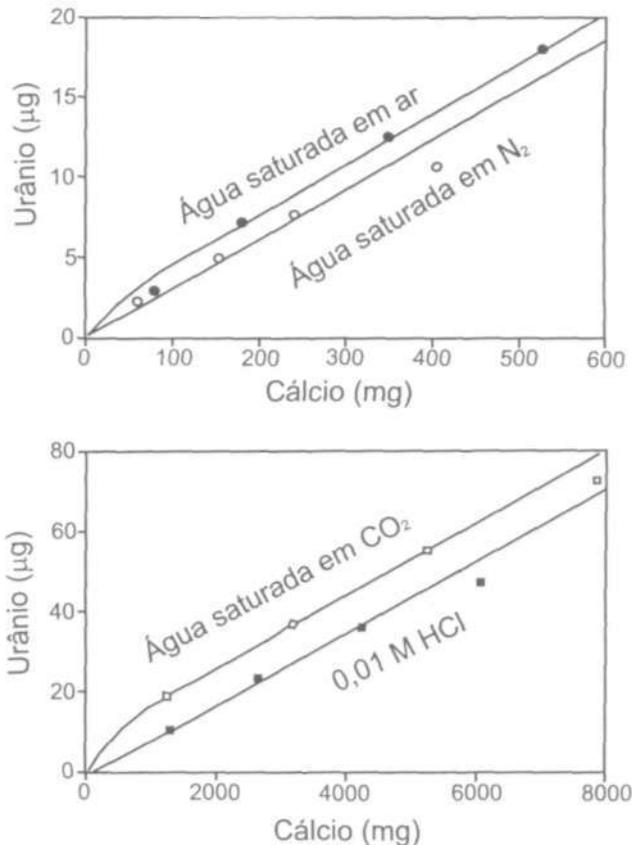


Figura 15 - Relação urânio versus cálcio (valores cumulativos) nas soluções lixiviadoras da amostra IV de calcário de Mendip Hills, Inglaterra.

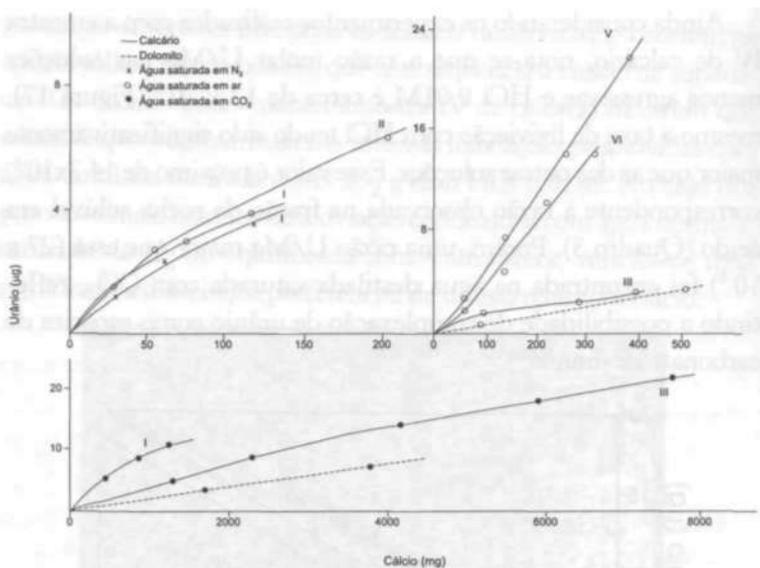


Figura 16- Relação urânio versus cálcio (valores cumulativos) nas soluções lixiviadoras das amostras de calcário e dolomito de Mendip Hills, Inglaterra.

A razão molar Mg/Ca nas soluções lixiviadoras (a) e (b) da amostra IV de calcário (Quadro 5) é também cerca de 11,5 vezes maior que a razão na fração de calcita da rocha, implicando o fato de que tanto o urânio quanto o magnésio são preferencialmente dissolvidos em relação ao cálcio. O teor de Mg^{2+} na calcita, determinado por difratometria de raios X, correspondeu a menos que 1 mol percentual. O urânio pode estar acomodado no retículo da calcita, próximo a distorções causadas na calcita magnesianas pelos menores íons Mg^{2+} , embora tanto o urânio quanto o magnésio possam ser derivados da fração micácea da rocha, não carbonática. Esta última possibilidade constitui a mais provável explicação do mecanismo pelo qual o urânio e o magnésio podem ser preferencialmente lixiviados da superfície da calcita durante um processo de ordem zero.

O Quadro 9 apresenta a definição da preferência P de dissolução de um elemento em relação a outro, bem como os valores obtidos para o urânio em relação a cálcio, urânio em relação a magnésio e magnésio em relação a cálcio, referentes à amostra IV de calcário.

Conforme se verifica, as mais altas razões de preferência de urânio e magnésio em relação a cálcio foram calculadas para a lixiviação com água destilada saturada com N_2 ou equilibrada com a atmosfera; a dissolução preferencial de urânio e magnésio em relação a cálcio diminui bastante quando se consideram as soluções lixivadoras mais agressivas (c) e (d) (Quadro 5). Contudo, a preferência de urânio relativa a cálcio é geralmente similar à preferência de magnésio relativa a cálcio, sugerindo uma acentuada correlação entre a dissolução de urânio e de magnésio, especialmente para as soluções lixivadoras mais brandas.

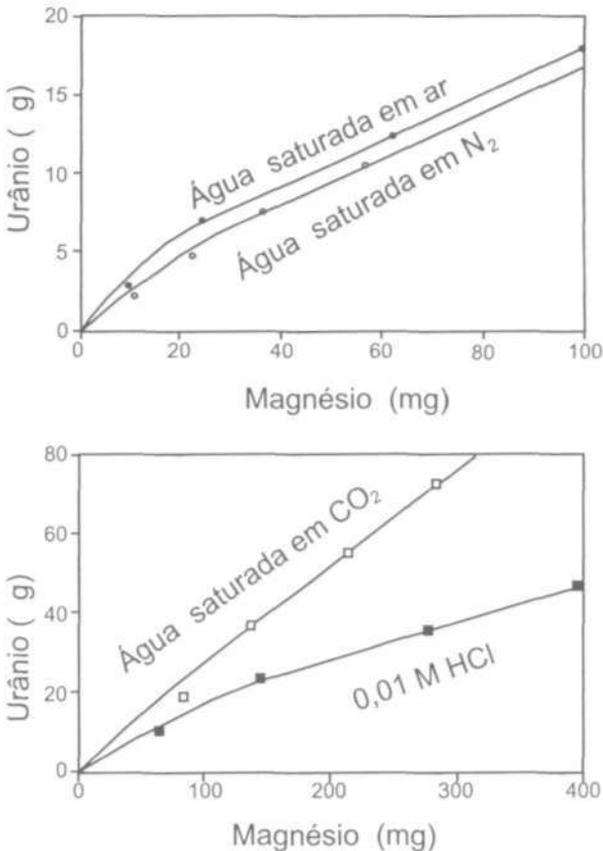


Figura 17 - Relação urânio versus magnésio (valores cumulativos) nas soluções lixivadoras da amostra IV de calcário de Mendip Hills, Inglaterra.

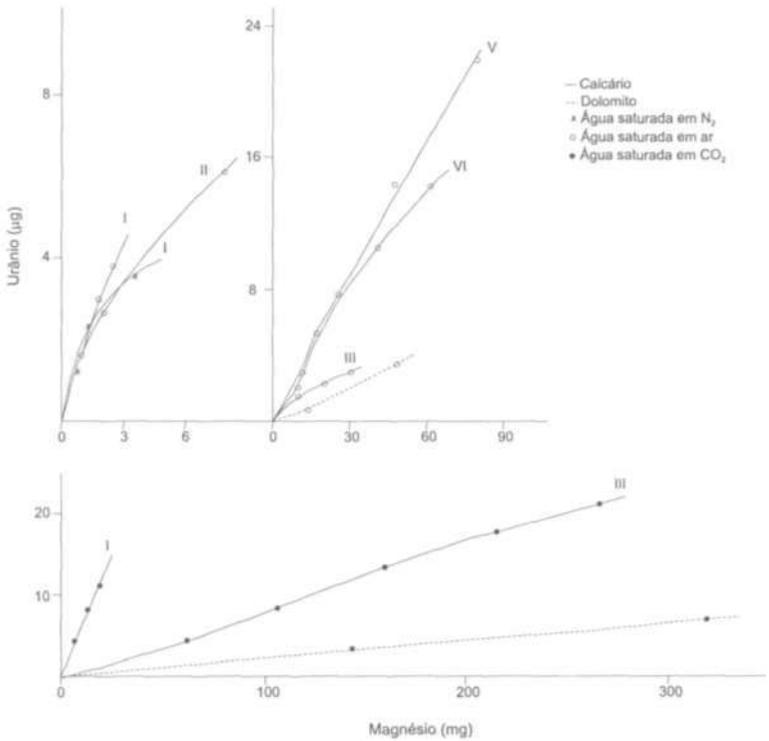


Figura 18- Relação urânio versus magnésio (valores cumulativos) nas soluções lixiviadoras das amostras de calcário e dolomito de Mendip Hills, Inglaterra.

Comportamento da razão isotópica

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em relação à dissolução de cálcio

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio dissolvido nas soluções lixiviadoras da amostra IV de calcário aumenta na medida em que progride o processo de dissolução, conforme ilustra a Figura 19. Nessa figura, para cada solução lixiviadora estão representados os resultados de quatro sucessivas reações de dissolução, juntamente com os valores calculados para a quantidade cumulativa de Ca^{2+} dissolvido e correspondente espessura da camada lixiviada.

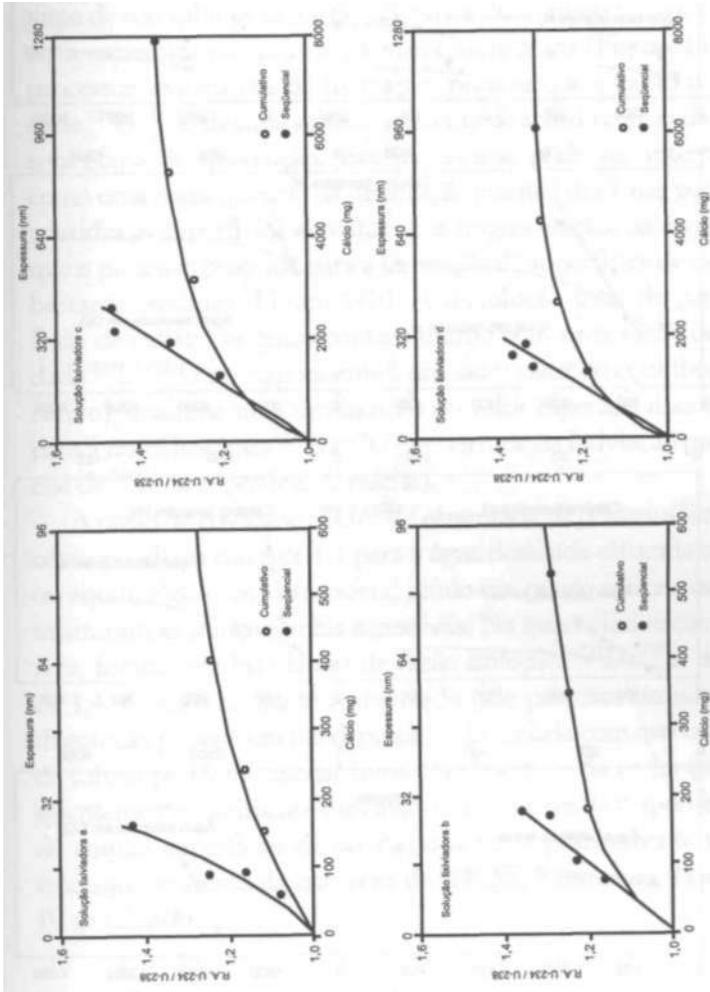


Figura 19 – Relação entre a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o teor de cálcio (espessura da camada lixiviada) nas soluções lixivadoras da amostra IV de calcário de Mendip Hills, Inglaterra.

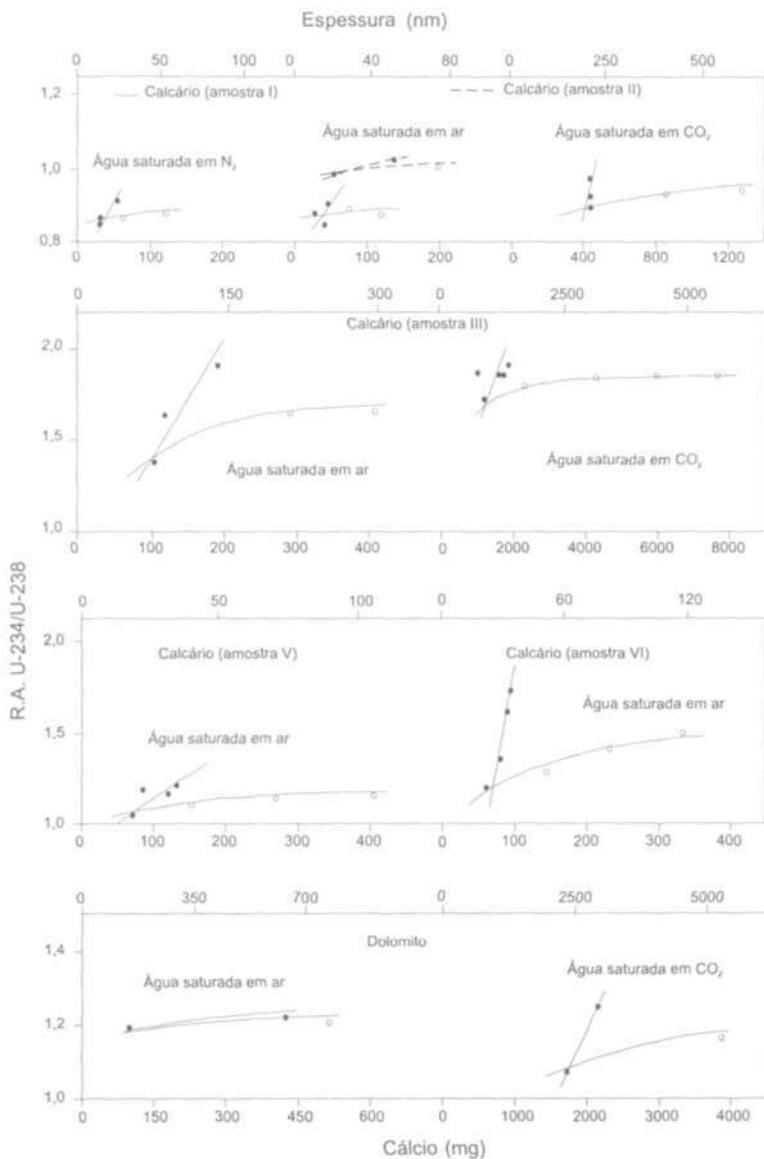


Figura 20 - Relação entre a razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e o cálcio (valores cumulativos nos círculos vazios) nas diferentes soluções lixiviadoras das amostras de calcário e dolomito de Mendip Hills, Inglaterra.

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o urânio numa rocha matriz mais antiga que 1,25 milhão de anos corresponde ao valor do equilíbrio radioativo, isto é, a unidade. Conforme se verifica, a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no processo cumulativo de lixiviação se aproxima de um valor de cerca de 1,3, na medida em que o teor de Ca^{2+} ou a espessura da camada lixiviada aumentam (Figura 19). Nos processos seqüenciais de lixiviação, nota-se que a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de cada solução aumenta de acordo com cada sucessiva etapa de dissolução. Esse acréscimo pode ser interpretado como uma conseqüência da dissolução gradual das finas partículas aderidas às superfícies expostas após fragmentação, na medida em que o processo progride para a lixiviação de superfícies de calcita já bastante erodidas (Figura 14b). A dissolução total de partículas finas de calcita, as quais contêm urânio com uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondente à unidade (valor do equilíbrio radioativo), ocasiona uma diminuição no valor esperado maior que 1 para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (em virtude da lixiviação preferencial de ^{234}U da superfície de calcita).

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ observada na primeira lixiviação correspondeu a cerca de 1,1 para a água destilada saturada com N_2 ou equilibrada com a atmosfera, sendo um pouco maior quando se utilizaram as soluções mais agressivas. Na quarta lixiviação sucessiva, foram gerados valores de razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de cerca de 1,4. O valor limitante aproximado pelo processo cumulativo de dissolução provavelmente depende da facilidade com que os cristais de calcita podem se tornar livres da superfície da rocha (e subsequentemente totalmente dissolvidos) e também da disponibilidade de amplas superfícies de calcita; esse valor praticamente se mostrou independente da natureza da solução lixiviadora da amostra IV de calcário.

Variação da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ com a rocha matriz

Embora as razões cumulativas de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas soluções lixiviadoras da amostra IV de calcário tendam a um valor de

cerca de 1,3 na escala de tempo dos experimentos realizados, valores distintos compreendidos entre 0,85 e 1,85 foram determinados nos ensaios conduzidos com as demais amostras, conforme ilustra a Figura 20. Para as amostras V e VI, aproximaram-se, respectivamente, de razões isotópicas de cerca de 1,15 e 1,45 no final dos experimentos, as quais, ao serem comparadas com as da amostra IV de calcário, denotaram não se relacionar com a área superficial de contato entre as fases líquida e sólida ou com a espessura da camada lixiviada pela água destilada equilibrada com a atmosfera, que praticamente foi a mesma para as três amostras (variou entre 84 e 118 nm). Esses dados também sugerem que características distintas das superfícies lixiviadas contribuem para a obtenção de diferentes razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Quando se considera a escala de tempo de curta duração dos experimentos com o dolomita e o calcário II, verifica-se que as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ situam-se no intervalo daquelas obtidas para as amostras IV, V e VI de calcário. Razões isotópicas não usuais, menores que 1, foram obtidas nas soluções que lixiviaram o calcário I, o qual havia sido submetido ao intemperismo antes do início dos experimentos no laboratório. Uma interpretação plausível para esses valores é que as finas partículas de calcita aderidas nas superfícies expostas após fragmentação não possuíam urânio com uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondente à do equilíbrio, porém menor que a unidade, pois, em decorrência do intemperismo, o ^{234}U já teria sofrido lixiviação preferencial em relação ao ^{238}U ; no laboratório, a dissolução total das partículas de calcita empobrecidas em ^{234}U teria resultado nos valores menores que a unidade obtidos nas três soluções lixivadoras para as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Figura 20).

Os maiores valores encontrados para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correspondem aos das soluções que lixiviaram a amostra III de calcário (Figura 20), a qual possui uma proporção significativa de material insolúvel em HCl 6M (11%), consistindo de areia fina e silte compostos predominantemente de quartzo, uma pequena porcentagem de feldspatos e minerais pesados, e, também, de argila

dominada por mica, com menores quantidades de caolinita e vermiculita. Conforme já sugerido, esse material poderia ter dificultado ainda mais a liberação das finas partículas de calcita contendo urânio com razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unitária, cuja dissolução implicaria diminuição do valor maior que 1 esperado para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; nas demais amostras, as dificuldades poderiam ter sido menores, propiciando a geração de menores razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na fase líquida.

Razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas de Mendip Hills

Os resultados das análises de amostras de águas subterrâneas coletadas na área cárstica de Mendip Hills, Inglaterra, (Figura 2) estão representados no Quadro 18, em que as técnicas descritas no Apêndice foram utilizadas para a determinação no campo de temperatura, pH, Eh e teor de oxigênio dissolvido. A mensuração da condutividade também foi efetuada no campo por intermédio de equipamento portátil, enquanto os demais parâmetros foram avaliados por técnicas convencionais, por exemplo, espectrofotometria de absorção atômica (Na, K, Ca e Mg), titulometria (HCO_3) e secagem + pesagem (resíduo seco a 105°C). O teor de urânio dissolvido e a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ foram determinados por espectrometria alfa, conforme descrito no Apêndice.

Todas as águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills são sistemas de baixa temperatura, onde o valor típico medido no verão é de 10°C . Os dados de pH e Eh obtidos no campo para algumas amostras indicaram que as águas são redutoras em caráter, da mesma forma que as soluções lixiviadoras empregadas nos experimentos conduzidos em laboratório. A boa aeração obtida para a amostra coletada em Wookey Hole pode ser atribuída ao fato de que uma grande proporção do volume desse sistema de cavernas está preenchida com ar. O resíduo seco a 105°C variou de 300 a 597 mg/l, concordando com dados prévios de Green & Welch (1965); as medidas de condutividade correlacionaram-se bem com

esse parâmetro, desde que o menor valor de resíduo seco correspondeu ao menor valor de condutividade. Cálculos envolvendo o balanço de carga para os resultados das análises químicas dessas águas indicaram um máximo de apenas 26% como a contribuição dos outros ânions não analisados; assim, certamente essas águas são bicarbonatadas cálcicas. Portanto, apesar de a maioria das nascentes na área cárstica de Mendip Hills surgirem em rochas do Triásico ou mesmo mais jovens, as exposições relativamente limitadas dessas rochas e a composição química das águas mostram que elas são derivadas do calcário do Carbonífera.

Valores maiores que a unidade foram encontrados para as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills (Quadro 18). Uma proporção significativa do total de urânio na rocha matriz não é solúvel em HCl 6M (Quadro 3); juntamente com a correlação entre a dissolução de U e Mg, isto sugere que os minerais ferromagnesianos (que dominam os resíduos insolúveis) podem estar constituindo a principal fonte de U e Mg.

A lixiviação da fase dominante, calcita, liberaria gradualmente partículas discretas de minerais micáceos, as quais estariam sujeitas à dissolução por um processo de primeira ordem pela solução presente; a lixiviação preferencial de ^{234}U deixaria os particulados micáceos empobrecidos em ^{234}U . Contudo, durante a lixiviação de calcário pela água subterrânea, poderiam ocorrer o transporte e a eventual sedimentação das pequenas partículas, em razão de sua alta densidade em relação à da água (a biotita e a clorita possuem densidades entre 2,6 e 3,3 g/cm³). Porém, mesmo que os filossilicatos não fossem removidos do contato com a água subterrânea, ocorreria neles a lixiviação preferencial de ^{234}U , pois toda a produção desse nuclídeo se deveu ao decaimento do ^{238}U , desde a formação diagenética dos minerais. A subsequente lixiviação da superfície de calcário liberaria uma quantidade adicional de minerais micáceos, com uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unitária, cuja dissolução seria capaz de manter uma enriquecida razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na água subterrânea. Esse mecanismo em dois estágios, lixiviação seguida por dissolução de U e Mg dos minerais ferromagne-

sianos liberados, pode explicar como é possível manter uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ enriquecida em solução quando a água subterrânea interage com a rocha matriz, na qual o ^{238}U e o ^{234}U estão em equilíbrio radioativo.

As razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontradas nas águas subterrâneas de Mendip Hills variaram de 1,02 a 2,05 (Quadro 18). O monitoramento temporal de uma fonte (Quadro 18(a)) mostra que a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é sempre constante, não exibindo variação sazonal. As razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinadas nas demais localidades possivelmente dependem da quantidade de resíduo insolúvel presente localmente no calcário ou da quantidade de sedimentos depositados ao longo da trajetória de fluxo da água subterrânea. O valor médio da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o urânio dissolvido nas águas subterrâneas de Mendip Hills é de $1,52 \pm 0,28$, o qual praticamente corresponde ao valor médio de 1,46 obtido no final dos experimentos de lixiviação de calcário e dolomito conduzidos em laboratório (esse valor médio foi estimado sem levar em conta os resultados obtidos com a amostra I de calcário).

As águas subterrâneas de Mendip Hills possuem curtos tempos de residência, conforme evidenciam os altos teores de ^3H (30-52 Unidades de Trítio, segundo Burgess et al., 1980) e os testes de tempo de trânsito realizados com traçadores artificiais (vários dias, segundo Atkinson, 1977). Esses resultados, conjuntamente com aqueles obtidos nos experimentos de lixiviação conduzidos em laboratório durante o desenvolvimento do presente trabalho, permitem afirmar que o processo de recuo alfa não pode contribuir para a geração de razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ enriquecidas na água subterrânea, pois este processo atua quando os tempos de residência são longos, de centenas a milhares de anos. Além disso, o processo de recuo alfa também requer grandes concentrações de urânio na interface água-rocha, porém não existem evidências de acumulações significativas de urânio no calcário, nem de que esteja ocorrendo deposição de urânio num contexto redox, a qual poderia propiciar um acréscimo na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio dissolvido, numa escala de tempo de curta duração (de alguns anos a algumas dezenas de anos).

Portanto, as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maiores que a unidade nas águas subterrâneas estudadas são explicadas por um processo químico de lixiviação de estado estacionário, o qual pode manter a constância observada através do tempo na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Essa constância não pode provir da lixiviação superficial contínua de uma rocha matriz com composição uniforme, pois tal situação faria a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aproximar-se da unidade numa situação de lixiviação intensa, bem como causaria um empobrecimento de ^{234}U na superfície em virtude da lixiviação preferencial de ^{234}U , de maneira que seria impossível manter ao longo do tempo uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ enriquecida.

Quadro 18 - Parâmetros físicos e químicos das águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills, na Inglaterra

(a) Monitoramento do teor de urânio e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas de Gurney Slade (Burgess et al., 1980)

Data de coleta	U dissolvido ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
3/8/1977	$0,41 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,11$
29/11/1977	$0,39 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,08$
13/1/1978	$0,42 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,05$
29/3/1978	$0,50 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,10$
19/5/1978	$0,43 \pm 0,03$	$1,36 \pm 0,11$
17/7/1978	$0,53 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,11$
12/9/1978	$0,36 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,14$
Média	$0,43 \pm 0,06$	$1,36 \pm 0,03$

continuação
(b) Outras águas subterrâneas

Nº localidade	T, °C	pH	Eh, mV	Conduct. µS/cm a 25°C	O ₂ dissolvido	mg l ⁻¹						RS**	U dissolvido µg/l	Razão de atividade ²³⁸ U/ ²³⁵ U
						Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻				
1 Langford	10,2	7,0	+48,0	457	-	7,1	7,1	43	7,0	234	300	0,38 ± 0,01	1,63 ± 0,06	
2 Rickford	10,5	6,9	+48,0	538	-	6,4	2,3	64	6,0	281	360	0,44 ± 0,01	1,80 ± 0,07	
3 Chewton Mendip	9,9	6,9	+48,0	650	-	7,8	1,3	106	3,0	356	425	0,09 ± 0,02	1,02 ± 0,04	
4 Gurney Slade**	-	-	-	-	-	10,6	2,1	114	8,7	338	539	0,43 ± 0,06	1,36 ± 0,03	
5 Winsford**	-	6,8	-	-	-	9,2	2,7	133	7,3	351	597	0,56 ± 0,03	1,35 ± 0,10	
6 Mells**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61 ± 0,04	1,48 ± 0,10	
7 Shepton Mallet**	-	-	-	-	-	8,4	2,5	96	19,4	368	543	1,31 ± 0,03	1,53 ± 0,13	
8 St. Andrew's Well	-	-	-	562	-	-	-	63	9,0	268	380	0,55 ± 0,02	1,44 ± 0,06	
9 Wookey Hole	10,5	6,7	+47,8	522	10,2	6,3	2,0	98	7,2	290	320	0,29 ± 0,01	2,05 ± 0,08	
											Média	0,52 ± 0,32	1,52 ± 0,28	

**RS = Resíduo seco a 105°C; ** dados de Burgess et al. (1980).

4

DISSOLUÇÃO DE URÂNIO EM GRANITOS E SOLOS E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ^{222}Rn PARA AS ÁGUAS

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ difere de acordo com o tipo de matriz sólida com a qual a fase líquida interage, sobretudo quando se trata de rochas ou solos. Os processos relacionados com a mobilização dos isótopos ^{234}U e ^{238}U em decorrência da interação da água com o granito Carnmenellis da Cornuália e com solos da área de Mendip Hills na Inglaterra são discutidos neste capítulo. Também são apresentados modelos teóricos de previsão da atividade de ^{222}Rn na fase líquida a partir de uma rocha matriz produtora desse gás, os quais foram utilizados na avaliação da radioatividade nas águas subterrâneas do aquífero cárstico em Mendip Hills, Inglaterra.

Curvas de dissolução do urânio e outros elementos do granito Carnmenellis

As curvas de dissolução em função do tempo para os elementos lixiviados do granito Carnmenellis por água destilada equilibrada com a atmosfera são ilustradas nas Figuras 21 e 22, onde, além dos dados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho nos experimentos de longa duração, estão representados aqueles adquiridos por Andrews et al. (1987) nos ensaios realizados em menor escala de tempo. Conforme se observa, as curvas apresentam o mesmo

aspecto que várias das ilustradas no Capítulo 3, consistindo, em geral, de uma porção parabólica e outra linear, mesmo quando se referem a elementos distintos como silício, sódio e potássio. Apesar de essas rochas matrizes serem mineralogicamente bastante diferentes em relação às anteriores, novamente parece que o processo de dissolução é caracterizado por reações de primeira ordem e de ordem zero.

No que concerne a reações de primeira ordem, Faure (1991) avaliou matematicamente a taxa de mudança de concentração numa reação química, determinando, por exemplo, expressão representativa do acréscimo numa solução de qualquer produto de reação. A equação gerada mostrou-se similar à do crescimento de um nuclídeo filho estável radiogênico, onde, em vez de aparecer a constante de decaimento X no termo exponencial, apresentou a constante específica de taxa de reação, K , cuja unidade é s^{-1} quando o tempo de reação é dado em s e a concentração da solução é expressa em mol/l . Dessa forma, esta modelagem tende a ser adequada para representar as porções das curvas obtidas nas Figuras 21 e 22, caracterizadas por diminuição da taxa de reação com o tempo (reação de primeira ordem), evidentemente desde que diferentes valores da constante K sejam atribuídos a cada situação específica definida pelo elemento que está sendo lixiviado e pelo tempo de lixiviação utilizado no experimento.

Outros pesquisadores também obtiveram curvas de dissolução de aspecto similar ao encontrado neste trabalho. Por exemplo, Wollast (1967) realizou experimentos na temperatura ambiente com amostras pulverizadas de ortoclásio contendo 5% de quartzo como impureza, tendo apresentado várias curvas de dissolução de sílica em soluções de pH entre 4 e 10, compostas de ftalato ácido de potássio 0,1M, hidróxido de sódio 0,1M e ácido bórico 0,1M; as curvas indicaram que as reações são também de primeira ordem (a taxa de lixiviação diminui com o tempo) e de ordem zero (a taxa de lixiviação permanece constante com o tempo). Da mesma forma, Luce et al. (1972) avaliaram a dissolução na temperatura ambiente dos silicatos magnesianos serpentina, forsterita e enstatita, utili-

zando amostras pulverizadas entre 100 e 200 mesh e soluções lixivadoras consistindo de água destilada com baixa condutividade ($4 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$), cujo pH foi ajustado na faixa de 1,6 a 9,6 com HNO_3 ou KOH . Curvas de dissolução de primeira ordem e de ordem zero foram obtidas por Luce et al. (1972) para o silício e o magnésio, e muitos resultados foram representados em diagramas nos quais a ordenada corresponde a 10^8 moles extraídos por cm^2 e a abscissa corresponde à raiz quadrada do tempo de lixiviação, parâmetro que modificou o aspecto visual das curvas relativamente àquele apresentado neste trabalho. Eyal & Olander (1990) conduziram experimentos de lixiviação de amostras pulverizadas de monazita (diâmetro médio das partículas correspondente a cerca de $1 \mu\text{m}$) empregando NaHCO_3 0,1M e Na_2CO_3 0,1M na temperatura ambiente (pH=9,5) como soluções lixivadoras dos isótopos naturais de urânio e tório (^{234}U , ^{238}U , ^{228}Th ^{232}Th), uma vez que os complexos estáveis de carbonato acelerariam a dissolução desses radioelementos; com exceção do ^{232}Th , os dados obtidos mostraram que as taxas de lixiviação decrescem com o tempo (reação de primeira ordem), ao passo que para o ^{232}Th tenderam à linearidade (reação de ordem zero), apesar de terem sido representados em diagramas nos quais a ordenada correspondeu à fração cumulativa lixiviada.

As curvas de dissolução ilustradas na Figura 21 para os experimentos de longa duração mostram que o sódio é lixiviado mais rapidamente que os demais elementos; porém, à medida que aumenta o tempo de contato entre a água destilada equilibrada com a atmosfera e a rocha matriz, observa-se que a quantidade de cálcio dissolvida torna-se maior que a de sódio. Para o urânio, as curvas de dissolução ilustradas na Figura 22 mostram nitidamente que as reações se processam em duas etapas, sendo de primeira ordem e ordem zero. As áreas superficiais de contato, similares entre a fase líquida e as amostras I e II de granito, não justificam a quantidade significativamente maior de sódio, cálcio e urânio dissolvida da amostra II; por ser o granito uma rocha matriz mineralogicamente bastante complexa, as superfícies irregulares dos fragmentos de rocha expostos à água diferiram muito da amostra I para a II, de

maneira que isso certamente interferiu na acessibilidade desses elementos à solução lixiviadora nos experimentos realizados. Infelizmente, a falta de dados para o silício nos ensaios de longa duração não permite avaliar melhor o seu comportamento, contudo os poucos resultados disponíveis para as amostras III e IV de granito sugerem que a sua dissolução é comparável à do sódio e de cálcio.

Um aspecto interessante refere-se ao fato de o teor de potássio nos granitos estudados ser bastante superior em relação ao de sódio e cálcio (Quadro 3), porém a Figura 21 mostra que a dissolução de potássio é menos acentuada que a destes cátions, excedendo apenas a do magnésio, cujo teor na rocha é menor que o de Na, K e Ca. Estes resultados condizem com algumas das observações de Goldich (1938) sobre a suscetibilidade de minerais ao intemperismo, determinada a partir das abundâncias de minerais primários em saprólitos derivados de gnaiss granítico do sul de Minnesota, Estados Unidos. Segundo o autor, a suscetibilidade ao intemperismo dos silicatos formadores de rochas relaciona-se com a série de reações de Bowen envolvendo a temperatura de cristalização dos silicatos, ou seja, num magma, os minerais que primeiro se cristalizam a altas temperaturas são mais suscetíveis ao intemperismo do que aqueles que se cristalizam a menores temperaturas, no final da seqüência de cristalização. Assim, de acordo com o proposto por Goldich (1938), a olivina e o plagioclásio cálcico são os minerais mais suscetíveis ao intemperismo, seguidos de piroxênio, hornblenda, biotita e plagioclásio sódico; o feldspato potássico é mais resistente ao intemperismo que os minerais precedentes na seqüência de cristalização, apenas alterando-se mais facilmente que a muscovita e o quartzo. O que serviu de base para a proposição de Goldich (1938) foram as observações de que os processos intempéricos provocam rápidas perdas dos óxidos de Na e Ca, ao passo que as concentrações dos óxidos de K e Mg declinam mais lentamente com o tempo e são compatíveis com os dados obtidos nas soluções que lixiviaram as amostras I e II de granito (Figura 21).

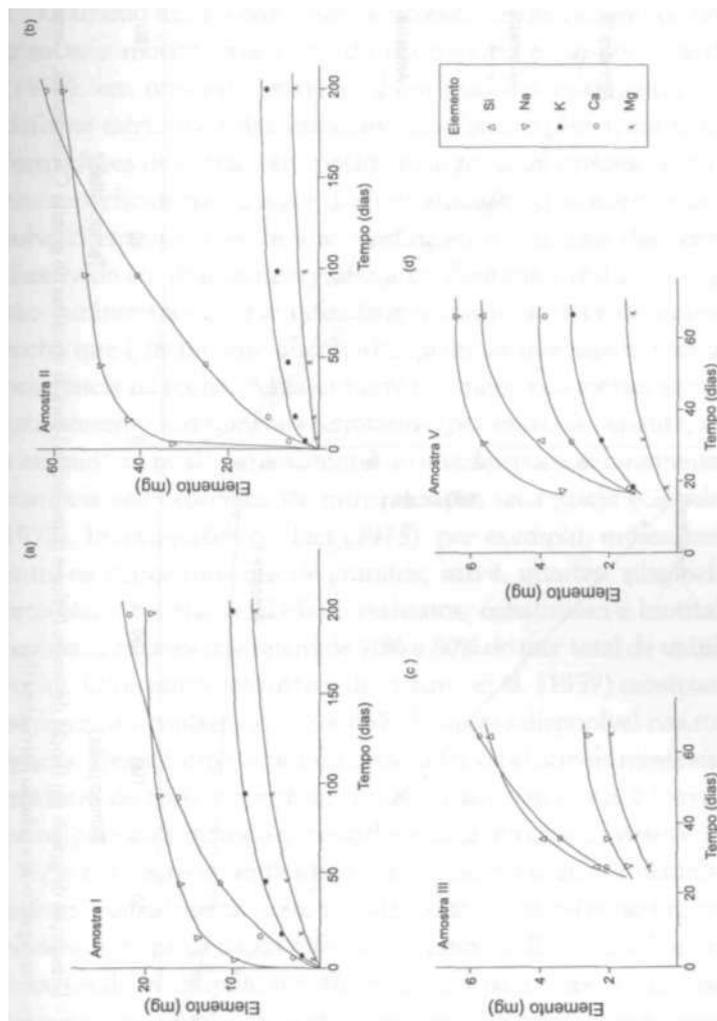


Figura 21 – Dissolução de silício, sódio, potássio, cálcio e magnésio em função do tempo (valores cumulativos) para as amostras do granito Carmenellis, Cornúlia, Inglaterra, empregando-se a solução lixiviadora (b).

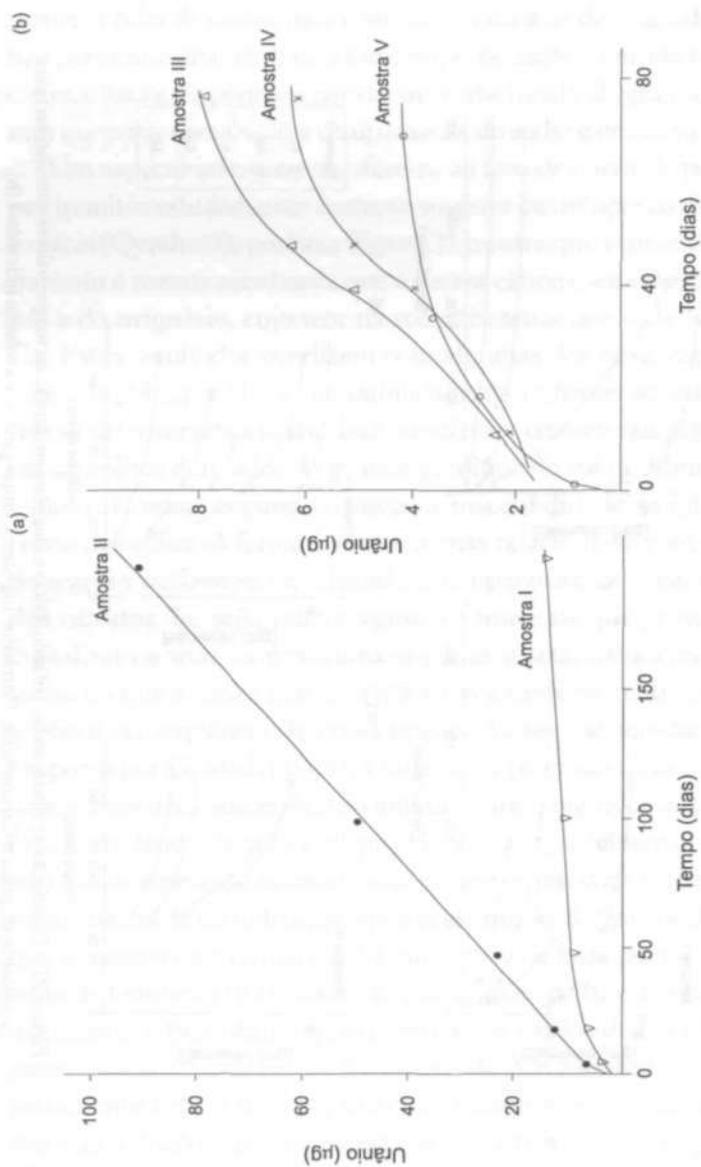


Figura 22 – Dissolução de urânio em função do tempo (valores cumulativos) para as amostras do granito Carnmenellis, Cornúlia, Inglaterra, empregando-se a solução lixivadora (b).

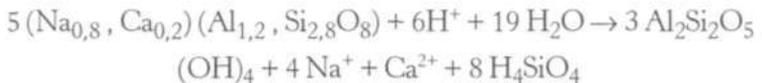
Dissolução do urânio em relação aos outros elementos no granito Carnmenellis

O urânio nas rochas ígneas apresenta-se distribuído de acordo com seis modos principais de ocorrência, segundo Neuerburg (1956): em minerais uraníferos, em posições cristalográficas ou defeitos estruturais dos minerais acessórios e principais minerais formadores de rochas, em posições de troca de cátions, adsorvido nas superfícies cristalinas e descontinuidades cristalográficas, dissolvido em inclusões fluidas contidas nos minerais das rochas e dissolvido em fluidos intergranulares. Esse autor utilizou a expressão "urânio móvel" para designar a fração do teor de urânio na rocha que é facilmente dissolvida, qualquer que seja seu modo de ocorrência na rocha. A maior parte do urânio nas rochas graníticas está presente nos minerais refratários (por exemplo, apatita, zircão e esfênio), os quais são resistentes ao intemperismo e raramente disponíveis aos processos de mineralização secundária (Gabelman, 1977). Investigações de Tiet (1975), por exemplo, indicaram que entre os vários minerais de granitos, isto é, quartzo, plagioclásio, ortoclásio, biotita, anfibólio e resistatos, constituem a biotita e os resistatos aqueles que retêm de 70% a 80% do teor total de urânio da rocha. Uma outra estimativa de Adams et al. (1959) mostrou que os resistatos contêm de 60% a 85% do urânio disponível nas rochas ígneas. Dessa forma, o urânio presente nos principais minerais formadores de rochas constitui o que é mais suscetível à lixiviação, principalmente quando a rocha desagrega durante o intemperismo.

As curvas representando a dissolução do urânio e demais elementos considerados neste trabalho estão ilustradas na Figura 23, onde se nota pelos dados referentes à amostra II que o urânio continuou sendo mobilizado significativamente para a fase líquida mesmo quando a lixiviação de sódio, potássio e magnésio praticamente deixou de ocorrer no final do experimento. Uma confirmação disso está no parâmetro representando a preferência de dissolução de urânio em relação a esses elementos, o qual correspondeu a 0,3, 5,5 e 1,2, respectivamente, para sódio, potássio e magnésio no início dos

experimentos, aumentando, então, para 2,3, 25,7 e 2,7 no seu final; no caso do sódio, a dissolução diminuiu a tal ponto que permitiu ao urânio tornar-se preferencialmente lixiviado. Para a amostra I, tendência similar ocorreu apenas com o sódio, cuja razão de preferência U/Na variou de 0,5 no início do experimento para 1,2 ao seu final; o urânio manteve-se sempre preferencialmente dissolvido em relação ao potássio (razão de preferência U/K aproximadamente constante correspondente a 4,5), porém, contrariamente ao que ocorreu com a amostra I, o magnésio manteve-se preferencialmente dissolvido em relação ao urânio (razão de preferência U/Mg constante, correspondente a 0,3). O cálcio, por sua vez, sempre se manteve preferencialmente lixiviado em relação ao urânio, conforme indica a razão de preferência U/Ca correspondente a cerca de 0,4 para as amostras I e II, tanto no início quanto ao final dos experimentos. Os dados para silício dissolvido das amostras III e V (Figura 23) indicam que, apesar do alto teor desse elemento na rocha matriz (Quadro 3), não ocorreu sua dissolução preferencialmente à do urânio (a razão de preferência U/Si corresponde a 24 para a amostra III e 14 para a amostra V).

A composição modal para os principais minerais das amostras de granito utilizadas nos experimentos de lixiviação corresponde a quartzo (31%-36%), feldspato potássico (28%-33%), plagioclásio (24%), biotita (3%-6%) e muscovita (5%-7%) (Edmunds et al., 1984). Os íons Na^+ e Ca^{2+} nas soluções em contato com este granito derivam principalmente dos feldspatos, a partir de reação de hidrólise do oligoclásio, a qual pode ser escrita como:



As reações ocorrendo com biotita possivelmente constituem a principal fonte para o potássio dissolvido, ao passo que a menor proporção de magnésio dissolvido em relação ao cálcio deve-se ao fato de que o Mg^{2+} permanece retido nos silicatos durante a alteração, concomitantemente com a liberação de Na^+ e Ca^{2+} , conforme

constatado por Goldich (1938). Embora uraninita secundária tenha sido identificada em South Crofty e pechblenda formada a baixa temperatura tenha sido encontrada em veios na auréola do granito Carnmenellis (Edmunds et al., 1984), esses minerais uraníferos não foram identificados nas rochas utilizadas nos experimentos laboratoriais, de maneira que os demais modos de ocorrência de urânio apontados por Neuerburg (1956) poderiam justificar a sua presença nas amostras empregadas.

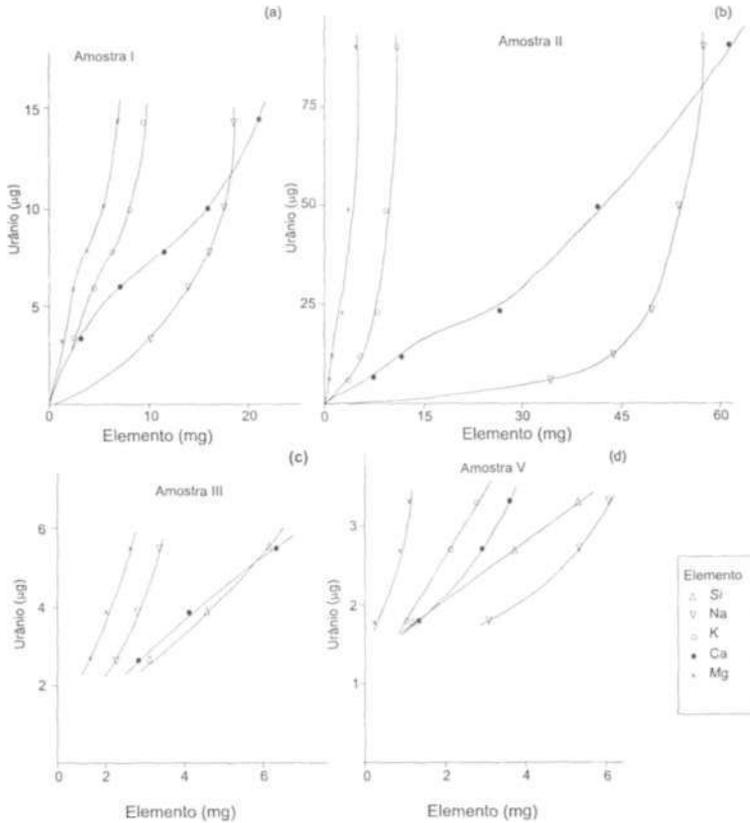


Figura 23 - Relação entre o urânio e os principais elementos dissolvidos (valores cumulativos) das amostras do granito Carnmenellis, Cornuália, Inglaterra, empregando-se a solução lixiviadora (b).

Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas em contato com o granito Carnmenellis

Na Figura 24 estão representadas as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinadas na lixiviação das amostras do granito Carnmenellis com água destilada equilibrada com a atmosfera, tanto nos experimentos de longa duração conduzidos neste trabalho quanto naqueles de curta duração realizados por Andrews et al. (1987). Para as amostras II e V de granito, as razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ tenderam a se manter constantes durante a escala de tempo dos experimentos, apresentando as curvas o mesmo aspecto daquelas obtidas a partir dos ensaios realizados com as amostras de calcário, em que os valores maiores que a unidade caracterizam a lixiviação preferencial de ^{234}U em relação a ^{238}U . Contudo, as curvas geradas para as amostras I, III e IV denotaram que a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ diminuiu com o tempo de lixiviação, tendendo para um valor constante ao final do experimento, situação que não havia sido constatada em nenhum caso estudado anteriormente. Uma possível interpretação da tendência observada reside no fato de que, com a progressão do processo intempérico, superfícies não alteradas tornaram-se expostas para a lixiviação em decorrência da fragmentação dos pedaços de rocha, fazendo-se acompanhar de finas partículas caracterizadas por razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unitária, cuja dissolução total teria resultado em diminuição do valor esperado na solução lixivadora. A abundância de microfaturas descontínuas no granito Carnmenellis com aberturas de cerca de 10 μm foi constatada por Andrews et al. (1986), e, dependendo de sua quantidade, a amostra submetida ao experimento de lixiviação seria mais ou menos suscetível de fragmentação; no primeiro caso, propiciaria a produção de um grande número de partículas finas responsáveis pela diminuição da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na solução lixivadora, conforme observado para as amostras I, III e IV de granito. A não-observância desta tendência com o calcário do Carbonífera de Mendip Hills deveu-se ao fato de que essa rocha matriz

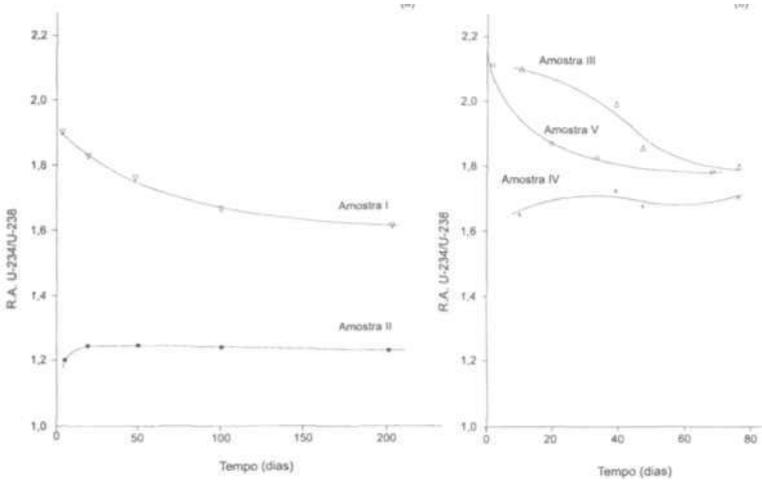


Figura 24 - Relação entre a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o tempo (valores cumulativos) na solução lixiviadora (b) das amostras do granito Carnmenellis, Cornuália, Inglaterra.

é mineralogicamente homogênea em relação ao granito Carnmenellis, sendo também muito maciça e menos suscetível de fragmentação em relação ao granito.

Os experimentos de lixiviação de granito conduzidos em laboratório com água destilada equilibrada com a atmosfera forneceram valores entre 1,2 e 2,2 para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio dissolvido, os quais praticamente correspondem àqueles determinados por Andrews (1983) nas águas subterrâneas do granito Carnmenellis. Nas águas subterrâneas pouco profundas (menos que 57 m), cujas temperaturas variaram entre 5,5 e 12,4°C, o teor médio de urânio dissolvido correspondeu a 1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, mantendo-se as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ próximas da unidade. Para as águas subterrâneas ocorrendo como fontes profundas nas minas de estanho (profundidade entre 210 e 690 m), a temperatura variou de 16,4 a 43°C, o teor médio de urânio para a maioria das amostras correspondeu a 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ excederam significativamente o valor unitário (variaram entre 1,26 e

2,79). Essas águas diferiram das pouco profundas pela mudança verificada na geoquímica do urânio, em que os potenciais redox nas mais profundas excederam +30 mV e o pH variou de 5,5 a 7,2, condições que favorecem a mobilidade de urânio (Langmuir, 1978; Andrews & Kay, 1983); os menores teores de urânio nessas águas foram atribuídos por Andrews (1983) à deposição do urânio presente nas águas pouco profundas, à medida que migram para maiores profundidades. A maior razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (2,79) foi encontrada para a amostra de 250 m de profundidade, sendo considerada uma consequência do acréscimo de ^{234}Th por recuo alfa a partir do urânio depositado nas superfícies das fraturas no granito. Nas zonas mais profundas que aquela dominada pelo recuo alfa do ^{234}Th , as águas subterrâneas apresentam menores razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, decréscimo que foi associado por Andrews (1983) à troca de urânio na solução por urânio em equilíbrio na superfície da rocha ou, então, à mistura com águas subterrâneas mais antigas, caracterizadas por razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ próxima do equilíbrio (valor unitário). Contudo, os resultados obtidos nos experimentos de lixiviação sugerem que o decréscimo na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ poderia estar relacionado com a dissolução de finas partículas portadoras de razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ unitárias, uma vez que a temperatura aumenta de 21 para 43°C com o aumento da profundidade, o que certamente favorece os processos de intemperismo e dissolução.

Interação água-solos de Mendip Hills e implicações na mobilização de ^{234}U e ^{238}U

Os teores de urânio obtidos no Quadro 4 para as amostras de solos de Mendip Hills indicaram que uma proporção significativa desse elemento foi removida durante os processos de intemperismo químico, acumulando-se nos horizontes superficiais A e B produzidos; na Série Lulsgate, o fator de enriquecimento de urânio nos horizontes A e B em relação à matriz calcária correspondeu a cerca

de dez vezes, ao passo que na Série Maesbury foi menor, quase o dobro nos horizontes A e B, relativamente à matriz arenítica. Estes dados são compatíveis com o comportamento do urânio na zona oxidada próxima da superfície: ela passa da valência 4+ para 6+, que é mais estável, e forma íons complexos solúveis de uranila (UO_2^{2+}); no caso da Série Lulsgate, a rocha matriz calcária favorece bastante a complexação do íon uranila em solução com íons carbonato, motivo pelo qual se obteve o alto fator de enriquecimento de urânio nos horizontes A e B.

Durante a infiltração das águas meteóricas, ocorrem interações entre a fase líquida e os horizontes superficiais de solo, as quais frequentemente resultam em razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o urânio dissolvido maiores que a unidade, em decorrência da lixiviação preferencial de ^{234}U em relação a ^{238}U ; conseqüentemente, a fase sólida torna-se empobrecida em ^{234}U , resultando em razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ menores que a unidade. Os resultados apresentados no Quadro 4 comprovam a eficácia destes processos, pois, enquanto as rochas matrizes das Séries Lulsgate e Maesbury apresentam valores correspondentes ao equilíbrio para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, os horizontes A e B são empobrecidos em ^{234}U relativamente ao ^{238}U . Além disso, os resultados dos experimentos de lixiviação dessas amostras representados no Quadro 16 reforçam essas proposições, pois, em praticamente todos os casos, foi possível obter razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maior que a unidade na fase líquida.

Um parâmetro útil para avaliar a solubilidade do urânio nos experimentos realizados constitui o "coeficiente de mobilidade" definido como a razão entre a concentração de urânio na solução e o seu teor na fase sólida, o qual enfoca principalmente a fase líquida em vez da sólida. Esse parâmetro corresponde ao inverso daquele definido previamente como fator de enriquecimento geoquímico (Szalay, 1964), fator de enriquecimento (Langmuir, 1978), coeficiente de distribuição (Borovec, 1981) e coeficiente de adsorção (AAEC, 1983). Alguns valores típicos de coeficiente de adsorção para materiais naturais relativamente ao íon uranila UO_2^{2+} são:

1,1-2,7x10⁶ para oxi-hidróxidos amorfos de Fe (III), 10⁴-10⁶ para turfa, 4x10³ para goethita de granulação fina, 10³ para montmorilonita e 50 para caolinita.

Para os solos mais ácidos da Série Maesbury, esse coeficiente permanece praticamente constante (varia entre 1,4 e 2,7x10⁻⁴g/cm³ tanto para o horizonte A quanto para o horizonte B, independentemente da solução lixiviadora utilizada. Os solos da Série Lulsgate são quase neutros porque possuem uma maior proporção de íons Ca²⁺ trocáveis, verificando-se um valor quase constante do coeficiente (0,6-1x10⁻⁴g/cm³) nos experimentos conduzidos com água destilada equilibrada com a atmosfera, tanto no horizonte A quanto no horizonte B, o qual aumentou de três a dez vezes nos ensaios realizados com a água destilada saturada em CO₂. Esses resultados sugerem que a solubilidade do urânio aumenta nos solos derivados do calcário, mais suscetíveis à formação dos íons complexos de carbonato de urânio quando ocorre elevação na pressão parcial de CO₂.

Emanação e difusão de ²²²Rn

Os resultados expressos no Quadro 17(a) para o ²²²Rn liberado na fase líquida em contato com os fragmentos de calcário correspondentes às amostras IV e VI (atividade A_p) são ilustrados na Figura 25 em função do fator de crescimento $1 - e^{-\lambda p}$ (λ é a constante de decaimento do ²²²Rn e p é o período de acumulação). Conforme se observa, a equação relacionando a atividade do ²²²Rn num determinado instante (A_p) com a atividade do ²²²Rn esperada no equilíbrio radioativo (A_e), isto é, $A_p = A_e (1 - e^{-\lambda p})$, obedece para as duas amostras de calcário utilizadas nos experimentos. Pode-se notar também que a atividade no equilíbrio correspondente à da amostra de maior área superficial é superior à da amostra de menor área superficial. A correlação, contudo, não é perfeita, pois, enquanto a área superficial cresceu 2,4 vezes, a atividade no equilíbrio aumentou quatro vezes.

Os mecanismos que podem causar a liberação de ^{222}Rn dos fragmentos de rocha e, conseqüentemente, contribuir para o teor de radônio observado nas águas subterrâneas são:

- (1) recuo do ^{222}Rn após o decaimento alfa dos átomos de ^{226}Ra próximos da superfície da rocha, sendo a distância de recuo do ^{222}Rn correspondente a 0,036 μm ;
- (2) difusão do Rn através do retículo cristalino, a partir dos locais de produção não localizados na superfície da rocha;
- (3) difusão do ^{222}Rn ao longo de defeitos cristalinos, contornos de grãos ou microfaturas, a partir de posições distantes da superfície da rocha.

O gradiente de concentração resultante da difusão de ^{222}Rn num meio isotrópico infinito pode ser avaliado a partir da equação:

$$C_x = C_0 e^{-x/L}$$

onde C_x e C_0 são as concentrações de ^{222}Rn numa distância x a partir de uma referência 0 na direção considerada e L é o alcance de difusão para o ^{222}Rn (expresso em cm), definido pela expressão:

$$L = (D / \lambda)^{1/2}$$

onde D é o coeficiente de difusão do ^{222}Rn (expresso em cm^2/s) e λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn . Portanto, a concentração de ^{222}Rn sofre uma redução de um fator de 0,37 numa distância igual à unidade para o alcance de difusão, e apenas 5% do ^{222}Rn pode atingir por processos difusivos uma distância de $5L$ a partir do local de sua origem. Os valores típicos para D e L envolvendo o ^{222}Rn na água são, respectivamente, $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e 2,18 cm (Tanner, 1964).

O mecanismo de difusão no retículo não pode contribuir significativamente para a liberação de ^{222}Rn das rochas matrizes, pois a constante difusão no retículo cristalino é extremamente pequena, ou seja, $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, segundo Jost (1960); além disso, o alcance de difusão é 7×10^{-8} cm, valor também pequeno, menor que a distância de recuo de ^{222}Rn nos silicatos. Somente o processo de recuo não justifica o teor de ^{222}Rn na água em contato com calcário do Carbo-

nífero, uma vez que um valor de 10^{-7} cm²/s para o coeficiente de difusão do ²²²Rn foi experimentalmente determinado por Zereshki (1983) para a mesma rocha, fornecendo um valor de 0,22 cm para o alcance de difusão, atribuído principalmente à difusão intergranular que ocorre nessa rocha.

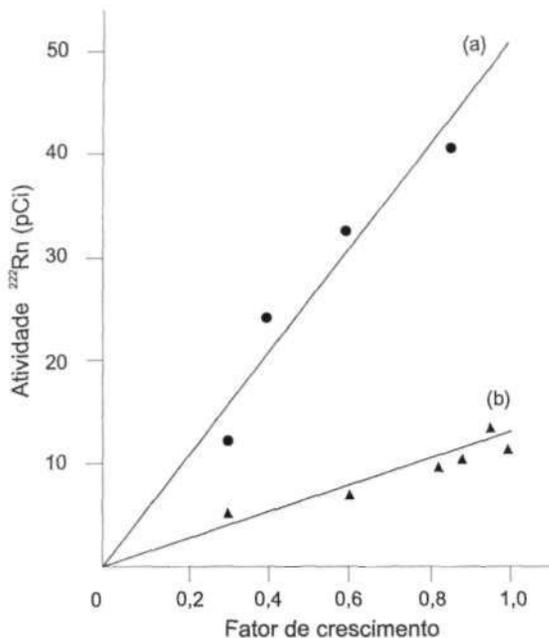


Figura 25 — Atividade de ²²²Rn na fase líquida *versus* fator de crescimento para os fragmentos de calcário de Mendip Hills, Inglaterra, correspondentes a (a) amostra IV (área superficial total de 2.070 cm²) e (b) amostra VI (área superficial total de 845 cm²).

O valor médio do fluxo de ²²²Rn desde a superfície dos fragmentos de calcário até a fase líquida corresponde a 7×10^{-4} átomos/cm²s, estimado a partir dos valores expressos no Quadro 17(a). Esse valor corresponde a 20% daquele encontrado por Andrews et al. (1986) para superfícies planas do granito Carnmenellis, possuidoras de praticamente a mesma área superficial e também circundadas por água destilada. Entre os fatores responsáveis pela diferença, citam-se o maior teor de urânio na matriz granítica e as microfraturas

abundantes na rocha cristalina, causadas por mudanças termais e isostáticas associadas com o processo de cristalização, resfriamento e erosão.

Modelos de geração de ^{222}Rn nas rochas e transferência para a água subterrânea

Ao rever os modelos na literatura para a geração de radônio nas rochas e a transferência para a água subterrânea, é conveniente seguir a aproximação mais macroscópica utilizada por Wanty et al. (1992) para avaliar sistemas mais representativos das condições naturais. Dessa forma, embora vários modelos possibilitem razoáveis ajustes aos dados experimentais, eles incluem muitos parâmetros de difícil avaliação prática, que envolvem propriedades microscópicas como rugosidade superficial ou distribuição não homogênea de ^{226}Ra no sólido.

Considerando essas premissas, apresentam-se no Quadro 19 algumas equações selecionadas, concebidas supondo que os radio-nuclídeos na série do ^{238}U estão em equilíbrio radioativo no sistema água-rocha. Assim, o passo inicial na derivação das equações assume que a atividade do radônio na água é igual à atividade do urânio na rocha matriz. Portanto,

onde X' e X representam, respectivamente, a constante de decaimento radioativo do ^{238}U e do ^{222}Rn , e N' e N representam, respectivamente, o número de átomos de ^{238}U e ^{222}Rn presentes no sistema água-rocha.

O fator E ($= A = F$) descreve a eficiência de emanção da rocha relativamente à liberação de radônio para a água subterrânea, tendo sido explicitamente definido por Wanty et al. (1992) como:

$$E = \frac{(^{222}\text{Rn})_{\text{água}}}{(^{222}\text{Rn})_{\text{água}} + (^{222}\text{Rn})_{\text{rocha}}}$$

Esse parâmetro não foi incluído na equação (2) do Quadro 19 em decorrência de uma falha de revisão por parte dos autores, o

mesmo ocorrendo com o parâmetro V_t impropriamente inserido na equação (4) do Quadro 19. Portanto, as equações (2) e (3) são exatamente as mesmas, diferindo da equação (1) nas unidades utilizadas e no termo exponencial ($1 - e^{-\lambda tr}$), o qual se aproxima da unidade quando o tempo de residência é maior que 25 dias. A equação (4) difere da equação (1) em razão das unidades utilizadas e do termo ($1 - \emptyset$), o qual se aproxima da unidade quando a porosidade é pequena. Assim, todas as equações (adequadamente corrigidas) apresentadas no Quadro 19 são equivalentes para prever a atividade de radônio nas águas subterrâneas.

Quadro 19 - Equações de previsão do teor de ^{222}Rn nas águas a partir do teor de urânio nas rochas

Equa- ção N°	Fórmula	Autor	Parâmetro	
			Definição	Unidade
(1)	$[\text{Rn}] = 0,33\text{A}\rho\emptyset^{-1} [\text{U}](1 - e^{-\lambda tr})$	Andrews & Lee (1979)	$[\text{Rn}] = \text{teor de } ^{222}\text{Rn}$ na água $[\text{U}] = \text{teor de U na}$ rocha matriz $\rho = \text{densidade da}$ rocha matriz $\emptyset = \text{porosidade}$ fracional $\text{A} = \text{eficiência}$ fracional da liberação de ^{222}Rn $\lambda = \text{constante de}$ decaimento do ^{222}Rn $tr = \text{tempo de residên-}$ cia da água subterrâ- nea	pCi cm ⁻³ µg/g gcm ⁻³ adimensional adimensional dia ⁻¹ dia
(2) ¹	$[\text{Rn}] = 0,7336\rho[\text{U}]10^3/2,2 \times 10^6 \emptyset$	Andrews et al. (1982)	$[\text{Rn}] = \text{idem eq. (1)}$ $\rho, [\text{U}], \emptyset = \text{idem eq. (1)}$	µCi kg ⁻¹ idem eq. (1)
(3)	$[\text{Rn}] = 0,7336\text{F}\rho[\text{U}]10^3/2,2 \times 10^6 \emptyset$	Andrews (1983)	$[\text{Rn}] = \text{idem eq. (1)}$ $\text{F} = \text{A} = \text{idem eq. (1)}$ $\rho, [\text{U}], \emptyset = \text{idem eq. (1)}$	idem eq. (2) idem eq. (1) idem eq. (1)
(4) ²	$[\text{Rn}] = 337\rho V_t(1 - \emptyset/\emptyset)E[\text{U}]$	Wanty et al. (1992)	$[\text{Rn}] = \text{idem eq. (1)}$ $\text{E} = \text{A} = \text{idem eq. (1)}$ $[\text{U}], \emptyset = \text{idem eq. (1)}$ $\rho = \text{idem eq. (1)}$ $V_t = \text{volume de rocha}$ mais água	pCi/l idem eq. (1) idem eq. (1) kg dm ⁻³ dm ³

¹O parâmetro $\text{A} = \text{F} = \text{E}$ deve ser introduzido no numerador.

²O parâmetro V_t deve ser eliminado do numerador.

Utilização na área cárstica de Mendip Hills dos modelos de geração de ^{222}Rn nas águas

Corn o propósito de produção de dados de ^{222}Rn nas águas com base nas equações apresentadas no Quadro 19, considera-se que:

- (1) A água de percolação é a principal responsável pelo fluxo proveniente das fontes no calcário de Mendip Hills, variando de 0,7 a 3 km a distância entre as áreas de recarga e de descarga (Drew, 1967). A velocidade de fluxo através da zona de percolação varia de 0,009 a 1,4 m/dia, correspondendo o maior valor a situações observadas após períodos de elevados índices pluviométricos (Andrews & Wood, 1972). Portanto, o menor tempo de residência esperado para a água de percolação corresponde a 500 dias, o qual permite aproximar para a unidade o termo exponencial da equação (1) no Quadro 19.
- (2) A porosidade primária do calcário do Carbonífero é de apenas 0,18%, mas a porosidade secundária, incluindo interstícios entre planos de fratura e vazios, relacionada à dissolução corresponde a 1,5% (Andrews & Wood, 1972), valor consideravelmente maior utilizado nas equações.
- (3) Uma vez que a composição química das águas estudadas deve-se principalmente ao calcário de Mendip Hills e como a maioria do urânio na rocha matriz está presente na fração solúvel, valores de 0,99 e 1,12 $\mu\text{g/g}$ representam o parâmetro [U] nas equações, respectivamente, para as amostras IV e VI de calcário.
- (4) As medidas no laboratório do ^{222}Rn liberado das superfícies de calcário correspondentes a 50,61 e 12,7 pCi, respectivamente, para as amostras IV e VI permitem avaliar o parâmetro $A = F = E$ presente nas equações do Quadro 19. Para isso, converte-se [U] para um valor representativo da quantidade de urânio presente na massa de rocha empregada no experimento de emanção (500 g). Os valores obtidos são 167,2 e 189,2 pCi, respectivamente, para as amostras IV e VI, os quais equivalem à atividade do radônio presente na rocha matriz, pois a condição de equilíbrio radioativo foi confirmada na série do ^{238}U

para o calcário de Mendip Hills. Dessa forma, o uso da equação definida para E permite estimar valores de 0,23 e 0,06, respectivamente, para as amostras IV e VI, os quais são bastante razoáveis quando comparados com aqueles referidos por Wanty et al. (1992), que consideraram que E quase sempre é menor que 0,5, usualmente menor que 0,3.

Com relação aos experimentos de transferência de radônio para a água a partir das amostras de solo, obteve-se um valor médio correspondente a 80 pCi, estimado daqueles resultados de Ap apresentados no Quadro 17(b). Quando se leva em conta que o teor de urânio, a porosidade e a área superficial total das amostras de solo são superiores aos das amostras de calcário e quando se comparam as diferenças verificadas na atividade do radônio na água em contato com o solo e o calcário, nota-se que valores muito maiores seriam esperados para o ^{222}Rn transferido dos solos. Uma possível explicação para os valores inferiores encontrados reside no fato de que uma proporção significativa do ^{222}Rn dos solos deve ter sido liberada para a água intersticial, a qual não se conseguiu remover pela técnica de extração utilizada, descrita no Apêndice. Contudo, mesmo assim, os valores estimados para o parâmetro E situam-se na faixa daqueles referidos por Wanty et al. (1992), pois correspondem a 0,20 e 0,13, respectivamente, para as amostras do horizonte A e B da Série Lulsgate, sendo 0,10 e 0,12, respectivamente, para as amostras do horizonte A e B da Série Maesbury. Do ponto de vista de contribuição do ^{222}Rn dos solos para a radioatividade das águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills, verifica-se que a transferência deve ser eficaz durante a recarga, quando, por ocasião da infiltração das águas meteóricas, ocorre a sua interação com as camadas de solo pertencentes ao manto de intemperismo. Contudo, como o tempo mínimo de percolação da água até a superfície é de 500 dias, todo o ^{222}Rn liberado pelos solos já teria desaparecido, restando apenas aquele derivado das interações com o calcário - a composição química das águas do aquífero cárstico de Mendip Hills reflete a ocorrência de interações com o calcário.

Assim, levando em conta estas considerações e lembrando que a densidade do calcário de Mendip Hills é $2,8 \text{ g/cm}^3$, quando os dados relativos às amostras IV e VI são inseridos nas equações do Quadro 19, consegue-se gerar valores para o ^{222}Rn na água correspondentes a 14.426 e 4.167 pCi/1, respectivamente.

O ^{222}Rn nas águas subterrâneas de Mendip Hills e sua relação com os dados gerados pelos modelos

Os resultados das análises de radônio dissolvido nas águas subterrâneas da área de Mendip Hills estão apresentados no Quadro 20 e foram obtidos pelo emprego da metodologia descrita no Apêndice. Os valores para as amostras coletadas em Gurney Slade, Shepton Mallet e Mells devem ser considerados como mínimos porque nesses locais provavelmente ocorreram perdas de ^{222}Rn antes da amostragem, conforme sugerido por Burgess et al. (1980). A amostra de água de Wookey Hole possui um teor de ^{222}Rn menor que os demais, possivelmente porque cerca de 39% do volume desse sistema de cavernas contém ar, o que reduz a transferência de ^{222}Rn a partir das superfícies de calcário. Portanto, o intervalo de variação típico para o ^{222}Rn dissolvido nas águas subterrâneas da área pode ser considerado como de 125 a 495 pCi/1, correspondendo sua média ao valor de 283 pCi/1.

Quadro 20 - Resultados obtidos na determinação do teor de Rn dissolvido em águas subterrâneas da área de Mendip, Inglaterra

Designação	Volume (l)	Câmara de cintilação	$Tc \pm \sigma_{Tc}$ (cpm)	$An \pm \sigma_{An}$ (cpm)	t dias	$Ad \pm \sigma_{Ad}$ (cpm)	$Ap \pm \sigma_{Ap}$ (pCi)
Chewton Mendip	1,0	A7	$1.108,10 \pm 3,65$	$1.106,70 \pm 3,65$	1,55	$1.466,16 \pm 4,83$	$495,33 \pm 6,89$
Wookey Hole	1,0	A2	$184,80 \pm 1,49$	$183,64 \pm 1,49$	1,67	$248,39 \pm 2,02$	$61,94 \pm 0,92$
Rickford	1,0	A4	$328,22 \pm 2,56$	$327,16 \pm 2,56$	1,02	$393,89 \pm 3,08$	$124,65 \pm 2,20$
Langford	1,0	A5	$712,08 \pm 3,77$	$710,55 \pm 3,77$	1,04	$858,18 \pm 4,56$	$229,46 \pm 3,30$
Gurney Slade*	1,0						156,00
Mells*	1,0						34,00
Shepton Mallet*	1,0						61,00

*Dados de Burgess et al. (1980).

Conforme se pode observar, os valores obtidos para o teor de ^{222}Rn nas amostras de águas subterrâneas de Mendip Hills são muito menores que os gerados pelos modelos considerados. Os dados relativos às amostras IV e VI de calcário forneceram, respectivamente, valores 51 e 15 vezes superiores, e a melhor aproximação obtida para a amostra VI deve-se ao fato de que foi obtido um coeficiente de emanação mais apropriado quando os experimentos foram conduzidos em materiais possuindo menor área superficial específica, no caso, $1,69 \text{ cm}^2/\text{g}$. Esses resultados também estão relacionados com os testes realizados por Thompkins (1982) em pequenos fragmentos ou amostras pulverizadas de minério de urânio, os quais lhe serviram de base para sugerir que as medidas realizadas com amostras menos fragmentadas são mais apropriadas para fornecer a melhor determinação do coeficiente de emanação.

Com o objetivo de propiciar aos modelos uma condição de previsão das atividades de radônio nas águas subterrâneas de Mendip Hills, é necessário inserir um outro parâmetro nas equações do Quadro 19, referido como K, e definido como a razão entre a área superficial de um bloco de rocha antes da britagem e a área superficial total obtida após britagem. Tal parâmetro é adimensional e seu máximo valor é 1, e o mínimo ocorre quando a amostra é pulverizada. O conveniente é que esse parâmetro envolva aspectos realísticos observados no campo, por exemplo, a espessura de 1 km do calcário na área de Mendip Hills e a sua área de afloramento de 120 km^2 . A mais simples forma geométrica relacionada com esses dados é um prisma retangular de 24 km de comprimento por 5,4 km de largura e 1 km de altura. A área superficial e o volume desse prisma podem ser expressos, respectivamente, como $10,9 w^2$ e $0,822 w^3$, onde w é a largura.

Quando um grande bloco de rocha possuindo qualquer forma geométrica é subdividido em pedaços menores, as novas superfícies produzidas ocasionam um aumento na área superficial em relação àquela do material não dividido. Esse acréscimo na área exposta é maior quando aumenta o número de partículas geradas, de maneira que o aumento na área superficial de uma forma geo-

métrica original em decorrência de britagem implica uma diminuição do valor de K . Contudo, como não há maneira única de idealizar uma forma geométrica que poderia originar uma distribuição de tamanho de partículas, propõe-se como material original neste estudo um prisma cujo tamanho é proporcional àquele representativo da área de Mendip Hills: comprimento = 4,444 vezes a largura e altura = 0,185 vez a largura.

A massa de 500 g da amostra VI de calcário (área superficial específica = $1,69 \text{ cm}^2/\text{g}$) utilizada no experimento de transferência de ^{222}Rn para a fase líquida forneceu uma área superficial total de 845 cm^2 . Se esta distribuição de partículas é usada na modelagem, então o volume, a largura e a área superficial do prisma original são, respectivamente, $178,57 \text{ cm}^3$, 6 cm e $393,9 \text{ cm}^2$. Assim, um valor de K igual a 0,47 é estimado, o qual fornece um teor menor para o ^{222}Rn previsto na água (1.958 pCi/l), mas ainda incompatível com os dados medidos nas águas subterrâneas de Mendip Hills. Porém, se o experimento com a mesma amostra tivesse sido realizado utilizando uma massa de uma tonelada, um valor de K igual a 0,037 seria obtido, o qual permite gerar 154 pCi/l como o teor de ^{222}Rn previsto na água, exatamente no contexto dos dados medidos para as águas subterrâneas de Mendip Hills.

Esses cálculos mostram que o coeficiente de emissão E depende da área superficial específica da distribuição dos fragmentos de calcário utilizados nos experimentos de transferência de ^{222}Rn conduzidos no laboratório, em que o melhor valor de E foi obtido para a menor área superficial. Também indicam que para um determinado valor de área superficial específica, o parâmetro K torna-se dependente da quantidade de material considerada na avaliação, sendo os melhores valores de K obtidos para maiores massas.

Obviamente existem dificuldades práticas para a realização de experimentos no laboratório com grande quantidade de rocha; assim, a modelagem torna-se útil para auxiliar na escolha de tamanhos adequados de materiais. Por exemplo, é possível definir um prisma retangular ideal de calcário tendo as características da amostra VI (teor de urânio = $1,12 \mu\text{g/g}$), cujos fragmentos possui-

riam uma área superficial específica de $1,69 \text{ cm}^2/\text{g}$ e cujo experimento de transferência forneceria um valor de 283 pCi/1 para o ^{222}Rn na fase líquida, exatamente igual àquele encontrado nas águas subterrâneas de Mendip Hills. Quando esses parâmetros são introduzidos nas equações do Quadro 19, um valor de cerca de 0,068 é gerado para K, permitindo encontrar 41, 181 e 7,6 cm, respectivamente, como a largura, o comprimento e a altura do prisma, bem como 161 kg sua massa. E evidente que se desejar reduzir o tamanho do prisma, o experimento deve ser planejado de maneira a utilizar fragmentos de diferente área superficial.

5

RADÔNIO E ISÓTOPOS DE URÂNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ E NO MACIÇO ALCALINO DE POÇOS DE CALDAS

Os experimentos realizados sob condições controladas em laboratório serviram de subsídio para estudo dos mecanismos relacionados com a mobilização dos isótopos de urânio ^{234}U e ^{238}U , em decorrência dos processos de interação envolvendo águas subterrâneas, solos e rochas pertencentes a diferentes áreas na Inglaterra, caracterizadas por distintos contextos hidrogeológicos. Com o propósito de avaliar as implicações dos resultados obtidos em situações climáticas e hidrogeológicas bastante diversas daquelas descritas nos capítulos anteriores, conduziu-se um extenso programa de amostragem de águas subterrâneas na bacia sedimentar do Paraná e no maciço alcalino de Poços de Caldas, no Brasil, cujas etapas envolvidas e resultados obtidos são apresentados neste capítulo.

Aspectos geológicos da bacia sedimentar do Paraná e do maciço alcalino de Poços de Caldas

A vasta bacia sedimentar do Paraná constitui uma unidade geotectônica estabelecida sobre a Plataforma Sul-Americana a partir do Devoniano Inferior ou mesmo do Siluriano (Almeida & Melo, 1981), localizando-se no centro-leste da América do Sul, onde

abrange uma área de 1.600.000 km² distribuída pelos territórios de quatro países (Figura 26). A parte brasileira compreende cerca de 1.000.000 km², estando situada entre os paralelos 16° e 32° de latitude sul e os meridianos 47° e 56° de longitude oeste; a área restante pertence à Argentina (400.000 km²), ao Paraguai (100.000 km²) e ao Uruguai (100.000 km²). A persistente subsidência dessa bacia, embora com caráter oscilatório, permitiu a acumulação de grande espessura de sedimentos, lavas basálticas e sills de diabásio, e na região mais profunda da bacia a espessura total desses depósitos pode ultrapassar 5 mil metros (Figura 27).



Figura 26 - Localização da bacia sedimentar do Paraná no continente sul-americano.

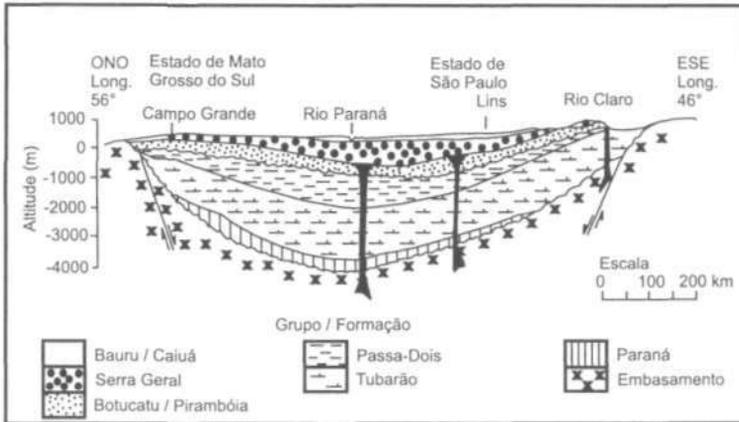


Figura 27 — Seção esquemática da bacia sedimentar do Paraná (adaptado de Gilboa et al., 1976).

No Devoniano Inferior, a área onde se desenvolveria a bacia do Paraná encontrava-se bastante erodida, tendo sido sobre essa superfície que possivelmente ocorreu uma transgressão marinha, provavelmente proveniente do domínio andino. Embora se desconheça a extensão originalmente ocupada por essa transgressão, tem-se assumido que os sedimentos do Grupo Paraná constituem remanescentes da erosão que teria afetado as camadas devonianas (Almeida & Melo, 1981). No Estado de São Paulo, esse grupo é caracterizado principalmente por arenitos esbranquiçados de granulagem média a muito grossa, pouco rolados e com matriz caolinítica; localmente se intercalam camadas de material argiloso a siltico, micáceo, ou de arenito fino. Na base ocorrem conglomerados com até pouco mais de um metro de espessura, cujos seixos centimétricos, de quartzo e quartzito, são mal rolados e dispersos em matriz arenosa grossa. Verifica-se, também, a presença de generalizada estratificação cruzada, em bancos com até poucos metros de espessura, originada por fluxo aquoso que também formou marcas onduladas, localmente observáveis.

O Grupo Tubarão na bacia do Paraná contém os testemunhos da glaciação permocarbonífera, de ingressões marinhas, restos de flora e camadas de carvão, tendo variado bastante tanto vertical

quanto horizontalmente os paleoambientes correspondentes a esses depósitos, o que torna a subdivisão do grupo muito difícil, quando se procura aplicá-la a áreas extensas. Almeida & Melo (1981) consideram que no Estado de São Paulo não há elementos que justifiquem a subdivisão do Grupo Tubarão, senão nas Formações Itararé, Aquidauana e Tatuí. Os sedimentos da Formação Itararé constituem-se, predominantemente, de arenitos finos a grosseiros, lamitos e diamictitos de cores amarela, vermelha e cinza-claro nas partes superiores e inferiores; a parte média é representada por arenitos finos, siltitos e lamitos, de cores cinza-escuro e amarela. Os arenitos, freqüentemente feldspáticos ou mesmo arcosianos, formam corpos psamíticos, exibindo estruturas sedimentares singenéticas como marcas ondulares, marcas de sola, estratificações cruzadas e gradacionais, e também estruturas associadas a deformações plásticas penecontemporâneas à deposição (DAEE, 1981). A Formação Aquidauana constitui-se principalmente de arenitos e siltitos de tonalidades avermelhadas, ocorrendo também folhelhos vermelhos ou esverdeados, conglomerados, diamictitos e ritmitos. Os arenitos finos e siltitos constituem corpos tabulares ou alongados com intercalações de lentes de arenito grosso, feldspático, às vezes seixosos, ou ainda de lentes de conglomerados com matriz arenosa e seixos centimétricos de rochas de embasamento cristalino. Os arenitos, quando não maciços, mostram estratificação plano-paralela ou cruzada, acamadada ou tangencial. A Formação Tatuí é predominantemente constituída de siltitos, ocorrendo também camadas de arenitos, calcários, folhelhos e sílex. No conjunto, representa sedimentação uniforme que contrasta com a heterogeneidade característica da Formação Itararé (Almeida & Melo, 1981).

Os sedimentos do Grupo Passa-Dois foram depositados no Permiano Superior, sendo representados, segundo Almeida & Melo (1981), por: siltitos, argilitos e folhelhos sílticos de cor cinza-claro a cinza-escuro, folhelhos pirobetuminosos, localmente em alternância rítmica com calcários creme silicificados e restritos níveis conglomeráticos; depósitos essencialmente marinhos incluindo siltitos, folhelhos e argilitos cinza-escuros a pretos, com laminação plano-paralela;

depósitos possivelmente marinhos compreendendo folhelhos e argilitos cinza-escuros a esverdeados ou avermelhados finamente laminados, em alternância com siltitos e arenitos muito finos, presença de lentes restritas de calcários oolíticos e sílex; depósitos de planícies costeiras compreendendo arenitos muito finos a médios, esverdeados a avermelhados e subordinadamente argilitos e siltitos avermelhados; depósitos possivelmente marinhos de planícies de maré, incluindo argilitos, folhelhos e siltitos cinza, arroxeados ou avermelhados com intercalações de bancos carbonáticos e camadas de arenitos finos.

A Formação Pirambóia é uma das unidades sedimentares de maior ocorrência no centro-leste de São Paulo, sendo as feições morfológicas mais características constituídas por encostas escalonadas e extensos areais existentes sobre as colinas tabuliformes (Soares, 1975). O membro inferior apresenta fácies mais argilosa, onde predomina a estratificação plano-paralela e cruzada acanalada de pequeno porte; as camadas de argila, folhelhos arenosos e sílticos também são frequentes. O membro superior é caracterizado pela disposição dos bancos de arenitos, pouco a muito argilosos, com estratificação cruzada plano-tangencial de médio a pequeno porte, sucedidos por bancos de arenitos muito argilosos, com estratificação plano-paralela, lamitos e argilitos arenosos, numa clara repetição cíclica. O teor em lama (silte + argila) é bastante variável, com uma média em torno de 20%; a granulação é homogênea, variando entre muito fina a média, dominando as areias finas e uma seleção pobre. A espessura da Formação Pirambóia tem seu máximo em torno de 300 m na bacia do Tietê; reduz-se para sul e nordeste do Estado de São Paulo, atingindo 150 m em Analândia e 60 m em Franca (ibidem). Considerando os fósseis disponíveis com valor cronológico, Soares (1975) situou a época de deposição da Formação Pirambóia entre o Triássico Inferior e o Jurássico Superior.

A Formação Botucatu constitui-se quase inteiramente de arenitos de granulação fina a média, uniforme, com boa seleção de grãos foscas com alta esfericidade; são avermelhados, apresentam estrati-

ficação cruzada de grande a médio porte, são muito friáveis ou sili-cificados e exibem na parte basal corpos de arenitos conglomeráticos e conglomerado. O pacote sedimentar dessa formação constitui uma unidade genética depositada em ambiente desértico, sendo caracterizada fundamentalmente por uma monótona sucessão de corpos cuneiformes de arenitos com seleção regular a boa, com teor de lama (silte + argila) em média inferior a 10%. A espessura da Formação Botucatu é bastante variável, porém não ultrapassa 150 m em sua faixa de afloramentos no Estado de São Paulo; a espessura média é em torno de 50-70 m. Seu conteúdo de fóssil no Estado de São Paulo é muito reduzido, restringindo-se a alguns crustáceos, pistas de vermes e pegadas de vertebrados (Almeida & Melo, 1981). Soares (1975) considerou o limite Jurássico-Cretáceo como o superior para a idade da Formação Botucatu e sugeriu que o limite inferior deve estar situado no Jurássico.

A Formação Serra Geral constitui uma designação proposta por White (1908) para o conjunto de basaltos formados por derrames em extenso vulcanismo de fissura, estimado em 650.000 km^3 , aos quais estão associados corpos intrusivos de mesma composição, constituindo, sobretudo, diques e sills (Almeida & Melo, 1981); uma área onde muitos diques de diabásio se apresentam situa-se no nordeste do Estado de São Paulo, próximo à borda da bacia, em sítio onde ocorrem numerosos sills. Os derrames são formados por rochas de cor cinza-escuro a preto, afaníticas, com espessura individual variável, no geral, de poucos metros a 50 ou 100 m; a extensão horizontal pode ultrapassar 10 km. Nos derrames mais espessos, a zona central é maciça, microcristalina, fraturada por juntas subverticais de contração, dividindo a rocha em colunas. Na parte superior do derrame, aparecem vesículas e amígdalas, freqüentemente alongadas horizontalmente, estando aí a maior porcentagem de matéria vítrea na rocha; as amígdalas são parcial ou inteiramente preenchidas por calcedônia, quartzo, calcita, zeólitas e nontronita, mineral que lhes imprime cor verde. A zona basal dos derrames apresenta aspectos semelhantes, porém em espessura e abundância sensivelmente mais reduzidas. Tanto nas porções basais como no topo dos grandes derrames, apresentam-se juntas horizontais, repre-

sentativas de escoamento laminar da lava no interior dos derrames (Bagolini, 1971). Petrograficamente, os basaltos da Formação Serra Geral são constituídos principalmente de labradorita zonada associada a clinopiroxênios (augita e às vezes pigeonita), mostrando-se acessoriamente titanio-magnetita, apatita, quartzo e raramente olivina e seus produtos de alteração. A inexistência de arenito Botucatu na Formação Serra Geral tem sido sugerida pela dificuldade de se efetuar a distinção entre derrames e sills, porém Almeida & Melo (1981) apontaram várias evidências de contemporaneidade da sedimentação e do vulcanismo, sugerindo que a Formação Botucatu representa os diversos subambientes de um grande deserto climático de aridez crescente, cuja existência se prolongou até a ocasião do vulcanismo basáltico. A fase principal da manifestação magmática ocorreu entre 115 e 130 milhões de anos atrás, conforme denotaram os resultados obtidos para amostras datadas pelo método potássio-argônio, quase sempre em rocha total (Amaral et al., 1966; Melfi, 1967). Estimativas recentes da idade do vulcanismo pelo método ^{40}Ar - ^{39}Ar efetuadas por Renne et al. (1992) e Turner et al. (1994) forneceram valores entre 127 e 137 Ma, não muito diferentes daqueles referidos anteriormente; Turner et al. (1994) também sugeriram que a duração do vulcanismo foi de 10 milhões de anos, tendo ocorrido numa baixa taxa de $0,1 \text{ km}^3/\text{ano}$.

Embora o volume total do material que resultou da atividade ígnea alcalina seja muito inferior ao das rochas basálticas, o número de centros de intrusões conhecidos na bacia do Paraná e regiões periféricas chega a ultrapassar 60 (Almeida & Melo, 1981). De importância para o presente estudo, cita-se a suíte alcalina presente no maciço de Poços de Caldas, que se situa geologicamente nos limites da bacia do Paraná, quase inteiramente no Estado de Minas Gerais, embora sua borda ocidental penetre em São Paulo, na região vizinha a Águas da Prata. É uma suíte de rochas de natureza agpáitica, com uma prolongada evolução que teria perdurado entre 80 e 63 milhões de anos (Bushee, 1971). O complexo é de forma circular, com um diâmetro médio de 33 km, área de aproximadamente 800 km^2 , altitude entre 1.300 e 1.600 m e topografia caracterizada por vales, montanhas e colinas revestidas por gramíneas

(Figura 28). O planalto é uma estrutura anelar que abrange uma suíte de rochas alcalinas vulcânicas e plutônicas, principalmente fonólitos e nefelina sienitos. A história evolutiva começa com um vulcanismo principal envolvendo ankararitros, lavas fonolíticas e rochas vulcanoclásticas, seguido por uma subsidência da caldeira e intrusão de nefelina sienitos formando diques anelares menores e estruturas circulares e, finalmente, a intrusão de nefelina sienitos portadores de eudialita (Ellert, 1959).

Cessados os derrames de lavas da Formação Serra Geral, observou-se uma tendência de soerguimento epirogênico na Plataforma Sul-Americana em território brasileiro, onde a porção norte da bacia do Paraná caracterizou-se por embaciamentos localizados em relação à área da bacia como um todo, tendo o Grupo Bauru se acumulado nessa área deprimida, no Cretáceo Superior (Almeida & Melo, 1981). A sedimentação do Grupo Bauru caracterizou-se principalmente por: arenitos finos a médios, com grãos bem arredondados, coloração arroxeadada, estratificações cruzadas de grande a médio porte e ocorrência local de cimento e nódulos carbonáticos; arenitos muito finos a médios, mal selecionados, de caráter arco-siano, geralmente maciços, apresentando localmente cimento e nódulos carbonáticos; arenitos finos e muito finos, podendo apresentar cimentação e nódulos carbonáticos com lentes de siltitos arenosos e argilitos ocorrendo em bancos maciços, estratificação plano-paralela e cruzada de pequeno a médio porte; arenitos de granulação fina a grossa, compreendendo bancos maciços com tênues estratificações cruzadas de médio porte, presença comum de nódulos carbonáticos; arenitos com cimento argiloso e lentes alongadas de folhelhos; arenitos conglomeráticos limonitizados, siltitos e conglomerados oligomíticos.

Aspectos fisiográficos, climáticos e hidrogeológicos da bacia sedimentar do Paraná e do maciço alcalino de Poços de Caldas

A bacia sedimentar do Paraná, pela sua grande extensão, apresenta diferentes tipos de clima, em virtude das variações de latitude

que abrange (cerca de 20°), das condições de relevo (altitudes de 100 até aproximadamente 1.800 m) e de fatores meteorológicos diversos (Rebouças, 1980). O traço característico evidenciado pelo quadro morfológico é seu delineamento em altiplanos escalonados, pois, partindo-se de leste para oeste, transpõem-se sucessivas linhas de escarpas representadas pelos seguintes altiplanos: Serra do Mar, Planalto Central e Planalto Ocidental da Serra Geral.

Rebouças (1980) salienta que, em termos de hipsometria, podem ser identificadas quatro superfícies principais: 0-200 m, 200-500 m, 500-800 m e 800-1.200 m. Esculpidas em terrenos sedimentares sub-horizontais e de diversificada litologia, essas superfícies apresentam feições típicas de seus substratos (plataformas estruturais, perfis escalonados, testemunhos tabulares, mesas e formas afins), permanecendo a característica de planaltos dissecados e terminando em *cuestras* marcantes ou suavizadas. O domínio hipsométrico de 500 a 800 m, na sua forma tabular elevada, condiciona a formação da expressiva *cuesta* Serra Geral, correspondente aos extensos derrames basálticos. Pertence também a essa superfície a Depressão Periférica (Almeida, 1964), cujo relevo comporta muitas variações de altitude e diversificada litologia, correspondendo à zona de afloramento das diversas formações sedimentares que constituem os sistemas aquíferos confinados da bacia. No extremo norte da área, destaca-se ainda o planalto arenítico (Grupo Bauru), dissecado pela erosão regressiva dos rios.

No amplo domínio da bacia sedimentar do Paraná, há uma grande variação da cobertura vegetal, que vai desde extensas áreas de campos, intensamente utilizados para agricultura e pecuária, a áreas cobertas por densas matas virgens ou zonas de cerrado (Rebouças, 1980). Os solos da bacia são, em grande parte, férteis, bem regados e drenados por sistema hidrológico favorável. Sob clima predominantemente favorável, as atividades agrícolas e pastoris atingem considerável extensão e intensidade. Com relação aos solos, a uniformidade é marcante, pois predominam, na quase totalidade da bacia, solos lateríticos.

A chuva constitui a forma principal das precipitações na bacia do Paraná. Pode-se dizer que a neve, praticamente, não desempenha

papel importante na área. O granizo é observado com mais frequência, mas é de importância local; é um fenômeno que se verifica em pequenas partes da frente de aguaceiros, escapando, por isso, à observação nas estações meteorológicas e pluviométricas (ibidem).



Figura 28 - Mapa geológico simplificado do maciço alcalino de Poços de Caldas, (adaptado de Schorscher & Shea, 1991).

O mapa de isoietas apresentado por Rebouças (1980) mostra que a pluviometria média anual (1931-1960) varia de 2.400 mm a 1.000 mm. O intervalo 1.200-1.400 mm abrange, virtualmente, todo o domínio intertropical da bacia sedimentar. Os valores superiores a 1.400 mm formam figuras concêntricas, atingindo o máximo de 2.400 mm no domínio montanhoso do Paraná e do norte de Santa Catarina.

O sistema aquífero mais importante da região, representando cerca de 80% do potencial hidrogeológico da bacia do Paraná, é o aquífero Guarani (Botucatu-Pirambóia). Um sistema aquífero é definido como um conjunto formado por uma ou mais unidades litoestratigráficas que apresentam continuidade hidráulica, características hidrodinâmicas, condições de recarga, circulação e descarga, e de qualidade de águas relativamente semelhantes. Sob essa ótica, Rebouças (1976) denominou de sistema aquífero Botucatu ao conjunto litoestratigráfico formado pelas Formações Pirambóia e Botucatu, porém Rebouças (1994) opinou pela necessidade de revisão do conceito, considerando-as como formando dois sistemas aquíferos distintos em razão de conhecimentos mais recentes sobre os respectivos modelos deposicionais, características faciológicas, de permeabilidade e, sobretudo, de qualidade das águas, em que se destacam os teores de fluoreto associados aos fácies lacustres da Formação Pirambóia (Fraga, 1992).

O Guarani é um aquífero confinado na maior parte da sua extensão, sendo livre apenas nas bordas da bacia. Sua espessura aumenta no sentido do centro da bacia, onde a superfície potenciométrica da água apresenta características de artesianismo (os níveis d'água são de 400 m ao norte, podendo atingir 1.000 m no sul, conforme salienta Rebouças, 1988). As direções de fluxo das águas subterrâneas convergem das bordas da bacia para o seu eixo central, por onde passa a resultante geral do fluxo de direção sudoeste (Figura 29).

A influência do relevo é importante na caracterização das condições de exploração dos aquíferos da bacia do Paraná através de poços. Efetivamente, os níveis d'água dos aquíferos livres tornam-se profundos a muito profundos no domínio dos altiplanos e serras, enquanto podem chegar a ser subaflorantes nas zonas deprimidas do relevo. Os aquíferos confinados, principalmente o Guarani, apresentam condições de artesianismo nos domínios hipsométricos situados abaixo de 500 m, em média (Rebouças, 1976). De menor importância, do ponto de vista de potencial de exploração, aparecem as zonas aquíferas da Formação Serra Geral e Grupo Bauru (Rebouças, 1980). Outros aquíferos inseridos nos Grupos Paraná,

Tubarão e Passa-Dois encontram-se restritos principalmente a algumas zonas no domínio dos afloramentos, tornando-se rapidamente proibitivas as possibilidades de exploração em virtude das grandes profundidades a que são projetadas, na medida em que se caminha para o centro da bacia (ibidem).

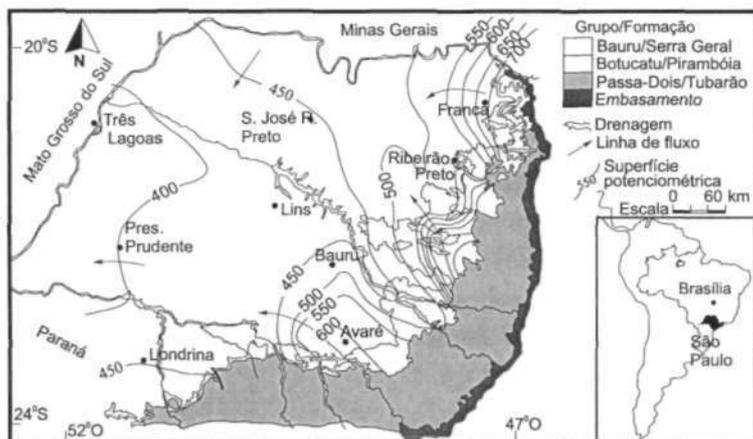


Figura 29 - Representação do mapa da superfície potenciométrica do aquífero Guarani no Estado de São Paulo (segundo Silva 1983).

As características granulométricas dominantes da Formação Botucatu são de arenitos bem selecionados e muito finos, o que confere ao aquífero Guarani propriedades hidrodinâmicas de porosidade/permeabilidade intergranular, relativamente homogêneas e isotrópicas. Os sedimentos da Formação Pirambóia, ao contrário, foram formados em ambiente lacustre/fluviar, resultando numa grande variedade granulométrica, predominando as misturas, em proporções variadas, de siltitos, areias e argilas (Rebouças, 1994).

Os coeficientes de condutividade hidráulica do aquífero Guarani, determinados pelos testes de formação nos poços de prospecção de petróleo, têm valores que variam entre $K = 10^{-3}$ cm/s (0,864 m/dia) e 10^{-4} cm/s (0,086 m/dia) e porosidade entre 16% e 24% (Rebouças, 1976).

Uma meia centena de testes de bombeamento de poços para água, interpretados pelo método de Theis/Jacob, indica valores de

condutividade hidráulica $K = 10^{-2}$ cm/s (8,64 m/dia) para a Formação Botucatu propriamente dita, e de $K = 10^{-3}$ cm/s (0,864 m/dia) para os sedimentos fluviais da Formação Pirambóia e correlatas. Os coeficientes de porosidade efetiva variam entre $S_y = 10$ e 20% nos seus domínios em condições de aquífero livre, enquanto os coeficientes de armazenamento variam entre $S = 10^{-3}$ e 10^{-6} , à medida que cresce o nível de confinamento (Rebouças, 1994).

No planalto de Poços de Caldas, a temperatura média anual corresponde a 19°C, refletindo a altitude, cujo valor médio é de cerca de 1.300 m acima do nível do mar. A temperatura máxima situa-se em torno de 36°C e a mínima ao redor de 1 °C, indicando a possibilidade de que teria ocorrido geada na região durante fases climáticas mais frias no passado (Amaral et al., 1985).

A meteorologia da região é caracterizada pela ocorrência de períodos de seca e de alto índice pluviométrico. Mais de 80% da precipitação ocorre entre outubro e março, verificando-se a pluviometria máxima nos meses de dezembro e janeiro, cada um acumulando cerca de 30 cm de chuva, e, durante a estiagem, a pluviometria atinge valores de até 3 cm num mês (Lei, 1984). A precipitação média no período de 30 anos é de 1.700 mm, embora variabilidades anuais ocorram, como os 2.710 mm verificados no ano de 1983 (Bonotto, 1989). Amaral et al. (1985) apontaram a ocorrência de mais de 120 dias de chuva por ano.

Em geral, os solos tendem a ser uniformes no planalto de Poços de Caldas, graças ao intemperismo profundo; a superfície do terreno tende a ser homogênea em caráter, sendo a vegetação típica o campo cerrado, sobretudo, na porção sul do planalto. Também ocorrem outras unidades de vegetação como mata, savana e agreste, porém a prática anual de queimadas em algumas áreas deixa pouco húmus no terreno. Os solos são predominantemente siltosos e argilosos; o intenso intemperismo do clima tropical contribuiu para que os solos superficiais tendam a ser uma mistura de fina textura de caulinita, gibbsita e limonita. A escavação do solo por insetos também é uma atividade marcante na área, destacando-se as térmitas, cujas colônias abandonadas são utilizadas por bioturbadores de maior

porte, que fazem uso de túneis com aproximadamente 15 cm de diâmetro (Holmes et al., 1992).

Uma característica marcante do planalto de Poços de Caldas é a presença de grandes falhamentos, com várias orientações, que cortam indistintamente o embasamento cristalino, os sedimentos da bacia do Paraná e o maciço alcalino. A presença de falhas e fraturas profundas e abertas criou condições para a infiltração de águas meteóricas e para a formação de águas termais em meio fissurado, cuja composição não está relacionada a nenhuma manifestação tardia de processos vulcânicos ou magmáticos profundos, porém é determinada exclusivamente por processos de lixiviação das rochas (Cruz & Peixoto, 1989). Assim, não se verificam aquíferos granulares superficiais de importância, ocorrendo na área do planalto de Poços de Caldas os aquíferos em meio fraturado. As águas subterrâneas ocorrem em nascentes difusas e fontes pontuais frias ou termais, estas últimas localizadas sobretudo na depressão da cidade de Poços de Caldas, podendo ser identificadas: uma zona aquífera rasa, de pequena profundidade; uma zona aquífera intermediária e uma zona aquífera de circulação profunda (ibidem). Às duas primeiras zonas, está relacionada a maior parte das fontes e águas exploradas em poços tubulares (até 200 m de profundidade), e à última zona estão associadas as fontes termais.

A origem das águas termais está relacionada a um extenso e profundo sistema de fraturas abertas, do qual foram identificadas em fotos aéreas pelo menos três direções principais: N14°E, N50°E e E-W (ibidem). As emergências das águas termais mais conhecidas na cidade de Poços de Caldas localizaram-se no ponto de cruzamento ou interconexão dessas três fraturas principais. A profundidade aparente de circulação das águas termais, estimada com base na condutividade térmica das rochas, geotemperatura da sílica, densidade de fluxo térmico e temperatura média anual da superfície, é da ordem de 1.800 a 2.700 m (ibidem).

Etchebehere (1990) apresentou um modelo de sistema geotermal para o planalto de Poços de Caldas, cuja configuração básica

está ilustrada na Figura 30. Conforme se nota, a fonte termal está posicionada imediatamente sobre a faixa de ascensão dos fluidos, embora pudesse estar situada em posições adjacentes, caso ocorressem deflexões do fluxo aquoso mais próximas da superfície, como consequência de gradientes hidráulicos localizados. O modelo levou em conta vários atributos de natureza hidrológica, topográfica, geotérmica e estrutural, constituindo uma boa representação dos possíveis fluxos de água subterrânea no maciço.

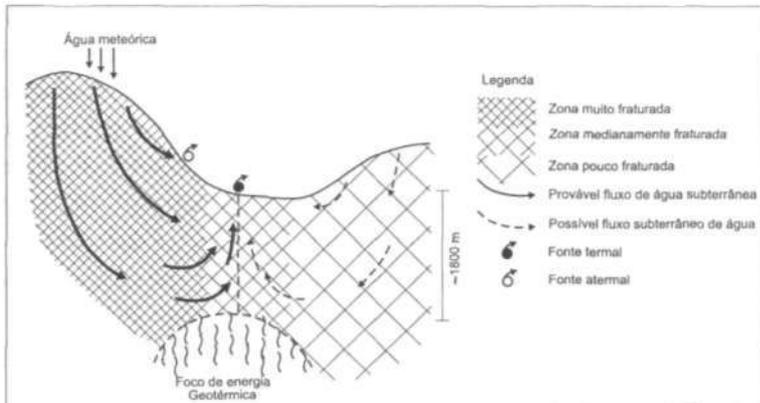


Figura 30 - Modelo conceitual de circulação de águas subterrâneas no planalto de Poços de Caldas (segundo Etchebehere, 1990).

Locais de coleta das amostras

Para avaliar a transferência de radônio da fase sólida para a líquida no aquífero Guarani, foram realizados experimentos em laboratório envolvendo seis amostras de rochas das Formações Botucatu e Pirambóia, coletadas na bacia do Rio Corumbataí, no Estado de São Paulo. Uma fração pulverizada de cada amostra foi passada em peneira de 32-60 mesh (0,25-0,50 mm), tendo sido separada uma quantidade de 500 g, a qual foi inserida em frasco de vidro de borossilicato de 1.000 ml, posteriormente preenchido com água destilada à temperatura e pressão ambientes. Cada frasco foi vedado com tampa contendo dois tubos de náilon acoplados a man-

gueiras de neoprene, mantidas seladas com pinças de *Hoffmann*; os tubos foram usados para fazer conexão com o sistema de degaseificação descrito no Apêndice. Os recipientes permaneceram vedados durante cerca de 40 dias, após o que se efetuou a extração do ^{222}Rn acumulado na água destilada pelo emprego da metodologia utilizada na Inglaterra para as amostras de rochas e solos, conforme descrito no Apêndice.

Para investigar o comportamento dos isótopos de urânio ^{234}U e ^{238}U , visando discutir o seu uso como traçadores naturais em condições climáticas e hidrogeológicas distintas daquelas existentes nas situações estudadas na Inglaterra, foram selecionados, para amostragem, aquíferos situados na bacia sedimentar do Paraná e no maciço alcalino de Poços de Caldas. Um extenso programa de coleta de amostras de águas subterrâneas foi realizado durante vários anos, envolvendo, sobretudo, o aquífero Guarani na bacia do Paraná e fontes termais e atermais na cidade de Poços de Caldas. Tendo em vista a grande extensão do aquífero Guarani e a escassez de recursos para conduzir uma investigação abrangendo toda a bacia sedimentar do Paraná, sua amostragem restringiu-se, principalmente, a poços tubulares profundos perfurados em municípios localizados no Estado de São Paulo; porém, apesar disso, graças à sua distribuição espacial, ela é representativa da tendência geral de convergência das direções de fluxo das águas subterrâneas para o eixo central da bacia.

A seleção dos poços perfurados no aquífero Guarani ocorreu por meio de visitas periódicas aos escritórios do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), em São Paulo e Araraquara, baseando-se, sobretudo, na disponibilidade de dados de análises químicas das águas e de dados descritivos dos poços como altitude, profundidade, cota do topo do aquífero, cota do nível potenciométrico e perfil litológico. Sob esse aspecto, resalta-se a importância do trabalho de Silva (1983), que contribuiu de maneira decisiva para a escolha dos locais de amostragem, suprimindo também inúmeros dados de interesse. No Quadro 21 constam os parâmetros descritivos de 61 pontos de coleta de águas

subterrâneas do aquífero Guarani (amostras 1 a 61), onde se nota que alguns perfis litológicos indicam que as perfurações interceptaram apenas a Formação Pirambóia (amostras 9, 27 e 33) e que 22 descrições não diferenciaram as Formações Botucatu e Pirambóia. Os perfis descritivos dos poços correspondentes às amostras 36, 37 e 38 foram obtidos no escritório regional do Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto (Daerp), em Ribeirão Preto, enquanto para as amostras 39 e 48 foram conseguidos perante o Serviço de Abastecimento de Água e Esgotos, respectivamente, da Prefeitura Municipal de Sertãozinho e da Prefeitura Municipal de Descalvado. A descrição do perfil do poço correspondente à amostra 5 foi elaborada a partir de parâmetros fornecidos pelo Sr. Edson Jacomossi, presidente do Sistema Integrado Thermas, e a partir da secção geológica esquemática inserida em DAEE (1979). Uma outra secção geológica publicada pelo DAEE (1976) serviu de base para a elaboração do perfil do poço do qual se coletou a amostra 16, ao passo que o perfil litológico apresentado por Fraga (1992) descreveu o ponto de coleta da amostra 3. Em alguns casos, optou-se pela não discriminação de Formações descritas, apresentando-se apenas o Grupo do qual fazem parte, com o propósito de tornar o Quadro 21 mais compreensível. Algumas perfurações penetraram formações geológicas subjacentes ao aquífero Guarani, como é o caso daquelas referentes às amostras 4, 5, 6, 13, 18, 25, 26, 27, 50 e 60.

A maioria dos poços perfurados destina-se ao abastecimento das populações urbanas dos municípios onde se localizam, sendo a água utilizada principalmente para consumo doméstico e industrial. Em alguns casos, as características termais apresentadas pelas águas de poços profundos permitem o seu uso em balneários, para finalidades de recreação. Antigos poços profundos perfurados pela Petrobras para a prospecção de petróleo são agora utilizados no fornecimento de água, como é o caso, por exemplo, daqueles situados em Presidente Epitácio, Três Lagoas e Lins, dos quais se coletaram, respectivamente, as amostras 5, 16 e 25.

Quadro 21 – Características dos poços tubulares profundos perfurados no Grupo Tubarão e nas Formações Botucatu e Pirambóia, cujas águas foram analisadas neste estudo quanto à presença de isótopos de urânio e radônio

Amostra N ^o	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profundidade (m)	Cota*			Litologia**	Localização
		Latitude	Longitude			T. A. (m)	N. P. (m)	Pressão (bar)		
1	Cornélio Procopio	23°10'39"S	50°40'22"W	650	1.082	-210	440	228,5	SG (0-860); BP (860-1002)	Cia. Iguaçu de Café Solável (BR 369-km 88)
2	Cornélio Procopio	23°10'39"S	50°40'22"W	586	979	-220	424	214,2	SG (0-806); BP (806-955)	Cia. Iguaçu de Café Solável (BR 369-km 88)
3	Londrina	23°19'21"S	51°09'49"W	450	960	-396	>450	224,8	SG (0-846); Bo (846-884); Pi (884-960)	Thermas de Londrina
4	Paraguaçu Paulista	22°25'21"S	50°33'38"W	474	3.663	-500	430	258,7	BA (0-64); SG(64-974); Bo (974-1250); PD (1250-2050); TU (2050-3554); PA(3554-3663)	Thermas de Paraguaçu Paulista
5	Presidente Epitácio	21°46'29"S	52°05'27"W	258	3.953	-1365	368	430,4	BA (0-90); SG (90-1623); Bo (1623-1976)	Thermas de Presidente Epitácio
6	Presidente Prudente	22°06'45"S	51°22'43"W	407	1.800	-1033	420	382,0	BA (0-218); SG (218-1440); Bo (1440-1570); Pi (1570-1730); PD (1730-1800)	Sabesp (Rua Cristo Redentor, n° 20)
7	Araçatuba	21°12'40"S	50°26'21"W	355	969	-589	>355	250,8	BP (944-969)	Thermas da Noroeste
8	Araçatuba	21°12'40"S	50°26'21"W	410	1.200	-557	>410	257,6	BA (0-25); SG (25-970); BP (970-1300)	DAEA (Av. Bagaçu, n° 1.530)

continuação

Amostra N°	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profundidade (m)	Cota*			Litologia**	Localização
		Latitude	Longitude			T. A. (m)	N. P. (m)	Pressão (bar)		
9	Anallândia	22°07'36"S	47°41'00"W	835	86	785	823	14,1	Mi (0-20); Di (20-50); Pi (50-86)	ETA da Prefeitura Municipal (Faz. Palmeiras)
10	Itirapina	22°15'13"S	47°49'05"W	775	130	775	765	0,9	BP (0-130)	Fundição Itirapina Indústria e Comércio Ltda.
11	Itirapina	22°15'13"S	47°49'05"W	880	129	880	797	0,9	BP (0-69); Di (69-115); BP (115-129)	Posto e Churrascaria da Fonte
12	Fernandópolis	20°10'54"S	50°14'32"W	440	1.460	-845	456	341,0	BA (0-75); SG (75-1285); Bo (1285-1460)	Sabesp (Estrada Fernandópolis-Pedranópolis, km 4)
13	Fernandópolis	20°10'54"S	50°14'32"W	480	1.683	-857	449	354,7	BA (0-130); SG (130-1337); Bo (1337-1480); Pi (1480-1645); PD (1645-1683)	Sabesp (Margem do Córrego Gatião)
14	São Carlos	22°00'00"S	47°53'38"W	835	140	744	812	23,7	Mi/BA (0-56); SG (56-86); Bo (86-140)	Indústria Remali (Rua São Joaquim, n° 130)
15	São Carlos	22°00'00"S	47°53'38"W	805	130	715	765	24,7	Mi (0-5); SG (5-90); Bo (90-130)	SAAE (Rua D. Pedro II, s/n°)
16	Três Lagoas	20°47'19"S	51°41'49"W	315	4.582	-508	>315	218,7	SG (0-823); BP (823-1240)	Sanesul (perfuração da Petrobras a 8 km do centro da cidade)
17	Jales	20°10'54"S	50°33'38"W	433	1.323	-572	423	266,9	BA (0-117); SG (117-1005); Bo (1005-1150); Pi (1150-1323)	Sabesp (ao lado do Lar São Francisco)

continuação

Amostra Nº	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profun- didade (m)	Cota*			Litologia**	Localização
		Latitude	Longitude			T.A. (m)	N.P. (m)	Pressão (bar)		
18	Olimpia	20°43'57"S	48°54'33"W	499	2.567	-365	480	228,5	BA (0-58); SG (58-860); Bo (860-1269); PD (1269-1452); TU (1452-2553)	Termas de Olimpia
19	São José do Rio Preto	20°47'19"S	49°22'44"W	490	1.136	-344	449	221,6	BA (0-122); SG (122-834); BP (834-1122); SG (1122-1136)	Prefeitura Municipal (Rua Concheta de Barros Serra, nº 2.560 - Jd. Eldorado)
20	São José do Rio Preto	20°47'19"S	49°22'44"W	467	1.100	-326	442	210,8	BA (0-108); SG (108-793); Bo (793-915); Pí (915-1100)	Prefeitura Municipal (Palácio das Águas)
21	Catanduva	21°07'36"S	48°59'05"W	496	860	39	452	121,9	BA (0-82); SG (82-457); Bo (457-619); SG (619-860)	ETA da Prefeitura Municipal
22	Novo Horizonte	21°27'53"S	49°14'33"W	451	600	31	437	112,1	BA (0-60); SG (60-420); Bo (420-600)	Sabesp (ETA da Prefeitura Municipal)
23	Itápolis	21°34'39"S	48°49'05"W	460	277	184	457	74,0	SG (0-276); Bo (276-277)	Mataouros Municipal
24	Ibitinga	21°43'57"S	48°50'00"W	460	434	170	422	77,7	SG (0-290); Bo (290-430); SG (430-434)	Sabesp (Estação de Captação)
25	Lins	21°39'43"S	49°44'33"W	417	3.459	-189	428	158,4	BA (0-100); SG (100-595); Bo (595-693); SG (693-710); Bo (710-935); Pí (935-1022); Di (1022- 1180); 1250-1300; 2450-2530; 2630-2810); PD (1180-1710); TU (1710-3300); PA (3300-3450)	Sabesp (perfuração da Petrobras próximo à pista para Araçatuba)

Amostra N ^o	Coordenadas		Altitude (m)	Profun- didade (m)	Cota*		Pressão (bar)	Litologia**	Localização	
	Município	Latitude			Longitude	T. A. (m)				N. P. (m)
26	Bauru	22°18'35"S	49°05'27"W	510	295	456	485	15,2	BA (0-54); Bo (54-67); Pi (67-288); PD (288-295)	DAE (Av. Cruzeiro do Sul, ao lado do Córrego Matadouro)
27	Piratininga	22°24'30"S	49°08'11"W	480	140	432	468	13,6	BA (0-48); Pi (48-134); PD (134-140)	Sabesp (próximo ao Ribeirão do Veado)
28	Pederneiros	22°21'08"S	48°47'16"W	450	298	403	445	13,4	SG (0-47); BP (47-296); Di (296-298)	Sabesp (próximo ao Matadouro Municipal)
29	Vanglória	22°25'21"S	48°47'16"W	495	176	369	462	34,3	SG (0-126); Bo (126-176)	Sabesp (ETA do Distrito)
30	Botucatu	22°52'24"S	48°27'16"W	630	134	624	574	2,5	Mi (0-6); BP (6-134)	Fazenda São Camilo
31	São Pedro	22°32'07"S	47°54'33"W	590	150	590	540	0,9	BP (0-150)	Condomínio Serra Verde (Rod. São Pedro - Santa Maria da Serra)
32	São Simão	21°28'44"S	47°34'33"W	613	145	613	603	0,9	BP (0-145)	Colégio Técnico Agrícola
33	Serra Azul	21°17'45"S	47°33'38"W	600	196	545	593	15,5	BA (0-24); SG (24-55); Pi (55-196)	Próximo à Estação de Recalque
34	Serrana	21°12'41"S	47°38'11"W	645	120	630	625	4,9	Mi (0-15); Bo (15-120)	Usina Martinópolis
35	Batatais	20°52'24"S	47°37'16"W	700	266	598	612	27,9	SG (0-102); Bo (102-262); Di (262-266)	Estrada para o Aeroporto (Próximo ao Ribeirão Batatais)
36	Ribeirão Preto	21°10'08"S	47°49'05"W	510	222	470	469	11,5	Mi (0-4); SG (4-40); BP (40-222)	Daerp (Rotatória - Matadouro)

continuação	Amostra N°	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profundidade (m)	Cota*		Pressão (bar)	Litologia**	Localização
			Latitude	Longitude			T.A. (m)	N.P. (m)			
37	Ribeirão Preto	21°10'08"S	47°49'05"W	507	225	453	455	15,2	Mi (0-9); SG (9-54); BP (54-223); SG (223-225)	Daerp (Rua Pará)	
38	Ribeirão Preto	21°10'08"S	47°49'05"W	501	208	469	466	9,4	Mi (0-4); SG (4-32); Bo (32-208)	Daerp (Leite Nílza – Matadouro)	
39	Sertãozinho	21°07'36"S	47°59'05"W	560	353	424	439	36,9	Mi (0-6); SG (6-136); Bo (136-186); Pi (186-353)	ETA da Prefeitura Municipal	
40	Jaboticabal	21°14'22"S	48°19'05"W	540	266	290	585	67,1	SG (0-250); Bo (250-260)	Campus da UNESP	
41	Monte Alto	21°15'13"S	48°30'00"W	585	581	121	521	123,7	BA (0-55); SG (55-464); Bo (464-581)	Estrada para Taiaçu (Próximo ao Córrego Corretas)	
42	Guatubá	21°21'08"S	48°14'33"W	590	600	280	493	83,0	BA (0-24); SG (24-310); BP (310-600)	Margem do Córrego Guaribá	
43	Matão	21°35'30"S	48°22'44"W	542	300	319	523	60,0	Mi (0-12); SG (12-223); Bo (223-300)	Citrosuco (Rua João Pessoa, n° 305)	
44	Guatapará	21°29'35"S	48°02'44"W	514	130	514	507	0,9	Bo (0-130)	ETA da Prefeitura Municipal	
45	Américo Brasileiro	21°43'57"S	48°06'22"W	535	100	535	532	0,9	Bo (0-100)	Clube Náutico (Estrada para Ribeirão Preto)	
46	Araraquara	21°46'29"S	48°10'00"W	650	256	650	618	0,9	BP (0-252); Di (252-256)	ETA da Prefeitura Municipal (Estrada do Ouro)	

continuação

Amostra Nº	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profun- didade (m)	Cota*			Pressão (bar)	Litologia**	Localização
		Latitude	Longitude			T. A. (m)	N. P. (m)	P. (m)			
47	Ibaté	21°57'28"S	48°01'49"W	828	192	670	812	42,7	BA (0-52); SG (52-158); Bo (158-192)	Estação de Captação (Praça de Esportes)	
48	Descalvado	21°54'05"S	47°38'11"W	672	181	530	652	38,5	Mi (0-72); SG (72-142); BP (142 - 181)	SAAE (Jardim do Lago)	
49	Boa Esperança do Sul	21°59'09"S	48°26'22"W	550	151	550	445	0,9	Bo (0-151)	Fazenda Tjuco Preto	
50	Bocaina	22°08'27"S	48°30'54"W	560	312	480	487	22,1	SG (0-80); BP (80-309); PD (309-312)	ETA da Prefeitura Municipal (próximo ao Ribearão Bocaina)	
51	Bariri	22°03'23"S	48°45'27"W	435	145	304	>435	35,6	SG (0-131); Bo (131-145)	ETA da Prefeitura Municipal (Rua Antonio de Queiroz)	
52	Barra Bonita	22°28'44"S	48°34'33"W	444	114	438	440	2,5	Mi (0-6); BP (6-114)	Estação de Recalque da Prefeitura Municipal	
53	Santa Cruz do Rio Pardo	22°54'56"S	49°39'05"W	440	124	326	446	31,1	SG (0-114); Bo (114-124)	Sabesp (estação de Recalque)	
54	Bernardino de Campos	23°01'41"S	49°29'05"W	660	509	333	566	87,4	Mi (0-21); SG (21-327); Bo (327-402); Pi (402-509)	Sabesp (margem do Ribearão Douradão)	
55	Piraju	23°11'50"S	49°22'44"W	540	322	282	518	69,2	SG (0-258); Bo (258-322)	Vila Tibiriçá	
56	Sarutaiá	23°16'03"S	49°29'05"W	750	152	724	742	7,8	Mi (0-4); SG (4-26); Bo (26-145); Di (145 -152)	Sabesp (próximo à saída para Timburi)	
57	Águas de Santa Bárbara	22°52'24"S	49°13'38"W	560	120	552	>560	3,0	SG (0-8); Bo (8-56); SG (56-104); Bo (104-120)	Balneario Águas de Santa Bárbara	

continuação

Amostra N ^o	Município	Coordenadas		Altitude (m)	Profundidade (m)	Cota*			Litologia**	Localização
		Latitude	Longitude			T. A. (m)	N. P. (m)	Pressão (bar)		
58	Avaré	23°06'46"S	48°54'33"W	610	100	600	587	3,6	Mi (0-10); BP (10-100)	Haras Esperança (Rodovia SP 255, km 246,5)
59	Avaré	23°06'46"S	48°54'33"W	640	150	605	588	10,2	Mi (0-8); BA (8-12); SG (12-35); BP (35-150)	Loteamento Vivenda Sol e Mar (Rodovia SP 255, km 170)
60	Agudos	22°27'02"S	49°00'00"W	590	406	449	509	38,2	BA (0-100); SG (100-141); Bo (141-186); SG (186-234); BP (234-404); PD (404-406)	Estação de Recalque da Prefeitura Municipal
61	Jauá	22°16'54"S	48°33'38"W	440	400	225	>440	57,8	Mi (0-8); SG (8-213); Bo (213-400)	Usina Diamante
62	Águas de São Pedro	22°35'30"S	47°53'38"W	530	625	255	>530	--	Mi (0-3); Pi (3-68); PD (68-275); TU (275-625)	Balneário (F. Giboconda - Poço DNPM n ^o 112)
63	Águas de São Pedro	22°35'30"S	47°53'38"W	530	469	290	--	--	Mi (0-3); Pi (3-87); PD (87-240); TU (240-469)	Balneário (F. Juventude - Poço DNPM n ^o 55)
64	Águas de São Pedro	22°35'30"S	47°53'38"W	530	329	323	>530	--	Mi (0-8); Pi (8-22); PD (22-207); TU (207-329)	Balneário (F. Almeida Salles - Poço DNPM n ^o 22)
65	Rio Claro	22°24'30"S	47°29'05"W	560	199	480	526	--	Mi (0-1); Pi (1-49); PD (49-80); TU (80-199)	Clube de Campo (Rodovia Fausto Santomauro, km 3)

* T. A. = topo do aquífero; N. P. = nível potenciométrico.

** Mi = manto de intemperismo; Di = sill de diábasio; Bo = Formação Botucatu; Pi = Formação Pirambóia; BP = Botucatu-Pirambóia / não-diferenciado; SG = Formação Serra Geral; BA = Grupo Bauru; PD = Grupo Passa-Dois; TU = Grupo Tubarão; PA = Grupo Paraná.

Entre parênteses, profundidade em metros.

Um parâmetro extremamente útil para este estudo é a pressão geostática (litostática) exercida por uma coluna de terreno compreendida desde o topo do aquífero até a superfície do solo, conforme definida por Castany (1982). Essa pressão, representada por P , pode ser calculada a partir da expressão:

$$P = P_a + \rho gh$$

onde P_a corresponde à pressão atmosférica, ρ refere-se à densidade média do terreno, g é a aceleração da gravidade e h representa a profundidade do topo do aquífero.

Para estimar esse parâmetro nos poços perfurados no aquífero Guarani, utilizou-se o valor típico de $2,7 \text{ g/cm}^3$ da densidade dos basaltos da Formação Serra Geral como o valor da densidade média do terreno, por ser o aquífero Guarani subjacente à Formação Serra Geral, e também pelo fato de a Formação Serra Geral quase sempre apresentar espessura muito maior que a das demais formações superpostas. Os principais problemas que poderiam ser identificados com o emprego dessa premissa referem-se àquelas situações nas quais a Formação Serra Geral não está sobreposta ao aquífero Guarani, superpondo-se, em vez dela, o Grupo Bauru ou o manto de intemperismo, conforme indicam, por exemplo, os perfis litológicos dos poços referentes às amostras 26, 27, 30, 34, 52 e 58. Contudo, como a densidade real típica dos solos é próxima de $2,7 \text{ g/cm}^3$ e uma vez que para arenitos um valor usual de densidade é $2,2 \text{ g/cm}^3$ (Carmichael, 1990), observa-se não ser significativa a utilização nos cálculos de densidades diferentes daquela do basalto, pois as correções pouco refletiriam nos objetivos do presente trabalho. Quando se utilizam unidades apropriadas, consegue-se expressar o termo de pressão ρgh para o aquífero Guarani como $0,2646h$ (em bar.m^{-1}); tendo em vista a diferença de altitude entre as localidades onde se fez a amostragem, utilizou-se o critério descrito no Apêndice para corrigir a pressão atmosférica P_a , a partir do seu valor no nível do mar (1,013 bar). Assim, os valores obtidos para a

pressão geostática (em bar) nos 61 pontos de coleta de amostras de águas subterrâneas no aquífero Botucatu/Pirambóia estão também representados no Quadro 21, em que se nota que a maior pressão, correspondente a 430,4 bar, foi encontrada na perfuração da Petrobras em Presidente Epitácio para a prospecção de petróleo (local de coleta da amostra 5), relacionando-se com a maior espessura da Formação Serra Geral sobreposta (1.533 m).

Procedeu-se também à amostragem de águas subterrâneas de poços que penetraram no Grupo Tubarão (amostras 62 a 65), três deles localizados na cidade de Águas de São Pedro, conhecida estância hidromineral cuja principal atividade econômica reside no turismo relacionado com a utilização dessas águas pelo balneário municipal. Conforme esclarecem Kimmelman e Silva et al. (1987), os poços denominados Gioconda, Juventude e Almeida Salles há muito tempo têm sido erroneamente designados de "fontes", quando, na realidade, trata-se de perfurações realizadas em 1936 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) num programa de prospecção de petróleo; o poço DNPM n° 55 ("fonte" Juventude) é o único não-jorrante, apesar de ter ocorrido no ano de perfuração o artesianismo de um aquífero contido em camada de arenito (entre 288,28 e 318,84 m de profundidade) (*ibidem*). A amostra 65 diz respeito a um estudo sistemático de águas utilizadas para finalidades de recreação, as quais foram coletadas de poço tubular cujo perfil litológico está descrito no trabalho de Bonotto & Mancini (1992).

O mapa de distribuição dos pontos de amostragem de águas subterrâneas das Formações Botucatu/Pirambóia e Grupo Tubarão está ilustrado na Figura 31, na qual se nota que, com exceção de Três Lagoas, no Estado do Mato Grosso do Sul, Cornélio Procópio e Londrina, no Estado do Paraná, todas as demais localidades situam-se no Estado de São Paulo.

No maciço alcalino de Poços de Caldas, a amostragem de águas subterrâneas foi conduzida em fontes termais e atermas bastante

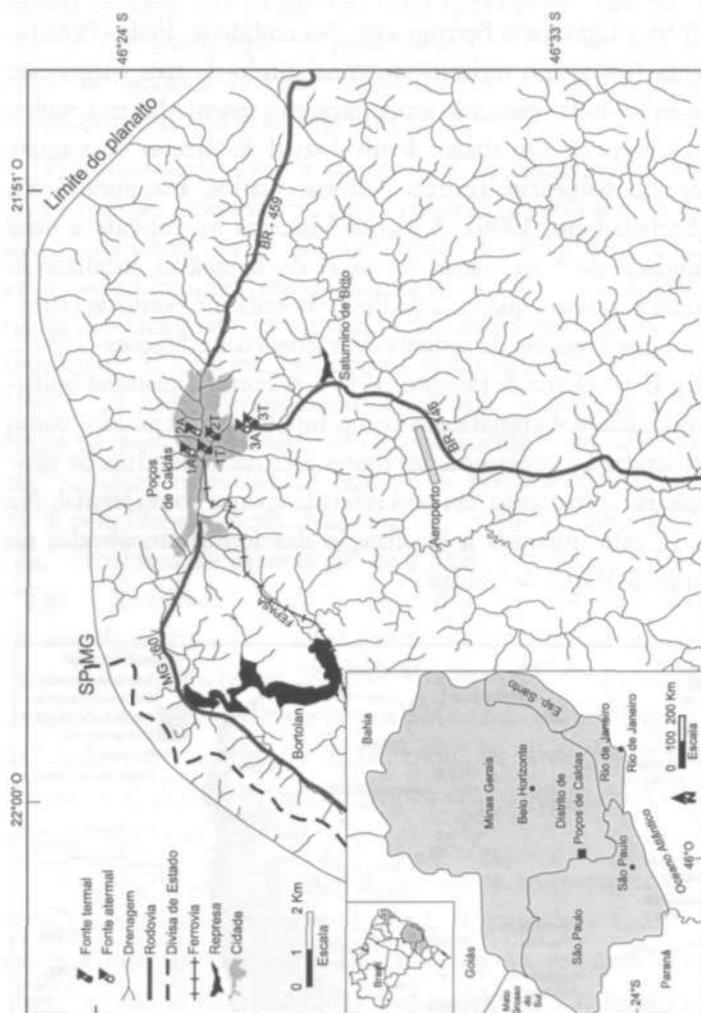


Figura 32 - Localização dos pontos de amostragem de águas subterrâneas do maciço alcalino de Poços de Caldas (adaptado de Echebehere, 1990).

Resultados das análises

As amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani, do Grupo Tubarão e do maciço alcalino de Poços de Caldas foram submetidas à metodologia descrita no Apêndice para a mensuração da atividade de ^{222}Rn , teor de urânio dissolvido e razão de atividade (RA) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, constando nos Quadros 22 e 23 os resultados obtidos. Além disso, determinaram-se no próprio local de coleta a temperatura, o pH, o potencial redox e o teor de oxigênio dissolvido, de acordo com os procedimentos apresentados no Apêndice, estando representados nos mesmos quadros os valores medidos, bem como os resultados das análises químicas envolvendo os principais cátions e ânions dissolvidos. Conforme referido nos próprios quadros, a maioria dos dados foi compilada de trabalhos ou relatórios, porém, quando não disponíveis, sua aquisição fez-se pelo emprego de técnicas convencionais como potenciometria (condutividade), titulação (bicarbonato, carbonato), espectrofotometria com reagentes específicos (cálcio, magnésio, potássio, sulfato, nitrato, sílica), potenciometria com eletrodo seletivo a íons (cloreto, fluoreto), espectrofotometria de absorção atômica (sódio), secagem e pesagem (resíduo seco a 105°C). O Quadro 24 exhibe os resultados da transferência de ^{222}Rn dos arenitos das Formações Pirambóia e Botucatu para as águas.

Quadro 22 – Resultados das análises de amostras de águas subterrâneas de poços tubulares profundos perfurados no Grupo Tubarão e nas Formações Botucatu e Pirambóia

Amostra N°	Data de coleta *	T (°C)	pH	Eh (mV)	O ₂ dissolvido (mg/l)	Condu-tividade (µS/cm 25°C)	22Rn dis-solvido (pCi/l)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	mg/l							U*** (µg/l)	RA*** ²³⁸ U/ ²³⁵ U	
												HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	SiO ₂			RS**
1	08/10/91	45	9,67	-58	2,3	480	2,408	101,0	0,6	1,2	0,1	83	101	26,0	13,0	0,10	0,76	44,0	229	0,23	1,28
2	08/10/91	47	9,24	-31	2,5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,51	1,03
3	08/10/91	38	9,63	-36	2,7	>500	2,453	52,0	0,5	1,2	0,2	58	114	18,0	22,0	0,05	1,80	--	312	0,04	3,90
4	09/10/91	43	9,64	-66	3,2	605	1,202	128,0	0,6	0,5	0,1	97	144	10,0	16,4	--	1,91	49,0	371	0,39	2,74
5	09/10/91	70	8,70	-72	2,8	816	1,009	184,0	1,7	4,9	2,9	189	33	72,0	69,0	0,05	6,50	--	560	1,01	4,29
6	09/10/91	63	8,80	-55	2,4	1100	68	232,0	2,2	4,4	0,1	200	16	93,0	118,0	<0,02	11,50	32,0	603	0,06	1,61
7	10/10/91	42	9,45	-61	2,5	422	1,615	100,0	0,6	0,9	0,3	119	57	17,0	13,5	--	1,37	27,0	276	1,80	1,15
8	10/10/91	42	9,38	-57	3,5	450	1,48	105,0	0,7	1,3	0,2	122	48	26,0	21,0	--	1,34	26,0	286	3,14	1,56
9	20/12/91	25	9,03	-53	6,9	430	2,118	71,2	1,2	0,9	0,2	100	40	0,06	3,4	0,25	0,53	17,7	460	0,07	8,32
10	20/12/91	26	4,76	+150	9,0	12	1,147	0,3	1,4	0,8	0,4	5	--	<2,0	0,5	0,04	<0,10	13,9	39	0,01	2,78
11	20/12/91	25	4,03	+208	8,0	5,6	1,038	<0,1	2,0	0,3	0,6	2	--	<2,0	0,5	0,04	<0,10	7,3	31	0,01	1,81
12	28/05/92	59	9,26	-88	9,0	461	763	102,0	0,8	1,5	0,2	92	30	36,0	46,5	0,01	0,58	8,7	337	2,15	1,05
13	28/05/92	56	9,46	-52	5,0	604	2,902	126,0	1,8	3,7	0,8	81	38	56,0	61,7	<0,20	0,78	31,0	377	2,60	3,02
14	04/06/92	22	5,20	+175	6,0	52	1,324	1,8	2,0	3,0	2,0	11	--	--	1,0	--	0,10	30,0	70	0,02	1,93
15	04/06/92	23	5,53	+170	6,5	48	690	1,2	1,7	5,0	1,0	21	--	--	0,5	0,04	0,10	32,0	66	0,15	3,24
16	06/10/92	46	9,00	+67	2,3	778	94	160,0	0,8	4,5	0,2	132	44	50,0	86,2	--	1,49	23,0	471	1,70	4,56
17	07/10/92	52	8,70	-68	1,7	434	1,077	86,0	3,1	1,0	0,4	98	36	26,0	23,0	0,24	0,69	8,5	263	4,20	2,27
18	07/10/92	45	9,15	-30	3,0	322	227	82,0	<0,1	0,4	<0,1	95	68	2,4	8,0	5,0	0,33	4,1	236	1,07	2,17
19	07/10/92	45	9,25	-44	2,8	396	1,173	92,5	0,5	0,8	0,4	109	65	9,0	11,0	--	1,18	26,0	246	3,53	1,01
20	07/10/92	46	9,22	-48	2,7	410	292	90,0	1,2	1,6	0,2	113	65	15,0	12,0	0,11	0,78	35,0	270	1,05	8,22
21	08/10/92	37	8,87	-51	3,5	280	1,272	74,0	0,6	<1,0	<0,1	104	68	3,0	1,0	0,01	0,45	29,0	214	0,59	2,91
22	08/10/92	36	9,15	-42	3,6	418	1,131	98,0	0,7	2,4	1,0	102	69	15,0	11,2	--	1,09	27,0	535	1,25	3,63
23	08/10/92	29	6,43	+129	5,5	165	620	5,6	2,1	21,2	6,1	86	--	--	0,5	0,82	0,13	52,0	158	0,06	1,42

continuação		mg/l														(µg/l)		²³⁸ U/ ²³⁵ U			
Amostra N°	Data de coleta *	T (°C)	Eh (mV)	O ₂ dissolvido (mg/l)	Condu- tividade (µS/cm)	222Rn dis- solvido (pCi/l)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	SiO ₂	RS**	U***	RA***	
24	08/10/92	35	8,70	-5	440	1.217	100,0	0,7	2,1	0,6	128	62	22,0	8,0	0,18	0,63	16,7	145	0,25	2,64	
25	09/10/92	41	9,86	-47	4,5	512	1.516	116,0	0,6	2,4	0,6	85	145	13,0	4,7	--	1,02	37,0	327	1,93	2,18
26	09/10/92	30	8,59	+246	6,5	141	1.130	23,5	1,1	5,5	0,2	62	6	--	0,5	0,06	0,19	17,5	100	1,17	2,52
27	09/10/92	27	8,74	+84	7,0	173	158	25,0	0,4	2,7	0,6	33	17	5,0	2,0	0,03	0,10	22,0	137	1,44	2,92
28	09/10/92	30	6,84	+208	5,9	204	1.548	1,8	5,2	37,0	2,1	104	--	10,0	0,4	0,08	0,10	24,0	148	0,73	2,93
29	09/10/92	30	6,77	+139	5,3	139	1.320	5,7	2,0	14,8	2,7	59	--	--	3,6	0,04	--	38,0	98	0,27	2,72
30	23/02/94	27	5,36	+233	9,5	23	737	0,8	2,9	0,9	0,6	5	--	<2,0	1,0	0,77	<0,10	19,0	46	0,03	1,41
31	23/02/94	32	5,89	+196	9,5	14	1.545	<0,1	0,7	1,3	1,0	6	--	<2,0	1,5	0,32	<0,10	12,4	30	0,09	1,29
32	27/04/94	27	4,91	+307	5,5	62	3,0	2,2	4,0	2,0	12	--	--	2,5	2,60	0,10	11,0	34	1,51	5,31	
33	27/04/94	28	5,20	+411	4,6	49	2.024	1,8	3,0	5,2	0,7	21	--	--	0,5	0,01	0,08	24,6	58	0,61	5,58
34	27/04/94	28	5,53	+354	5,8	77	214	3,1	1,0	8,0	2,0	23	--	--	4,0	1,81	0,18	--	80	0,56	2,17
35	27/04/94	31	6,78	+549	5,5	84	1.259	12,8	4,6	3,2	<0,1	33	--	1,0	0,5	0,01	0,20	1,2	61	0,78	1,20
36	27/04/94	31	5,40	+168	4,5	45	550	1,2	4,6	<0,1	0,7	14	--	<0,1	5,0	5,55	0,14	27,8	100	0,60	1,74
37	27/04/94	31	5,61	+31	5,1	36	333	1,1	10,8	0,4	0,5	13	--	<0,1	2,5	0,31	0,14	24,2	120	0,13	7,52
38	27/04/94	31	5,57	+92	4,7	61	718	3,1	6,8	<0,1	0,8	18	--	<0,1	4,5	5,50	0,11	26,9	120	0,24	2,68
39	27/04/94	33	7,28	+256	5,7	205	302	10,5	5,8	<0,1	0,6	11	--	<0,1	0,8	0,01	0,30	24,3	140	0,74	4,66
40	27/04/94	29	8,52	+178	3,0	215	562	28,4	1,8	16,8	0,8	95	--	2,0	9,8	--	0,19	16,1	133	2,21	2,33
41	28/04/94	38	7,50	+149	3,7	171	1728	18,6	2,4	19,0	1,0	92	--	--	1,0	0,02	0,15	14,9	104	1,18	1,17
42	28/04/94	37	7,52	+190	5,8	181	149	15,4	2,7	18,4	4,1	95	--	--	0,04	0,18	10,7	117	0,26	9,29	
43	28/04/94	31	6,78	+241	7,0	334	1.319	4,5	1,4	35,2	11,5	120	--	0,9	6,9	--	0,78	9,6	281	0,05	1,64
44	28/04/94	30	6,09	+268	6,9	28	367	0,7	2,0	4,0	<1,0	14	--	--	0,2	0,12	0,10	18,0	40	0,59	5,21
45	28/04/94	31	6,41	+222	7,1	107	594	7,4	4,0	10,0	<1,0	50	--	--	0,1	0,02	0,10	23,0	282	0,28	1,22
46	28/04/94	30	5,72	+203	7,4	43	3	0,4	3,1	3,1	1,2	14	--	--	--	0,04	0,15	19,7	42	0,04	2,56
47	28/04/94	29	6,43	+314	7,1	61	1.357	1,5	3,1	6,0	2,0	18	--	--	0,5	2,27	0,10	29,0	70	1,15	6,23
48	12/05/94	23	5,88	+278	8,8	45	153	2,0	4,3	0,5	0,6	18	--	<0,1	2,0	0,03	0,54	26,0	72	0,16	4,50
49	12/05/94	22	6,25	+207	9,4	192	482	1,2	3,2	38,0	2,0	123	--	2,0	0,5	0,01	0,18	--	124	0,05	3,37
50	12/05/94	26	6,90	+160	8,3	311	268	7,2	2,0	50,4	5,1	158	--	--	3,5	--	0,20	44,0	222	0,15	27,88

continuação

Amostra Nº	Data de coleta *	T (°C)	pH	Eh (mV)	O ₂ dis- solvido (mg/l)	Condu- tividade (µS/cm 25°C)	22Rn dis- solvido (pCi/l)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	mg/l					U*** (µg/l)	RA*** 238U/235U				
												HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻			F ⁻	SiO ₂	RS**	
51	12/05/94	26	6,55	+569	8,0	425	492	2,9	4,1	37,6	5,6	125	--	--	1,0	--	0,10	26,0	156	0,91	3,87	
52	12/05/94	23	6,08	+251	9,8	200	528	5,4	2,7	24,0	6,0	88	--	--	3,5	1,13	0,26	56,0	144	0,13	3,05	
53	22/03/95	24	8,26	+457	9,0	112	1.240	19,0	0,5	5,0	0,3	47	7	--	0,5	0,06	0,22	24,0	91	1,14	1,94	
54	22/03/95	28	6,60	+200	7,0	200	2.337	14,5	1,6	26,6	2,7	102	--	--	<2,0	2,2	0,10	0,14	37,0	158	0,71	5,31
55	22/03/95	26	6,58	+632	8,5	195	--	17,0	1,8	21,0	1,3	92	--	--	<2,0	1,5	0,40	<0,10	54,0	158	1,06	4,04
56	22/03/95	23	6,39	+164	8,0	84	111	6,1	2,9	9,5	1,0	41	--	--	<2,0	0,3	0,04	0,17	39,0	99	0,10	3,87
57	22/03/95	28	7,58	+112	8,5	136	339	9,7	2,4	19,8	0,4	72	1	--	<2,0	0,5	0,02	<0,10	42,0	123	4,82	2,19
58	31/03/95	20	5,80	+297	8,3	16	894	0,3	1,9	1,0	1,6	7	--	--	<2,0	0,4	0,04	<0,10	14,0	38	0,08	3,03
59	31/03/95	23	5,94	+144	6,0	129	1.103	4,4	2,2	14,5	4,9	70	--	--	0,5	0,04	0,14	49,0	151	0,09	6,32	
60	31/03/95	27	6,83	+110	6,3	180	298	10,8	2,1	22,3	3,1	91	--	--	3,0	0,9	0,04	0,10	11,2	120	4,00	1,54
61	31/03/95	27	6,56	+86	6,0	143	1.111	7,3	2,7	19,0	1,9	72	--	--	1,0	0,01	0,12	21,0	94	0,28	6,53	
62	31/03/95	23	6,40	+62	6,2	3290	1.167	590,0	2,3	<0,1	0,8	23	--	--	300,0	568,0	0,06	22,97	13,7	1700	0,34	4,80
63	22/03/95	25	8,73	-304	4,5	3850	1.712	670,0	2,9	1,0	0,1	30	17	140,0	1041,2	<0,01	27,72	18,9	1960	0,14	2,37	
64	22/03/95	26	8,54	-168	6,6	3510	360	640,0	1,4	0,7	0,3	35	10	<0,1	885,9	<0,01	35,06	13,0	1880	0,02	3,58	
65	set. a dez./89	22	9,25	-41	3,6	--	202	117,6	0,6	0,2	0,2	180	35	43,7	5,2	<0,01	1,34	7,8	345	0,01	3,70	

Os dados para condutividade, sílica, RS, cátions e ânions foram obtidos nos arquivos do DAEE, exceto para as amostras 7, 8, 19 e 46 (obtidos por Kimmelmann et al., 1986) e amostras 9, 36, 37, 38, 39, 48, 62, 63 e 64, que, juntamente com os demais, foram obtidos neste trabalho. Para a amostra 65, e são representados os valores médios obtidos por Bonotto & Mancini (1992) no período de 21,9 a 6,12.1989.

* Exceto para 22Rn, cuja amostragem foi realizada de julho a dezembro de 1988.

** RS = Resíduo seco a 105 °C.

*** Incerteza analítica de ±10% correspondente a um desvio padrão de 1σ.

Quadro 23 – Resultados das análises de amostras de águas de fontes termais e atermais de Poços de Caldas (MG).

Os dados para condutividade, RS, cátions e ânions são de Cruz (1987), exceto para a amostra 3A, que, juntamente com os demais parâmetros (T, pH, Eh, O₂, U, RA) para todas as outras amostras, foram obtidos neste trabalho

Amostra N°	Fonte	Data de coleta	T (°C)	pH	Eh (mV)	O ₂ dissolvido (mg/l)	Condutividade (µS/cm a 25°C)	mg/l							U** (µg/l)	RA** (238U/235U)			
								Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻			Cl ⁻	F ⁻	RS*
1T	Pedro Botelho	02/06/92	45	9,75	-334	2,1	985	210,7	6,8	1,1	0,4	147,4	146,2	56,2	5,6	24,4	580	0,02	2,26
2T	Micacos	02/06/92	37	9,77	-150	1,8	1.010	214,9	7,2	1,2	0,1	170,6	129,6	62,5	4,0	24,8	579	0,02	2,83
3T	Quissana	02/06/92	27	9,51	-251	7,2	595	137,9	5,0	2,6	0,5	156,2	66,0	43,1	2,6	17,0	398	0,03	3,52
	Sulfurosa																		
1A	Frayha	10/09/92	22	6,02	+164	5,5	10	0,9	1,4	2,4	0,4	4,0	-	0,5	0,7	0,1	22	0,20	1,57
2A	Sinhazinha	10/09/92	23	9,60	-310	2,0	830	217,5	6,0	4,2	0,6	144,1	148,2	77,0	4,3	33,1	574	0,06	1,77
3A	Quissana	02/06/92	20	5,17	+198	6,0	120	6,5	5,5	1,3	0,2	6,0	-	<0,1	5,3	0,1	38	0,18	1,26
	Ferruginosa																		

* Resíduo seco a 105°C.

** Incerteza analítica de ±10%, correspondente a um desvio padrão de 1σ.

Quadro 24 - Resultados da transferência de ^{222}Rn das amostras pulverizadas de arenito das Formações Pirambóia e Botucatu para a água destilada equilibrada com a atmosfera

Sigla da amostra	Formação	Massa (g)	Período de acumulação (dias)	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem do ^{222}Rn (cpm)	Atividade do ^{222}Rn (pCi)
P1	Pirambóia	500	41,1	1.337,3	1093	49,93	277,39 ± 10,54
P2	Pirambóia	500	41,1	588,0	1310	137,66	598,52 ± 21,13
P3	Pirambóia	500	41,2	4.166,4	1004	13,99	66,62 ± 2,70
P4	Pirambóia	500	41,3	2.033,6	1010	32,70	142,17 ± 5,66
B1	Botucatu	500	41,3	3.663,7	2381	40,79	226,61 ± 7,21
B2	Botucatu	500	41,3	1.369,6	1003	49,13	272,94 ± 10,76

6

EVOLUÇÃO HIDROQUÍMICA REGIONAL NO AQÜÍFERO GUARANI

A vasta extensão do aquífero Guarani na bacia sedimentar do Paraná introduz variáveis que afetam a evolução hidroquímica ao longo das direções do fluxo subterrâneo. Ocorrem inúmeros processos que determinam um comportamento diferenciado para os íons maiores, implicando, por isso, mudanças nos fácies hidrogeométricos. Uma vez que tais modificações afetam os mecanismos de mobilização do radônio e dos isótopos de urânio, ^{234}U e ^{238}U e suas aplicações, será realizada, neste capítulo, uma avaliação das principais tendências identificadas.

Relação entre a temperatura, o teor de oxigênio dissolvido e a pressão geostática

Estudos geotérmicos realizados no aquífero Guarani no Estado de São Paulo indicaram uma tendência de aumento da temperatura da água com a profundidade de confinamento do aquífero, em razão do grau geotérmico natural ($1^\circ\text{C}/35\text{m}$). Teissedre & Barner (1981) propuseram uma relação linear entre a temperatura (T, em $^\circ\text{C}$) e a profundidade (P, em metros) do topo do aquífero, expressa pela equação $T = 0,0282 P + 22$, tendo Silva (1983) encontrado a mesma tendência linear a partir dos dados referentes a quase todas

as amostras analisadas neste trabalho, conforme indica sua equação $T = 0,027 P + 22,77$.

Os resultados obtidos neste trabalho para a temperatura (Quadro 22) foram representados em função da pressão geostática definida no capítulo anterior, estando ilustrada na Figura 33 a curva obtida. Segundo se observa, a mesma tendência linear é novamente encontrada (coeficiente de correlação de Pearson r igual a 0,94), uma vez que a pressão geostática está diretamente relacionada com a profundidade do topo do aquífero.

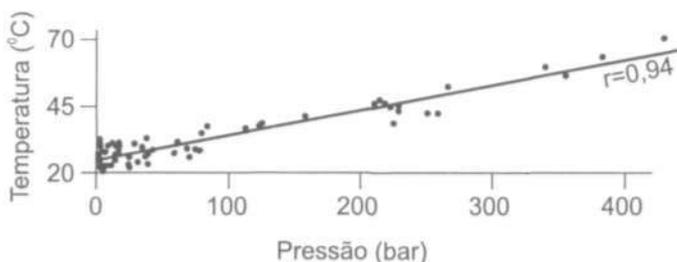


Figura 33 - Relação temperatura *versus* pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

A solubilidade do oxigênio nas águas naturais depende da temperatura e da quantidade de sais dissolvidos. Por exemplo, quando se toma por base o teor de cloreto, se uma amostra a 25°C está isenta desse ânion, a solubilidade do O_2 diminui de 5,77 ml/l para 4,77 ml/l quando a temperatura aumenta para 36°C (Wedepohl, 1969); porém, se o teor de cloreto corresponde a 2 g/l, a solubilidade diminui de 5,65 ml/l a 25°C para 4,68 ml/l a 36°C (ibidem). Uma vez que a temperatura está diretamente relacionada com a pressão geostática no aquífero Guarani, como a solubilidade do oxigênio diminui à medida que a temperatura aumenta, seria de esperar uma correlação inversa entre o teor de oxigênio dissolvido e a pressão geostática, o que efetivamente se verificou para os dados obtidos neste trabalho, conforme ilustra a Figura 34(b). Embora algumas amostras possam ter sofrido aeração durante a coleta, no geral, a

tendência de correlação inversa foi observada, tendo sido a significância do valor obtido para r avaliada a partir da aplicação do teste t

unicaudal, isto é, $t = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}$ com $n-2$ graus de liberdade,

onde n é o número de pares de valores. Nesse teste, rejeita-se a hipótese nula de não-correlação quando o valor calculado para t é igual ou maior que o valor $t_{(\alpha; n-2)}$ encontrado na tabela de valores críticos de Student (α é o nível de significância, fixado em 0,05), situação verificada para $r = -0,69$, correspondente à relação entre o teor de oxigênio dissolvido e a pressão geostática em escala logarítmica (Figura 34(b)).

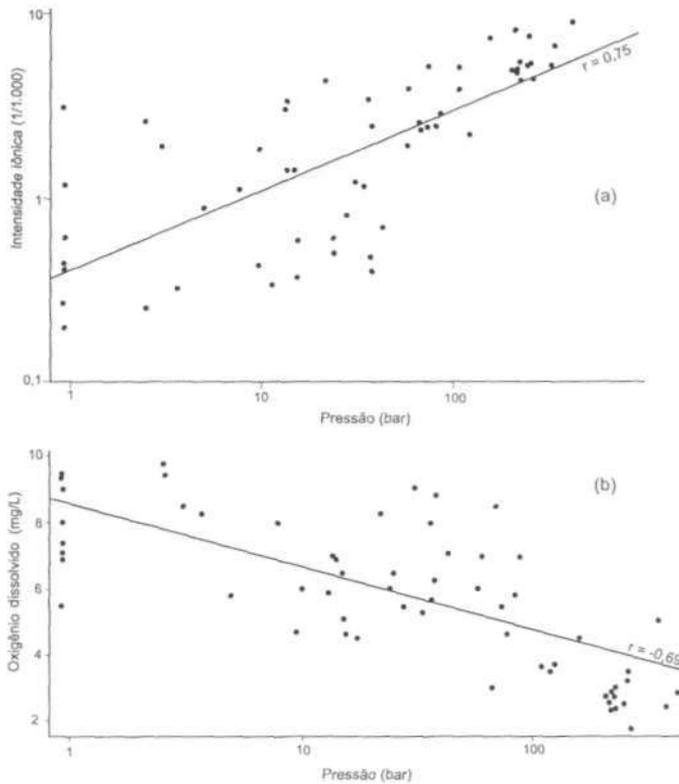


Figura 34 - Relação (a) intensidade iônica versus pressão geostática e (b) oxigênio dissolvido versus pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Relação entre o pH, o potencial redox Eh e a pressão geostática

A utilização de diagramas Eh-pH no estudo de problemas geológicos tornou-se crescente a partir dos trabalhos de Garreis (1959), Baas Becking et al. (1960) e Garreis & Christ (1965). Dados termodinâmicos apropriados para muitas reações devem ser utilizados em condições diferentes da temperatura e pressão do estado padrão (25°C e 1 bar), embora mudanças na pressão não introduzam erros significativos nos contornos de Eh-pH calculados para 1 bar (Brookins, 1988). Considerando os resultados das análises de amostras não usuais de águas, Krauskopf (1979) sugeriu valores de 4 e 9, respectivamente, como limite inferior e superior para o pH das águas naturais, lembrando que nesse intervalo do diagrama ocorrem as mais importantes reações de interesse em geoquímica. Alguns dados de pH obtidos para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani (amostras 1, 2, 3, 4, 7, 8, 12, 13, 18, 19, 20, 22 e 25) excederam o limite superior sugerido por Krauskopf (1979), conforme ilustra a Figura 35, porém a grande maioria realmente situa-se no intervalo de 4 a 9.

Os parâmetros pH e Eh refletem, respectivamente, as atividades de prótons e elétrons no ambiente, contudo, como os prótons neutralizam os elétrons, e vice-versa, ocorre que a predominância de um tipo de carga implicará deficiência do outro. Quatro tipos de reações químicas ocorrem nos ambientes naturais, envolvendo o processo de neutralização, ou seja, sem a participação de prótons ou elétrons, apenas com a participação de prótons, apenas com a participação de elétrons e com a participação de prótons e elétrons, este último sendo o mais comum, e, por isso, afetando tanto o pH quanto o Eh (Baas Becking et al., 1960). Assim, segundo salientam esses autores, uma tendência observada é que dados que possuem baixos valores de Eh são os mais comuns em pH alto do que em pH baixo, ao passo que altos valores de Eh são obtidos principalmente em pH baixo; as características mais acentuadas seriam, então, de sistemas oxidantes ácidos e redutores básicos.

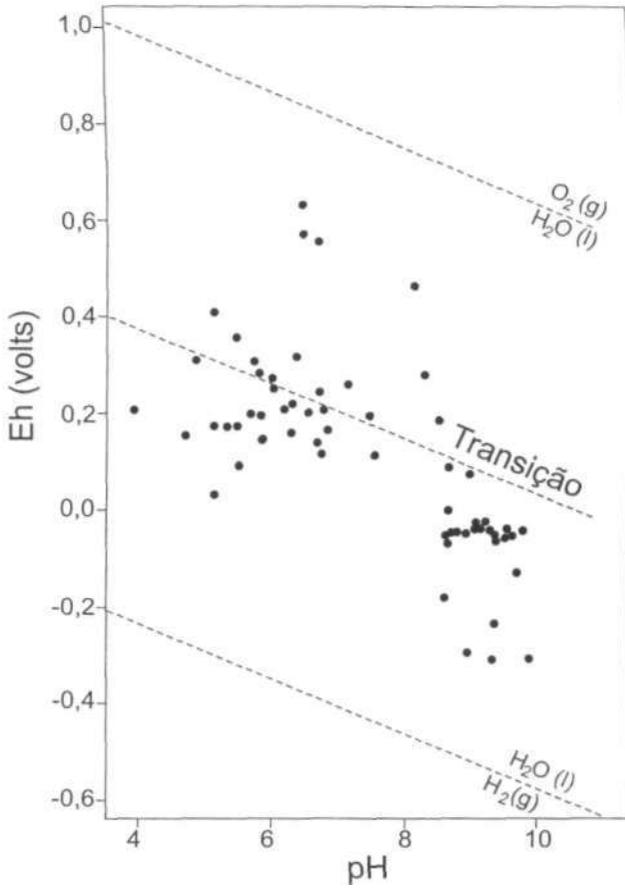


Figura 35 - Diagrama Eh-pH para as amostras de águas subterrâneas da bacia sedimentar do Paraná e do maciço alcalino de Poços de Caldas analisadas neste trabalho.

para as águas subterrâneas, considerando-as próximas da saturação relativamente a CaCO_3 , possuindo, por isso, um pH aproximado de 8,4; já a condição redutora ácida foi considerada típica para águas de pântano, o que é incompatível com as amostras analisadas neste trabalho. A condição oxidante quase neutra tornou-se evidenciada em praticamente quatro casos, porém os dados dos perfis litológicos e das análises químicas (Quadros 21 e 22) não subsidiaram a sua interpretação; Brookins (1988) atribuiu essa característica a águas superficiais, contudo a hipótese de que o meio basáltico fraturado poderia possibilitar a infiltração e mistura dessas águas também não pode ser mais bem avaliada com os dados disponíveis. Convém ressaltar que, em decorrência do grande intervalo de variação da temperatura das águas do aquífero Guarani, todos os valores do potencial redox Eh foram adequadamente corrigidos de acordo com a metodologia descrita no Apêndice, possuindo, por isso, significado a representação dos pontos na Figura 35.

Segundo sugeriu inicialmente Silva (1983) e posteriormente outros investigadores, vários parâmetros das águas subterrâneas do aquífero Guarani sofrem modificações na medida em que aumentam as condições de confinamento do aquífero durante a evolução regional do fluxo subterrâneo. É o que ocorre com o pH, por exemplo, que se torna cada vez mais alcalino, de acordo com o aumento do confinamento do aquífero, conforme indica a representação dos dados obtidos em função da pressão geostática, na Figura 36(b). A crescente alcalinidade, por sua vez, pode se justificar pelo progressivo aumento na concentração de sódio nas águas, na medida em que o fluxo se dirige para a região central da bacia, conforme também sugere a Figura 37, que ilustra os dados obtidos em função da pressão geostática. Quanto ao potencial redox Eh, notam-se novamente modificações de acordo com o grau de confinamento do aquífero, pois os valores da condição predominantemente redutora tornam-se cada vez mais negativos na medida em que aumenta a pressão geostática, isto é, existe uma correlação inversa significativa entre esses parâmetros, segundo indica a Figura 36(a). Nos três casos, a pressão geostática foi representada em escala logarítmica.

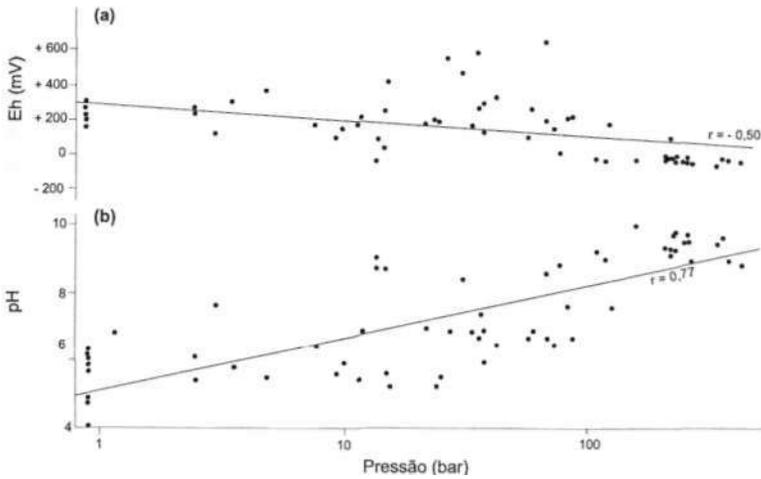


Figura 36 - Relação (a) Eh versus pressão geostática e (b) pH versus pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Relação entre os teores dos ânions dissolvidos, a intensidade iônica e a pressão geostática

As mesmas tendências encontradas para o pH e o sódio foram observadas para a maioria dos ânions referidos no Quadro 22, isto é, bicarbonato + carbonato, cloreto, sulfato e fluoreto, estando representados nas Figuras 37 e 38 os dados obtidos, novamente em função da pressão geostática. O comportamento verificado para o fluoreto confirma as considerações de Hem (1959) de que teores desse ânion superiores a 1 mg/l estão em geral associados a águas sódicas. Embora utilizando diferentes correlações, Silva (1983) também sugeriu que o enriquecimento em sódio das águas subterrâneas estudadas faz-se acompanhar do aumento da concentração dos referidos ânions.

Uma outra maneira de expressar as tendências identificadas para os referidos íons consiste em utilizar a intensidade iônica, definida como $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, onde m_i são as concentrações expressas em moles e z_i são as cargas dos íons (Faure, 1991). Os valores obtidos para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani

estão representados no Quadro 25 e ilustrados em escala logarítmica na Figura 34(a), em função da pressão geostática. O efeito de alguns íons inseridos no Quadro 22 não se correlacionarem com a pressão geostática torna-se anulado pelas correlações significativas ilustradas nas Figuras 37 e 38, resultando no valor estimado de 0,75 para o coeficiente r entre a intensidade iônica e a pressão geostática.

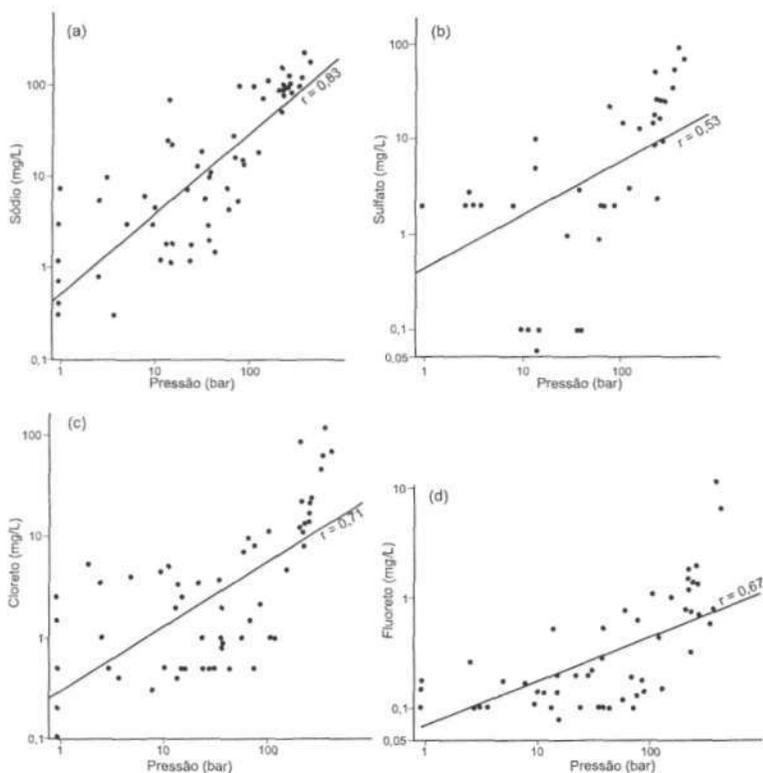


Figura 37 ~ Relação sódio versus pressão geostática, sulfato versus pressão geostática, cloreto versus pressão geostática e fluoreto versus pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

A solubilidade da grande maioria dos minerais aumenta com a temperatura, de maneira que as águas termais normalmente contêm maiores concentrações de sólidos totais dissolvidos lixiviados das rochas do que as águas atermas, conforme também observa-

ram Leonard & Wood (1988). Os resultados obtidos para resíduo seco e condutividade expressos no Quadro 22 também indicam essas tendências, uma vez que o logaritmo desses parâmetros foi correlacionado com o logaritmo da pressão geostática, fornecendo valores significativos de $r = 0,74$ e $r = 0,78$, respectivamente, para a correlação com o resíduo seco e com a condutividade; diagramas ilustrativos desses dados não constam no presente estudo, uma vez que não acrescentam mais informações do que aquele envolvendo a intensidade iônica, representado na Figura 34(a).

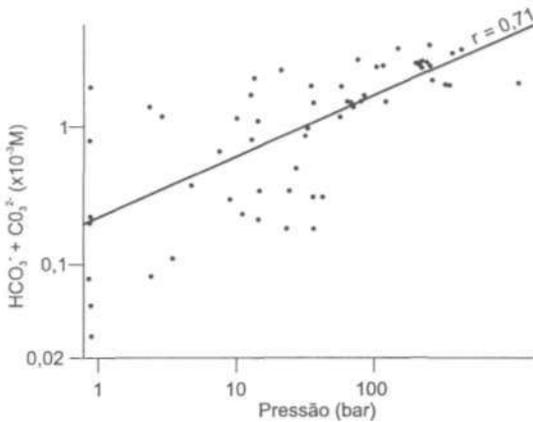


Figura 38 - Relação bicarbonato + carbonato *versus* pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Uma interpretação plausível dos processos responsáveis pelo aumento de salinização no aquífero Guarani em decorrência do aumento da profundidade de confinamento da seqüência pré-vulcânica, Mesozóica, reside no modelo da evolução dos mecanismos de concentração de flúor no sistema água-rocha proposto por Fraga (1992), o qual inclui uma etapa de formação de precipitados químicos ("crostas salinizadas") gerados a partir do processo de ressecamento intenso que sofreu a sedimentação predominantemente arenosa que cobriu a bacia do Paraná no Mesozóico. Segundo o autor, duas fases caracterizaram a ocorrência desses precipitados, a primeira correlacionável à formação do fácies de transbordamento de canal da Formação Pirambóia, que se intensifica gradualmente

com a sedimentação lacustre, e a segunda, correspondente ao período de transição Pirambóia/Botucatu, onde o clímax da sedimentação eólica interrompeu ou estagnou o fluxo superficial, propiciando a formação de corpos isolados; a atuação da temperatura como uma variável catalisadora no processo de dissolução dos precipitados químicos teria favorecido a presença mais acentuada de sulfato, cloreto, fluoreto e sódio nas águas mais confinadas, conforme salientou Fraga (1992).

Quadro 25 - Intensidade iônica e pressão parcial de CO₂ nas águas subterrâneas do aquífero Guarani

Amostra N°	Intensidade iônica (x10 ⁻³)	Pressão parcial de CO ₂ (x10 ⁻³ atm)	Amostra N°	Intensidade iônica (x10 ⁻³)	Pressão parcial de CO ₂ (x10 ⁻³ atm)
1	5,37	0,0376	32	0,60	159,0000
2					
3	4,72	0,0195	33	0,58	145,0000
4	7,43	0,0566	34	0,89	73,6000
5	9,02	0,8410	35	0,81	6,2300
6	10,99	0,4990	36	0,34	64,2000
7	5,16	0,0660	37	0,37	36,7000
8	5,37	0,0763	38	0,44	55,6000
9	3,31	0,1490	39	0,47	0,6750
10	0,20	93,4000	40	2,47	0,2880
11	0,21	198,000	41	2,22	3,5700
12	5,12	0,0901	42	2,38	3,4600
13	6,46	0,0393	43	3,88	21,6000
14	0,49	69,8000	44	0,44	12,8000
15	0,56	63,1000	45	1,20	21,9000
16	7,89	0,2350	46	0,42	30,2000
17	4,33	0,4650	47	0,69	7,3900
18	4,17	0,1770	48	0,37	24,3000
19	4,75	0,1310	49	3,14	66,7000
20	4,85	0,1440	50	4,39	20,0000
21	3,90	0,3460	51	3,45	35,7000
22	5,03	0,1580	52	2,60	72,0000
23	2,40	34,3000	53	1,21	0,3330
24	5,08	0,5390	54	2,76	27,0000
25	7,23	0,0250	55	2,34	24,9000
26	1,44	0,1970	56	1,11	16,8000
27	1,44	0,1190	57	1,90	2,0600
28	3,11	16,2000	58	0,32	10,9000
29	1,16	-	59	1,82	79,9000
30	0,25	23,7000	60	2,42	14,0000
31	0,27	9,0500	61	1,89	20,8000

Uma versão atualizada para microcomputador do programa WATEQ originalmente proposto por Truesdell et al. (1974) (WATEQ 4F) foi utilizada para calcular o equilíbrio químico das espécies inorgânicas relacionadas com os elementos maiores e menores dissolvidos nas águas do aquífero Guarani, baseando-se nos resultados analíticos apresentados no Quadro 22. O programa permite avaliar a química das interações água-rocha, através de reações possíveis de ocorrer em virtude da composição da água, as quais definem se a fase líquida é subsaturada ou supersaturada em relação à fase sólida ou gás numa determinada pressão. O parâmetro fornecido para esse propósito é o índice de saturação mineral (SI), definido como o logaritmo da razão entre o produto da atividade do íon considerado, **IAP** (constante de solubilidade utilizando as concentrações analíticas), e a constante de solubilidade **K** da reação de dissolução de determinado mineral portador daquele íon, isto é, $SI = \log (IAP/K)$. Se $SI > 0$, a solução é supersaturada, podendo ocorrer a precipitação do mineral considerado; contrariamente, se $SI < 0$, a solução é subsaturada, podendo dissolver a fase mineral até que a saturação seja atingida. Das 60 amostras para as quais se utilizou o programa WATEQ 4F, obteve $SI < 0$ em mais de 56 casos referentes aos minerais fluorita, halita e carbonatos magnetita, hidromagnetita, trona, nacolita, natron, termonatrita, artinita, huntita e nesqueonita; para os sulfatos anidrita, gipso, thenardita, mirabilita e epsomita obteve $SI < 0$ nas 40 amostras para as quais se dispõe de análises químicas (Quadro 22). Os resultados sugerem que esses minerais solúveis poderiam estar presentes na composição dos precipitados químicos ("crostas salinizadas") propostos por Fraga (1992), cuja dissolução contribuiria para justificar muitos fácies hidrogeoquímicos observados nas águas do aquífero Guarani.

Sob esse aspecto, quando os resultados das análises químicas das águas são inseridos no diagrama de Piper (1944) modificado de maneira a incluir a presença de fluoreto, conforme ilustra a Figura 39, constatam-se dois fácies hidrogeoquímicos principais: o de águas bicarbonatadas cálcicas e o de águas bicarbonatadas sódicas.

cas. As variações nesses tipos predominantes se verificam em razão de peculiaridades relacionadas com a proximidade do local de coleta em relação à área de recarga, reações químicas ocorrendo durante as interações água-rocha ao longo das direções de fluxo subterrâneo etc. Assim, por exemplo, nota-se que para três amostras na zona de maior confinamento do aquífero, isto é, 6, 13 e 16, o aumento no teor de cloreto e sulfato dissolvidos alterou o caráter de predominantemente bicarbonatado para misto. Além disso, águas com baixo resíduo seco e condutividade, refletindo principalmente a composição da água de chuva por denotar pouca interação com a fase sólida, apresentam caráter misto para os cátions e ânions dissolvidos (amostra 11), ou caráter misto para os cátions dissolvidos (amostras 10, 32, 46 etc). De qualquer maneira, a predominância de bicarbonato é notória em praticamente todas as amostras selecionadas, mesmo naquelas provenientes da zona mais confinada do aquífero.

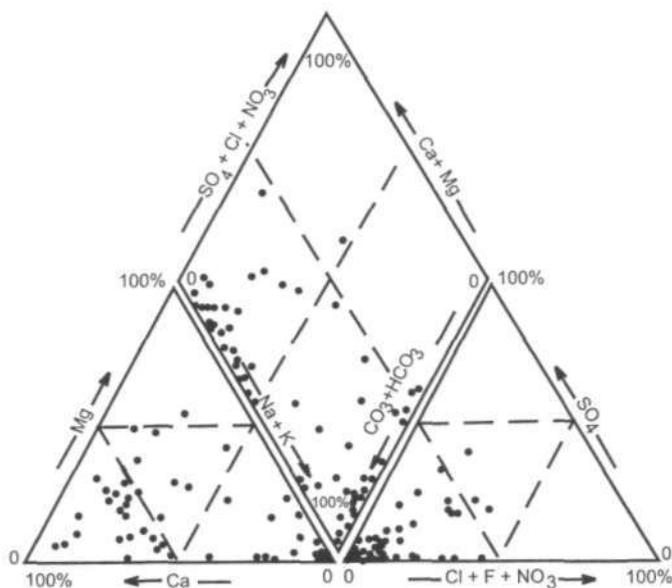


Figura 39 - Classificação das águas subterrâneas do aquífero Guarani segundo o diagrama de Piper. Teores em percentagem de mEq/l.

A pressão parcial de CO_2 e a solubilidade dos carbonatos de cálcio

Uma notável exceção ao comportamento da maioria dos minerais relativamente ao aumento de temperatura constitui o carbonato de cálcio, cuja solubilidade diminui quando a temperatura aumenta. Uma diminuição brusca no teor de cálcio dissolvido nas águas subterrâneas do aquífero Guarani em virtude do aumento da temperatura da água foi constatada por Silva (1983). Reforçando suas observações, cita-se neste trabalho a inexistência de correlação entre o teor de cálcio dissolvido e a pressão geostática, denotando que esse elemento não está sujeito à dissolução crescente acompanhando o aumento da temperatura, conforme verificado para o sódio e demais ânions referidos anteriormente. Além disso, para 16 amostras, a maioria com temperatura superior a 41°C , obteve $\text{SI} > 0$ para a calcita, indicando a possibilidade de ocorrência de sua precipitação, novamente reforçando as considerações prévias; para outros carbonatos, como a aragonita e a dolomita, o número de amostras para as quais se obteve $\text{SI} > 0$ foi um pouco menor, respectivamente 13 e 11.

A mudança na solubilidade dos carbonatos devida ao aumento da temperatura ocorre principalmente em razão de o CO_2 tornar-se menos solúvel quando a temperatura da água aumenta; por exemplo, na pressão de 1 atmosfera, a solubilidade desse gás na água passa de 88 ml/100 ml H_2O a 20°C para 36 ml/100 ml H_2O a 60°C , ou seja, ocorre uma redução de cerca de 60% do valor a 20°C quando a temperatura sofre um incremento de 40°C (Merck, 1960). A redução na solubilidade de CO_2 implica uma diminuição da pressão parcial desse gás, fator que favorece a precipitação dos carbonatos de cálcio. O programa WATEQ 4F também efetua o cômputo desse parâmetro, estando representados no Quadro 25 os valores obtidos; a sua representação em função da pressão geostática (ambos em escala logarítmica) é ilustrada na Figura 40, onde se observa nitidamente a tendência de diminuição da pressão parcial de CO_2 à medida que aumenta a pressão geostática (e, conseqüentemente, a temperatura), confirmando, assim, a possibili-

dade de precipitação dos carbonatos de cálcio. Um aspecto importante decorrente desse processo é a mudança do caráter cálcico do fácies hidrogeoquímico observado na Figura 39, passando para sódico, naquelas situações em que o aumento progressivo do teor de sódio dissolvido em decorrência da elevação de temperatura não é acompanhado por um correspondente acréscimo no teor de cálcio dissolvido.

Convém ressaltar ainda que a estimativa do índice de saturação mineral e de pressão parcial de CO_2 pelo programa WATEQ 4F requer que os dados termodinâmicos tenham sido apropriadamente selecionados, prevendo mudanças nas constantes de equilíbrio em decorrência de variações na temperatura. No caso específico do aquífero Guarani, essa previsão é fundamental, em razão das grandes diferenças de temperatura constatadas. Silva (1983), por exemplo, utilizou uma equação para avaliar a pressão parcial de CO_2 cuja constante de equilíbrio envolvendo a dissolução de CO_2 na água estava definida para 25°C , a qual, ao ser utilizada para amostra a 45°C , forneceu um valor igual à metade daquele obtido pelo programa WATEQ 4F; porém, para amostra a 25°C , os resultados obtidos foram semelhantes, indicando que o programa WATEQ 4F realmente prevê as condições de mudança de temperatura. Quanto a mudanças de pressão, Truesdell et al. (1974) salientam que os seus efeitos nas constantes de equilíbrio da maioria das reações são pequenos para valores de pressão menores que algumas centenas de atmosferas, confirmando as sugestões de Helgeson et al. (1969) de que abaixo de 300°C as constantes de equilíbrio das reações sofrem poucas modificações devidas à pressão, quando o valor não excede 500 bars. O Quadro 21 mostra que a maior pressão obtida no aquífero Guarani é inferior a essa, confirmando assim a aplicabilidade do programa WATEQ 4F para as amostras analisadas.

Radioatividade devida ao radônio dissolvido

Além dos resultados expressos no Quadro 22 para a atividade de ^{222}Rn nas águas subterrâneas do aquífero Guarani, mais três

amostras foram analisadas: uma proveniente de balneário situado na cidade de Maringá (PR) (valor obtido = 3.303 pCi/l) e duas procedentes de poços tubulares profundos perfurados na cidade de Lins (SP) (valores obtidos = 58 e 483 pCi/l). Assim, a atividade de

Rn nas amostras analisadas da porção estudada do aquífero Guarani situa-se entre 3 e 3.303 pCi/l. Na Tabela 3 consta a análise estatística efetuada para os dados obtidos, onde se nota um ajuste dos valores a uma distribuição log-normal, conforme pode ser visualizado na Figura 41. Com isso, é possível obter valores de 330 pCi/l e 1.315 pCi/l, respectivamente, para a mediana e a moda da atividade de ^{222}Rn dissolvido. A CNEN (1988) estabeleceu, entre outros parâmetros, os limites de ingestão anual para um grande número de radionuclídeos, porém nenhum valor de referência foi proposto para o ^{222}Rn , de maneira que essa legislação não pode ser empregada na avaliação da qualidade das águas analisadas. Se os resultados obtidos são comparados com o limite de 300 pCi/l proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Usepa, 1991) para águas destinadas ao consumo humano, é possível constatar que esse limite é ultrapassado para muitas amostras, acarretando especial atenção quanto à utilização da água.

Os dados expressos nos Quadros 21 e 22 para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani foram correlacionados com a atividade de radônio, e a significância do valor encontrado para r foi avaliada a partir da aplicação do teste t unicaudal. A temperatura está diretamente relacionada com a profundidade do topo do aquífero estudado, em virtude do grau geotérmico natural ($1^\circ\text{C}/35\text{ m}$), e, conseqüentemente, com a pressão geostática no aquífero. Uma vez que a solubilidade do oxigênio e do gás carbônico diminui à medida que a temperatura aumenta, seriam esperadas correlações inversas entre os teores desses gases e a pressão geostática, o que efetivamente foi constatado (Figuras 34(b) e 40). Por ser um gás, a mesma tendência de correlação inversa envolvendo o radônio seria esperada, o que, contudo, não sugeriu o coeficiente de correlação obtido.

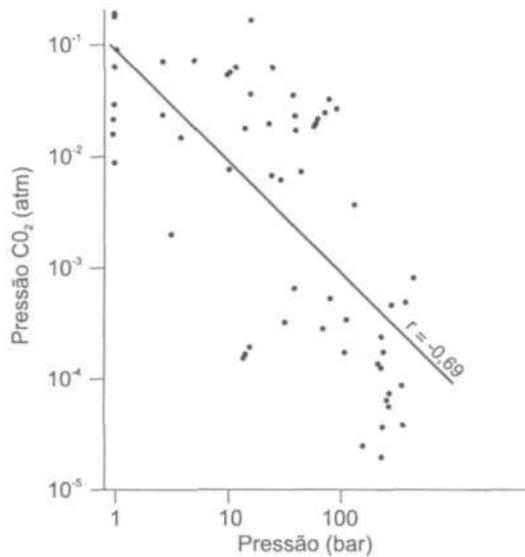


Figura 40 - Relação pressão parcial de CO_2 versus pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Tabela 3 - Avaliação estatística dos dados obtidos para a atividade de ^{222}Rn dissolvido nas amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani

Intervalo de variação (pCi/l)	Atividade média (pCi/l)	Frequência	Frequência percentual (%)	Porcentagem cumulativa (%)
1,86-5,14	2,74	1	1,64	1,64
5,14-14,18	7,55	-	-	1,64
14,18-39,06	20,80	-	-	1,64
39,06-107,61	57,31	4	6,56	8,20
107,61-296,50	157,90	10	16,39	24,59
296,50-816,90	435,05	16	26,23	50,82
816,90-2.250,75	1.198,65	25	40,98	91,80
2.250,75-6.201,33	3.302,56	5	8,20	100,00

Uma interessante relação inversa entre o teor de radônio dissolvido e a transmissividade foi encontrada por Lawrence et al. (1991) que verificaram que altas concentrações de radônio não estão presentes em zonas de alta transmissividade. Apesar dos poucos dados disponíveis para a transmissividade em poços tubulares no aquí-

fero Guarani, obteve-se um valor não significativo para o coeficiente de correlação envolvendo esses parâmetros. Contudo, há que se levar em conta nessa comparação o fato de que os fluxos são diferentes nas duas áreas de investigação, ocorrendo em meio fraturado (rochas cristalinas) na área de Lawrence et al. (1991) e mostrando-se intergranular no aquífero Guarani.

Coefficientes de correlação significativos ocorreram entre o teor de radônio dissolvido e os seguintes parâmetros: sulfato, condutividade e resíduo seco. Embora vários parâmetros das águas subterrâneas do aquífero Guarani sofram modificações à medida que aumentam as condições de confinamento do aquífero durante a evolução regional do fluxo subterrâneo, tal tendência não foi verificada para o radônio, de maneira que as correlações significativas encontradas podem estar refletindo uma dissolução de rádio na interface água/rocha, posterior complexação com sulfato e consequente enriquecimento de radônio na fase líquida.

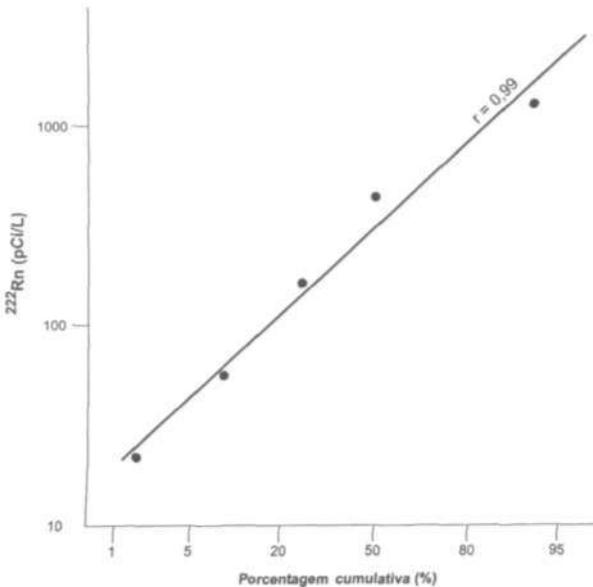


Figura 41 - Atividade média de ^{222}Rn dissolvido versus porcentagem cumulativa para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Com base nas equações apresentadas no Quadro 19 e assumindo que os radionuclídeos na série do ^{238}U estão em equilíbrio radioativo no sistema água-rocha, é possível escrever a seguinte expressão para a produção de dados de ^{222}Rn nas águas:

$$[\text{Rn}] = 337 \rho (1 - \emptyset / \emptyset) E [\text{U}]$$

onde: $[\text{Rn}]$ = teor de Rn na água; $[\text{U}]$ = teor de U na rocha matriz; ρ = densidade da rocha matriz; \emptyset = porosidade da rocha matriz; E = eficiência da liberação de ^{222}Rn .

Analogamente às estimativas efetuadas para os solos e rochas da Inglaterra (área de Mendip Hills), é possível gerar dados de ^{222}Rn nas águas do aquífero Guarani a partir das seguintes premissas:

- (1) porosidade da rocha igual a 15%, representando a média dos valores entre 10% e 20% referidos por Rebouças (1976);
- (2) densidade da rocha igual a 1,65 g/cm³, valor típico encontrado para amostras pouco consolidadas;
- (3) $[\text{U}]$ igual a 0,7 $\mu\text{g/g}$, representando a média dos valores obtidos por Kimmelman et al. (1995) para amostras das Formações Botucatu e Pirambóia;
- (4) as medidas em laboratório do ^{222}Rn liberado das rochas variaram entre 66,6 e 598,5 pCi (Quadro 24), de maneira que o uso da equação definida para E permite estimar valores entre 0,36 e 0,84 (média de 0,63) para esse parâmetro.

Assim, quando esses dados são levados em conta, consegue-se gerar um valor para o ^{222}Rn na água correspondente a 1.390 pCi/l. Conforme se pode notar, o valor modal obtido para o teor ^{222}Rn nas amostras de águas subterrâneas analisadas corresponde a 1.315 pCi/l, muito similar ao gerado a partir dos resultados obtidos nos experimentos de transferência conduzidos em laboratório. Com isso, constata-se que o modelo utilizado para a previsão da atividade de radônio nas águas a partir de parâmetros determinados em laboratório é adequado para interpretar a transferência desse gás no sistema água-rocha correspondente à porção estudada do aquífero Guarani.

7

POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES DO USO HIDROGEOQUÍMICO DOS ISÓTOPOS DE URÂNIO NA BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ E NO MACIÇO ALCALINO DE POÇOS DE CALDAS

O urânio no ambiente hidrológico tem sido identificado como solúvel principalmente na forma de complexos entre o íon uranila e os ânions comumente dissolvidos na maioria das águas oxidantes, comportando-se de maneira relativamente insolúvel em condições redutoras. Esse comportamento tem implicações quando se efetua a avaliação da qualidade das águas, do ponto de vista radiológico, bem como tem suscitado aplicações dirigidas à cronologia, à caracterização de proporções de águas que contribuem numa mistura, ou à prospecção hidrogeoquímica de jazidas de urânio. Neste capítulo, procede-se a uma abordagem relacionada com esses aspectos, por meio dos resultados obtidos na análise das amostras de águas subterrâneas da bacia sedimentar do Paraná e do maciço alcalino de Poços de Caldas.

Mobilização de urânio nas águas subterrâneas do aquífero Guarani

A dissolução de urânio nas águas subterrâneas depende do potencial redox Eh, além de outros parâmetros, sendo uma característica típica a sua mobilização pelas águas oxidantes, quando é solúvel na valência 6+; mas, se prevalecem condições mais reduto-

ras, a solubilidade do ^{238}U torna-se menor, podendo esse nuclídeo sofrer precipitação a partir da solução. Conforme se verifica na Figura 36, as condições redutoras são dominantes no aquífero Guarani, aumentando progressivamente ao longo das direções de fluxo subterrâneo, contudo, em vez de diminuir, o teor de urânio dissolvido apresenta tendência de elevação segundo se nota na Figura 42, a qual ilustra a correlação significativa obtida quando os resultados do Quadro 22 são representados em função da pressão geostática.

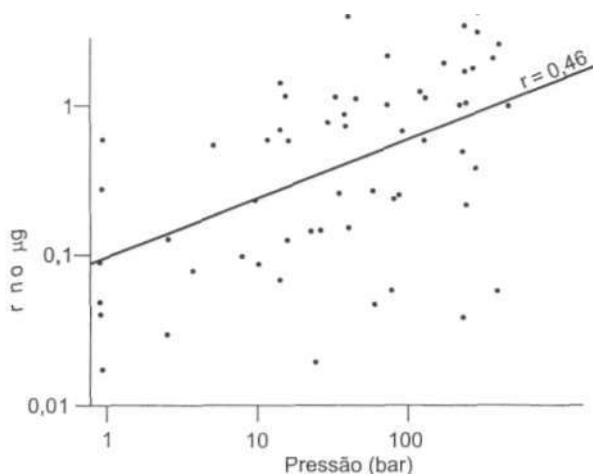


Figura 42 - Relação urânio *versus* pressão geostática para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Uma interpretação plausível para o comportamento "anômalo" do urânio reside na extrema facilidade com que o íon uranila forma complexos com o carbonato, conforme constatado nos experimentos de lixiviação de calcário realizados neste trabalho. Os complexos de carbonato de uranila, por sua vez, aumentam bastante a mobilidade do urânio e a solubilidade da uraninita, pois, quando a pressão parcial do CO_2 aumenta do valor típico de $10^{-3,5}$ atm na atmosfera para 10^{-2} atm nas águas subterrâneas, a solubilidade da uraninita sofre um acréscimo de mais de mil vezes para potenciais redox Eh acima de -0,05 volts (Langmuir, 1978); embora a pressão

parcial do CO_2 no aquífero Guarani diminua à medida que aumenta o seu grau de confinamento (Figura 40); opostamente a essa tendência, constata-se uma dissolução acentuada do bicarbonato e do carbonato, segundo ilustra a Figura 38. Assim, espera-se uma correlação significativa entre o teor de urânio dissolvido e o desses ânions, caso a complexação esteja sendo favorecida, o que efetivamente se verifica na Figura 43, ilustrativa da representação desses parâmetros em escala logarítmica.

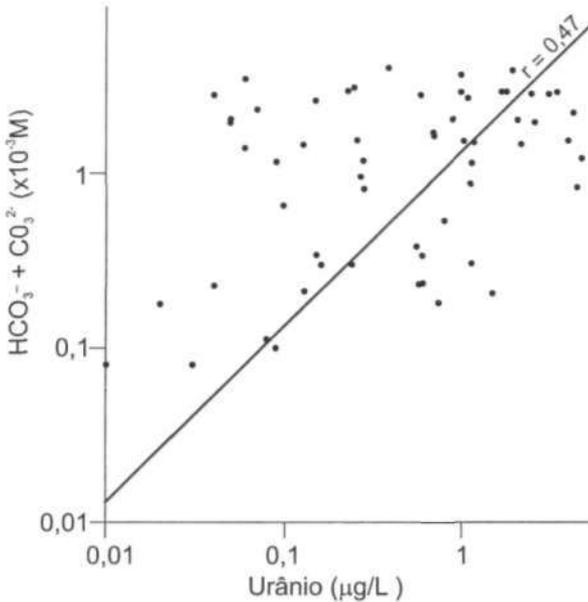


Figura 43 - Relação bicarbonato + carbonato versus urânio para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Uma questão que merece ser bem discutida refere-se à possibilidade de formação de complexos de carbonato de uranila nas altas temperaturas das águas subterrâneas do aquífero Guarani, uma vez que nas águas naturais contendo CO_2 as temperaturas acima de 25°C diminuem a estabilidade dos complexos de carbonato de uranila, favorecendo a precipitação de uraninita (ibidem). Para averiguar isso, recorreu-se ao diagrama Eh-pH para o sis-

tema U-O₂-CO₂-H₂O, muito utilizado no estudo do transporte e deposição de urânio em bacias sedimentares. O campo de estabilidade da uraninita bem cristalizada [UO_{2(c)}] e uraninita amorfa [UO_{2(am)}] para a temperatura de 25°C e pressão parcial de CO, de 10⁻² atm típica das águas subterrâneas (pressão total de cerca de 1 bar) está ilustrado no diagrama proposto por Langmuir (1978), representado na Figura 44(a), o qual também mostra a importância relativa dos complexos de carbonato de uranila no pH típico das águas subterrâneas. No mesmo diagrama, estão representados os dados de pH e Eh que constam no Quadro 22, notando-se que a grande maioria insere-se nos contornos estabelecidos para os complexos de carbonato, dicarbonato e tricarbonato de uranila, sugerindo o transporte de urânio predominantemente sob esta forma. Os casos indicando a inserção no campo de estabilidade da uraninita bem cristalizada não devem estar refletindo a sua precipitação, pois, além de se opor à tendência verificada de dissolução de urânio, espera-se que ocorra inicialmente a precipitação de U(IV) como oxi-hidróxidos relativamente amorfos em vez de uraninita bem cristalizada (ibidem); sob essa ótica, não se constatou a inserção de nenhum ponto no campo de estabilidade da UO_{2(am)}, e, com a ampliação dos contornos referentes aos complexos de carbonato, dicarbonato e tricarbonato de uranila, sugere-se que a mobilização do urânio predominantemente sob esta forma poderia estar ocorrendo em praticamente todos os casos.

O efeito da variação de temperatura pode ser avaliado num caso extremo, para o qual se dispõe de diagrama Eh-pH para o sistema U-O₂-CO₂-H₂O à temperatura de 100°C e pressão total de 1 bar, conforme elaborado por Brookins (1984). O diagrama está ilustrado na Figura 44(b), em que não consta o campo de estabilidade da uraninita amorfa, por se formar a menores temperaturas, segundo salienta Langmuir (1978); também se observa que os contornos do dicarbonato de uranila se alargam, eliminando o campo do carbonato de uranila. A inserção dos dados de pH e Eh do Quadro 22 na Figura 44(b) mostra, agora, que praticamente todos estão presentes nos contornos estabelecidos para o dicarbonato de ura-

nila, denotando, então, que a variação de temperatura afetaria apenas as proporções relativas do urânio transportado como carbonato, dicarbonato ou tricarbonato de uranila. Quanto a variações de pressão, poucos efeitos apresentam nos contornos dos diagramas Eh-pH para valor até 500 bar (Helgeson et al., 1969), não afetando as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

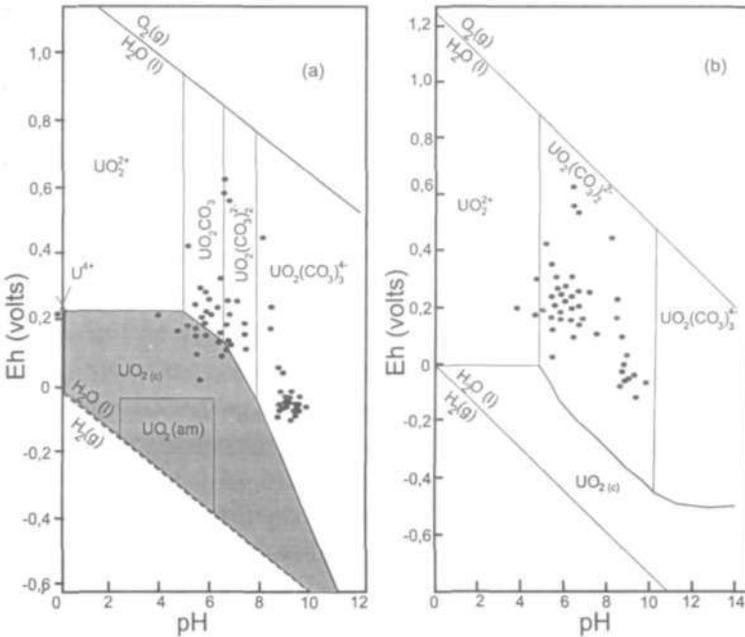


Figura 44 - Inserção dos dados das amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani nos diagramas Eh-pH de Langmuir (1978) e Brookins (1984) para o sistema $\text{U}-\text{O}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (a) a 25°C de temperatura e 1 bar de pressão total e (b) a 100°C de temperatura e 1 bar de pressão total. $\text{UO}_{2(c)}$ representa uraninita bem cristalizada e $\text{UO}_{2(am)}$ uraninita amorfa.

Modificações das razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas do aquífero Guarani

A razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas do aquífero Guarani apresentou uma grande variabilidade, de 1 a 28, con-

forme se pode notar no Quadro 22. Correlações efetuadas entre esse parâmetro e os demais resultados das análises químicas indicaram um valor significativo apenas no caso do cálcio, constando na Figura 45 a representação dos dados obtidos. Um coeficiente de correlação um pouco melhor seria obtido ($r = 0,43$) se, em vez de utilizar todos os dados, o cálculo tivesse considerado apenas aqueles que não indicaram a possibilidade de precipitação de carbonates de cálcio ($SI > 0$). Assim, verifica-se uma tendência geral de enriquecimento de ^{234}U nas águas à medida que aumenta a dissolução de cálcio, tendência que encontra suporte nos resultados dos experimentos de lixiviação conduzidos em laboratório e discutidos no Capítulo 3, embora, naquela situação, tenham sido menores os valores obtidos para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

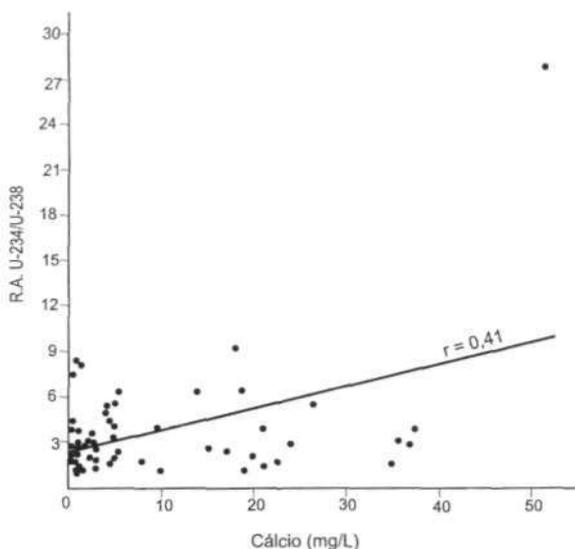


Figura 45 - Relação razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ versus cálcio para as amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Contudo, a extensão da área investigada, a possibilidade de ocorrência de reações químicas ao longo das direções de fluxo subterrâneo e a grande suscetibilidade do urânio a variações das condições redox são alguns fatores que introduzem dificuldades na

avaliação detalhada do comportamento da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, visando a seu emprego no aquífero considerado. Para exemplificar isso, podem ser utilizados os dois perfis esquemáticos elaborados por Silva (1983) e ilustrados na Figura 46.

Constata-se, inicialmente, a tendência identificada de aumento da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ com o acréscimo no teor de cálcio dissolvido para as seguintes situações:

- 1) Na Figura 46(a), a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ muda de 1,2-1,6 nas amostras 7 e 8 para 4,6 na amostra 16, acompanhando a elevação do teor de cálcio de 0,9-1,3 mg/l para 4,5 mg/l, ao longo da direção do fluxo subterrâneo.
- 2) Na Figura 46(b), a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a 3 e o teor de cálcio dissolvido igual a 1 mg/l na amostra 58 são menores que os valores encontrados na mesma localidade para a amostra 59, respectivamente, 6,3 e 14,5 mg/l.
- 3) Na Figura 46(b), a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a 1,9 e o teor de cálcio dissolvido igual a 5 mg/l na amostra 53 são menores que os valores encontrados para a amostra 57, respectivamente, 2,2 e 19,8 mg/l, os quais, por sua vez, são menores que aqueles obtidos para a amostra 54, respectivamente, 5,3 e 26 mg/l; o aumento progressivo do teor de cálcio e o enriquecimento de ^{234}U não acompanham, nesse caso, a direção do fluxo subterrâneo, afetada por falhamentos, não se distanciando muito entre si os locais de coleta.

As características de potencial redox e de pH das amostras 5 e 6, cujos locais de coleta estão ilustrados na Figura 46(b), são relativamente similares. A razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ muda de 1,6 na amostra 6 para 4,3 na amostra 5, sendo acompanhada por um pequeno acréscimo no teor de cálcio dissolvido, passando de 4,4 a 4,9 mg/l ao longo da direção do fluxo subterrâneo, o que se poderia justificar pelo fato de que a amostra 5 deve estar apresentando uma precipitação mais acentuada de carbonatos de cálcio, reduzindo assim a presença de cálcio dissolvido (o índice de saturação SI para a calcita, por exemplo, confirma isso, pois para a amostra 5 ele é +0,63, mais positivo que o da amostra 6, igual a +0,53).

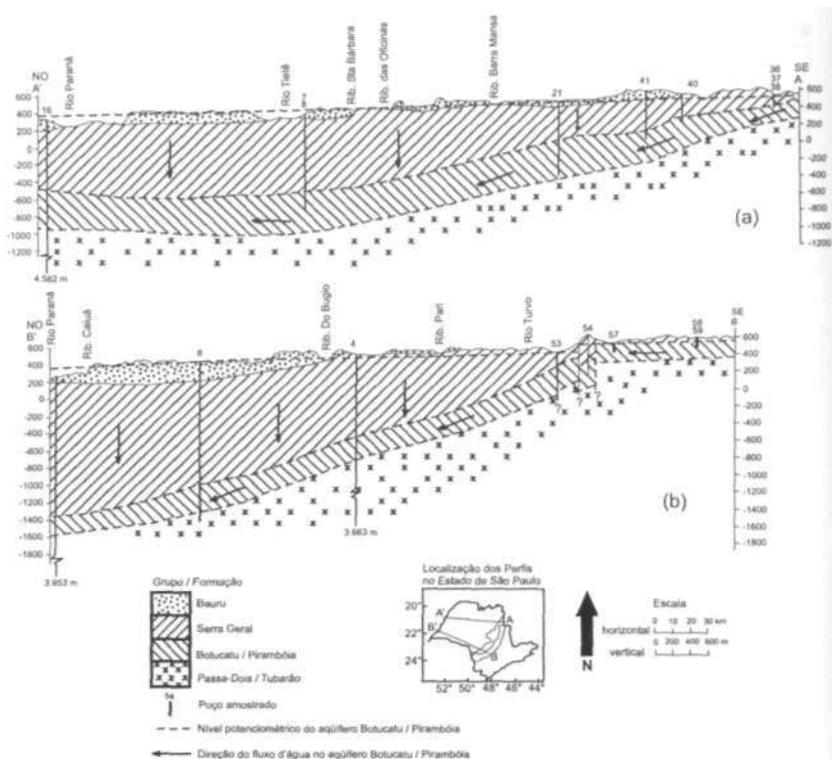


Figura 46 - Seção geológica de (a) Ribeirão Preto a Três Lagoas (AA') e (b) Avaré a Presidente Epitácio (BB') mostrando as direções de fluxo d'água no aquífero Guarani (adaptado de Silva, 1983).

Uma outra situação que poderia ser explicada por meio de argumentos similares refere-se às amostras 40 e 41, cujos locais de coleta estão ilustrados na Figura 46(a). Conforme se constata, a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aumenta de 1,2 na amostra 41 para 2,3 na amostra 40, porém o teor de cálcio dissolvido diminui de 19 mg/l na amostra 41 para 16,8 mg/l na amostra 40, decréscimo que poderia ser justificado pela ocorrência de precipitação de carbonatos de cálcio, segundo sugerem os valores positivos de SI relativamente à calcita e aragonita encontrados para a amostra 40 (para a amostra 41 o valor de SI é negativo para esses carbonatos, indicando que não está ocorrendo sua precipitação).

Para as amostras 21 e 4, cujos locais de coleta estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 46(a) e 46(b), não se constata as tendências descritas anteriormente envolvendo a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o teor de cálcio, verificando-se, em vez disso, um comportamento para o urânio dissolvido relacionado com sua suscetibilidade a variações no potencial redox. No primeiro caso, o teor de urânio dissolvido diminui ao longo da direção de fluxo subterrâneo, passando de 1,2 $\mu\text{g/l}$ na amostra 41 para 0,6 $\mu\text{g/l}$ na amostra 21, decréscimo que é acompanhado de redução no potencial redox, passando de +149 mV para -51 mV, porém também seguido de elevação no valor da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, a qual passa de 1,2 para 2,9. Na segunda circunstância, o teor de urânio dissolvido outra vez diminui ao longo da direção de fluxo subterrâneo, mudando de 1,1 $\mu\text{g/l}$ na amostra 53 para 0 $\mu\text{g/l}$ na amostra 4, decréscimo novamente acompanhado de redução no potencial redox (passa de +457 mV para -66 mV) e de aumento na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (muda de 1,9 para 2,7). Esse comportamento de diminuição do teor do urânio dissolvido e aumento da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ à medida que se atingem condições mais redutoras no aquífero tem sido muito destacado em literatura, ressaltando aplicações hidrogeológicas para os isótopos de urânio, ^{234}U e ^{238}U , sobretudo em terrenos sedimentares (Coward & Osmond, 1974, 1977; Kronfeld & Adams, 1974; Osmond et al., 1983; Coward, 1980).

Outra situação que exemplifica alterações no teor de urânio dissolvido decorrentes de variações no potencial redox constitui aquela envolvendo as amostras 36, 37 e 38, procedentes da mesma localidade, conforme ilustra a Figura 46(a). Os pontos de coleta situam-se na área de recarga do aquífero e a composição química das amostras reflete principalmente a ocorrência de poucos processos de interação água-solo/rocha. Segundo se observa, o teor de urânio dissolvido diminui de 0,60 $\mu\text{g/l}$ na amostra 36, para 0,24 $\mu\text{g/l}$ na amostra 38 e daí para 0,13 $\mu\text{g/l}$ na amostra 37, decréscimo que é também acompanhado de redução no potencial redox, o qual passa, respectivamente, de +168 mV para +92 mV e para +31 mV, bem como mais uma vez é seguido de elevação na razão isotópica

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (aumenta de 1,7 para 2,7 e daí para 7,5). Neste caso, as variações do potencial de óxido-redução possivelmente relacionam-se com processos envolvendo o ânion nitrato, pois o seu teor nas amostras 36 e 38 é bastante diferente quando comparado com o da amostra 37.

Ao se considerarem as transformações envolvendo a migração de nitrogênio no manto de intemperismo, verifica-se que, quando o íon amônio atinge as águas subterrâneas, pode ocorrer o processo de nitrificação se existir quantidade suficiente dos microrganismos *Nitrosomonas* (para a oxidação de amônio para nitrito) e *Nitrobacter* (para a oxidação de nitrito para nitrato) (Haan & Zwerman, 1976). Ainda, segundo os autores, a temperatura ideal para a atuação microbiológica é de 25 a 30°C, sendo o processo favorecido se existir oxigênio livre disponível e condições ácidas (pH entre 5 e 5,5). Apesar de não constarem no Quadro 22 valores para o teor de NH_4^+ dissolvido, análises realizadas pelo Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto (Daerp) forneceram valores de 0,010, 0,027 e 0,019 mg/l, respectivamente, para as amostras 36, 37 e 38, coletadas em março de 1995. Os menores teores obtidos para as amostras 36 e 38 sugerem que poderia estar ocorrendo nitrificação a partir do íon amônio, pois, além de existirem as condições apropriadas, o processo diminui o pH e o teor de oxigênio dissolvido, conforme verificado para essas amostras relativamente à 37, ainda não afetada significativamente por ele; as reações de nitrificação identificadas por Szikszay et al. (1990) foram em parte justificadas pelos argumentos apresentados. Ainda, o diagrama Eh-pH para o sistema N-O-H (Brookins, 1988) mostra que o gás nitrogênio ocupa praticamente todo o campo de estabilidade, ocorrendo o íon nitrato em condições oxidantes e o íon amônio em condições redutoras. Assim, conforme também salientam Edmunds et al. (1987), a formação de NH_4^+ a partir de $\text{N}_{2(\text{g})}$ somente pode ocorrer em condições altamente redutoras, isto é, para Eh menor que -200 mV, e, uma vez que não foram constatados valores dessa ordem para as amostras 36 e 38, descarta-se uma possível proveniência de NH_4^+ a partir do gás nitrogênio dissolvido, sendo sua fonte provavelmente antropogênica. Embora a

questão seja de interesse do ponto de vista da qualidade das águas, para os propósitos desta investigação as reações de nitrificação estariam afetando as condições redox das águas e, conseqüentemente, o teor de urânio dissolvido e a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e idade das águas subterrâneas do aquífero Guarani

A idade de uma massa de água subterrânea é um parâmetro difícil de avaliar, pois a técnica analítica utilizada pode fornecer um valor que não esteja relacionado com as mudanças geoquímicas que ocorrem durante a sua evolução, sendo necessário, além disso, que a amostra seja representativa da formação da qual foi coletada. Assim, qualquer que seja a metodologia utilizada, premissas apropriadas devem ser obedecidas de maneira a fornecer uma interpretação plausível ao valor obtido. O emprego das variações da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio dissolvido para a datação de águas subterrâneas é complicado pelo fato de que o urânio em solução não forma um sistema quimicamente fechado, pois a dissolução ou deposição de urânio e o crescimento de ^{234}U em decorrência do recuo alfa do ^{234}Th na interface água/rocha podem ocorrer à medida que a água subterrânea migra no aquífero.

Os inúmeros experimentos de lixiviação descritos neste estudo mostraram que o ^{234}U é dissolvido preferencialmente em relação ao ^{238}U em rochas e solos, confirmando os resultados de outras investigações, de maneira que a taxa de dissolução do ^{234}U é diferente daquela do ^{238}U . Kigoshi (1971) também sugeriu que o recuo alfa do ^{234}Th da superfície da rocha para a fase líquida constitui outro importante mecanismo que enriquece as águas em ^{234}U . Andrews & Kay (1978) propuseram a seguinte equação para prever a geração de uma razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (RA) para o urânio dissolvido, pela combinação dos processos de lixiviação e recuo, ocorrendo desde t anos atrás:

$$RA = \frac{0,235 R (1 - e^{-\lambda t})}{K_8 t} + \frac{K_4}{K_8}$$

onde R corresponde à distância de recuo do ^{234}Th na rocha matriz (cerca de 3×10^{-6} cm), 0,235 é a fração de átomos de ^{234}Th nessa distância que pode deixar a superfície do mineral por recuo alfa e atingir a solução, λ é a constante de decaimento do ^{234}U e K_4 e K_8 são as constantes de taxa de lixiviação (cm a^{-1}) para a dissolução de ^{234}U e ^{238}U , respectivamente.

A dissolução mais ativa de urânio ocorre em condições oxidantes, as quais geralmente se verificam na zona de recarga do aquífero. Uma água subterrânea que dissolveu urânio próximo à recarga pode sofrer mudança no teor desse elemento em razão de uma lixiviação adicional, ou, se o potencial de óxido-redução muda para condições redutoras, em razão de deposição de urânio e posterior enriquecimento em ^{234}U por processos de recuo alfa do ^{234}Th . Andrews et al. (1982) estabeleceram um modelo de evolução da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, depois que a água subterrânea penetra a zona redutora caracterizada pela dominância dos processos de recuo alfa do ^{234}Th , definido a partir da equação:

$$RA_t = 1 + (RA_i - 1)e^{-\lambda t} + 0,235pSR(1 - e^{-\lambda t}) [U]_r / [U]_s$$

onde RA_i e RA_t são as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ da água subterrânea, respectivamente, antes e depois de penetrar a zona redutora; t é o tempo em anos transcorrido até a água atingir a zona redutora (idade da água); p é a densidade da rocha (g/cm^3); $[U]_r$ e $[U]_s$ são os teores de urânio na rocha e na água subterrânea em $\mu\text{g}/\text{g}$ e $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente; S é a área superficial de rocha em contato com determinado volume de água subterrânea (cm^2/cm^3) e os demais parâmetros são os mesmos referidos anteriormente. O segundo termo nessa equação representa o decaimento do excesso de ^{234}U adquirido por lixiviação seletiva antes que a água subterrânea atingisse as condições redutoras, ao passo que o terceiro termo avalia o enriquecimento da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na água subterrânea devido ao recuo alfa, depois que atingiu a zona redutora. O valor de S relaciona-se com a área superficial específica s (cm^2/g) e com porosidade total \emptyset do aquífero pela equação $S = ps/\emptyset$, sendo sua magnitude dependente da natureza da porosidade do aquífero,

de maneira que os valores nos aquíferos cujo fluxo é intergranular são maiores que aqueles nos quais o fluxo se dá predominantemente através das grandes fraturas.

O modelo foi aplicado com sucesso na avaliação de aquíferos em terrenos sedimentares e cristalinos por Andrews et al. (1982) e Andrews & Kay (1982, 1983). As condições envolvendo o potencial redox, o teor de urânio dissolvido e a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ favorecem a sua utilização nos pontos de coleta correspondentes às amostras 21 e 4 do aquífero Guarani (Figura 46). Para tanto, considera-se:

- (1) porosidade da rocha igual a 20%, representando valor referido por Rebouças (1976);
- (2) diâmetro médio dos grãos no arenito igual a 0,164 mm, referido por Azevedo et al. (1981), o qual possibilita estimar a área superficial específica da rocha pela equação $s=3/pr$, onde r é o raio do grão e p é a densidade da rocha;
- (3) densidade média da rocha igual a 2 g/cm^3 , representando a média de amostras silicificadas ($\rho=2,4 \text{ g/cm}^3$) e pouco consolidadas ($\rho=1,65 \text{ g/cm}^3$);
- (4) S igual a 1.829 cm^{-1} , estimado a partir dos parâmetros (1), (2) e (3);
- (5) λ do ^{234}U igual a $2,79 \times 10^{-6} \text{ ano}^{-1}$;
- (6) $[\text{U}]_r$ igual a $1,58 \text{ } \mu\text{g/g}$, representando a média de três valores obtidos neste trabalho pela aplicação da metodologia descrita no Apêndice e de um valor apresentado por Kimmelmann et al. (1995);
- (7) $[\text{U}]_s$ igual a $0,4 \text{ } \mu\text{g/l}$ para a amostra 4 e $0,6 \text{ } \mu\text{g/l}$ para a amostra 21;
- (8) RA_i igual a 1,9 para a amostra 4 e 1,2 para a amostra 21;
- (9) RA_i igual a 2,7 para a amostra 4 e 2,9 para a amostra 21.

Quando todos esses valores são substituídos na equação prevista pelo modelo isotópico de urânio, verifica-se que idades de 32.276 anos e 106.750 anos são obtidas, respectivamente, para as amostras 4 e 21. Estudos isotópicos conduzidos no aquífero Gua-

rani por Silva (1983) e confirmados por Kimmelman e Silva et al. (1989) e Kimmelman et al. (1995) indicaram que suas águas são originárias principalmente das infiltrações pluviométricas que ocorrem nas áreas de afloramento do aquífero; os resultados das análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ obtidos por Silva (1983) dispuseram-se ao longo da reta meteórica regional $\delta^2\text{H} = 7,7 \delta^{18}\text{O} + 7,3$ traçada a partir de dados obtidos para amostras coletadas no ano hidrológico 1981-1982 (a relação é muito próxima da reta de águas meteóricas mundiais apresentada por Craig (1961)). Do ponto de vista de idade, os mesmos autores apresentaram dados relativos ao ^{14}C , alguns deles superiores ao máximo de 30 mil a 40 mil anos previsto pela técnica, porém sem definição de valor; sob esse aspecto, constatou-se que o modelo isotópico de urânio possibilitou atingir para a amostra 21 uma datação bem mais antiga que as previstas pelo método do ^{14}C . Os valores obtidos por Silva (1983) para as amostras 4 e 21 foram, respectivamente, 18.900 anos e 8.300 anos, menores que os determinados pela razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Uma análise comparativa das idades encontradas pelos dois métodos é difícil quando se levam em conta as premissas relacionadas com cada um deles. Por exemplo, a datação de águas através de ^{14}C prevê a realização de correções para a dissolução de carbonatos isentos de ^{14}C e troca de ^{14}C entre o bicarbonato dissolvido e os carbonatos do aquífero (Thilo & Munnich, 1970). Essas correções ou outras sugeridas em literatura não foram realizadas por Silva (1983), que considerou seus dados baseados na análise de ^{14}C como idades "aparentes" no aquífero Guarani. Já o método dos isótopos de urânio é bastante sensível a processos de mistura mesmo em aquíferos onde o fluxo é predominantemente intergranular, podem ocorrer entre a água intersticial e a procedente de sistemas cujo fluxo se processa através de fissuras, situação que não se pode descartar na área investigada.

Algumas idades elevadas foram observadas por Silva (1983) em poços próximos à zona de afloramento do aquífero, tendo sido atribuídas à compartimentação da área ou ao posicionamento nas proximidades de alinhamentos estruturais, fatores que restringiriam a

circulação das águas, tornando-a lenta. Embora idades mais antigas que 0,1 M.a. tenham sido determinadas em águas subterrâneas de formações sedimentares, somente pesquisas mais detalhadas poderão esclarecer se o valor encontrado para a amostra 21 possui algum significado. Os resultados obtidos pelo emprego da metodologia de datação descrita expressam a primeira tentativa realizada no Brasil de demonstrar a aplicabilidade da técnica, uma vez que os dados obtidos por Gomes (1978) para idades de águas subterrâneas a partir dos isótopos de urânio basearam-se na utilização de premissas diferentes.

Mistura de águas subterrâneas do aquífero Guarani

A estimativa de proporções de águas subterrâneas de diferentes procedências que contribuem numa mistura constitui uma outra aplicação em hidrogeologia dos isótopos de urânio, ^{234}U e ^{238}U . A modelagem foi elaborada por Osmond et al. (1968, 1974) que consideraram as águas naturais como um sistema de diluição isotópica no qual as variações da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ocorreriam apenas com a adição de urânio, pela lixiviação das rochas circundantes ou da mistura com outras águas contendo urânio; estando o urânio em solução, sua razão de atividade não seria afetada por diluição ou precipitação. Ao se misturar uma água 1 com uma água 2 para produzir uma água T, cada uma com uma concentração C de urânio (em $\mu\text{g/l}$) e razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, poderiam ser escritas as seguintes relações:

$$V_1 + V_2 = V_T$$

$$M_1 + M_2 = M_T$$

$$V_1 = M_1 S_1$$

$$M_1 A_1 + M_2 A_2 = M_T A_T$$

$$M_1 S_1 + M_2 S_2 = M_T S_T$$

onde V é o volume de água (em litros), M é a quantidade de urânio (em microgramas), S é o inverso da concentração de urânio e A é a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

O rearranjo dessas expressões possibilita calcular os volumes relativos das duas águas na mistura, ou seja:

$$V_1/V_T = S_1/S_T (A_2 - A_T/A_2 - A_1)$$

A água resultante T possui valores de razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e inverso de concentração de urânio pertencentes à reta que une os dados relativos às águas 1 e 2, conforme ilustra a Figura 47. Quando se têm águas de diferentes procedências, caracterizadas por distintos valores de concentração de U e razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, da sua mistura poderá resultar uma água cujos valores de A e S inserem-se dentro de um triângulo formado pelos dados relativos aos três componentes, o que também é ilustrado na Figura 47. Se um sistema desse tipo é reconhecido, então existe uma solução única para os volumes relativos das águas na mistura, por exemplo, as proporções volumétricas entre a água 1 e a resultante da mistura e entre a água 2 e a resultante da mistura são equacionadas pelas expressões:

$$\frac{V_1}{V_T} = \frac{S_1}{S_T} \cdot \frac{\left[(S_T - S_3) \left(\frac{A_3 - A_2}{S_3 - S_2} \right) - (A_T - A_3) \right]}{\left[(S_1 - S_3) \cdot \left(\frac{A_3 - A_2}{S_3 - S_2} \right) - (A_1 - A_3) \right]}$$

$$\frac{V_2}{V_T} = \frac{S_2}{S_T} \cdot \frac{\left[(S_T - S_1) \left(\frac{A_1 - A_3}{S_1 - S_3} \right) - (A_T - A_1) \right]}{\left[(S_2 - S_1) \left(\frac{A_1 - A_3}{S_1 - S_3} \right) - (A_2 - A_1) \right]}$$

Um sistema com dois componentes foi investigado por Bonotto (1994) no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG), e, no contexto dos resultados obtidos neste trabalho, o modelo é aplicado para

avaliar as mudanças ocorridas no teor de urânio dissolvido em Ribeirão Preto, onde se coletaram as amostras 36, 37 e 38. Tais mudanças estão associadas com variações no potencial redox, possivelmente decorrentes do processo de nitrificação. Os parâmetros necessários para isto estão representados no Quadro 26 e foram inseridos no diagrama da Figura 48, no qual a ordenada representa a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e a abscissa o inverso da concentração de urânio. Segundo se observa, a reta ajustada aos dados experimentais possui um razoável coeficiente de correlação ($r = 0,96$), permitindo considerar a água 38 como mistura das águas 36 e 37. A proporção em volume da água 36 na mistura é de 23%, ao passo que a da água 37 é de 77%, sugerindo que a água não afetada significativamente pela nitrificação ainda é predominante no sistema de captação envolvendo os três poços.

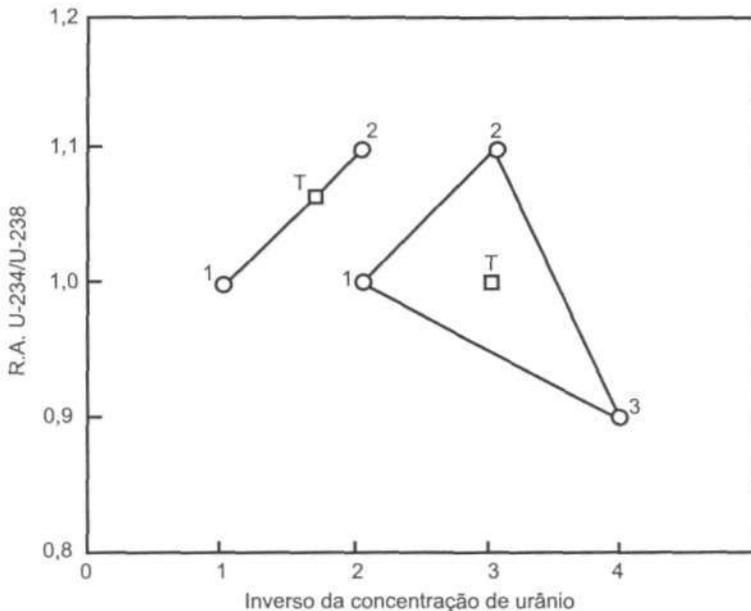


Figura 47 - Diagrama da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função do inverso da concentração de urânio, mostrando como proporções de mistura de águas subterrâneas podem ser deduzidas (Osmond et al., 1974).

Quadro 26 – Teor de urânio dissolvido, seu inverso e razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em águas subterrâneas do aquífero Guarani e do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG)

Amostra	Localidade	Razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}^*$	U* ($\mu\text{g}/\text{l}$)	U ⁻¹ ($1/\mu\text{g}$)	Intensidade iônica ($\times 10^{-3}$)	Pressão parcial de CO_2 ($\times 10^{-3}$ atm)	Observação
36	Ribeirão Preto	1,74	0,60	1,67	0,34	64,200	poço tubular no aquífero Guarani
37	Ribeirão Preto	7,52	0,13	7,69	0,37	36,700	poço tubular no aquífero Guarani
38	Ribeirão Preto	2,68	0,24	4,17	0,44	55,600	poço tubular no aquífero Guarani
1T	Poços de Caldas	2,26	0,02	50,00	11,29	0,044	fonte termal
2T	Poços de Caldas	2,83	0,02	50,00	11,52	0,039	fonte termal
3T	Poços de Caldas	3,52	0,03	33,33	7,48	0,062	fonte termal
1 ^A	Poços de Caldas	1,57	0,20	5,00	0,25	3,870	fonte atermal
2 ^A	Poços de Caldas	1,77	0,06	16,67	12,04	0,067	fonte atermal
3 ^A	Poços de Caldas	1,26	0,18	5,56	0,42	39,800	fonte atermal

* Incerteza $\pm 10\%$ correspondente a um desvio padrão de 1σ .

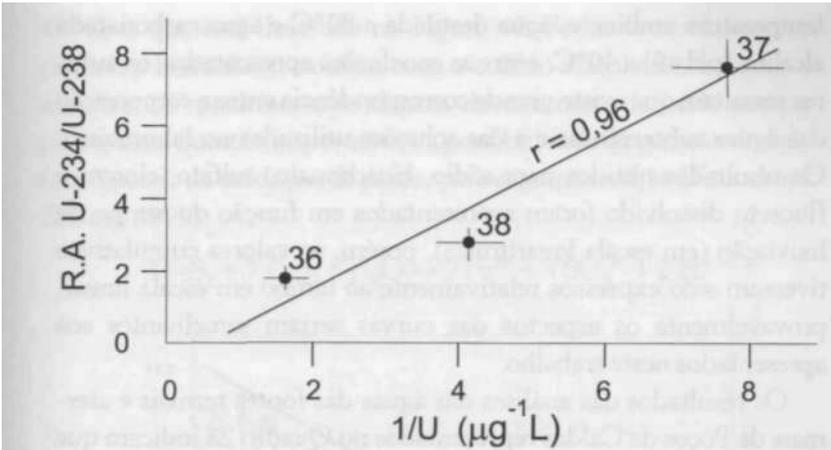


Figura 48 - Razão isotópica $^{234}U/^{238}U$ em função do inverso da concentração de urânio para amostras de águas subterrâneas do aquífero Guarani.

Mistura de águas subterrâneas de aquíferos de Poços de Caldas

A hidroquímica dos aquíferos no maciço alcalino de Poços de Caldas foi investigada por Cruz & Peixoto (1989) que, a partir dos resultados representados no Quadro 23, consideraram que as águas das fontes frias são ácidas, possuem valores de resíduo seco um pouco maiores que os das águas superficiais, baixos teores de cloreto e sulfato, com predomínio de bicarbonato, e quantidades equivalentes de sódio e de potássio. Os autores diferenciaram as águas procedentes dos poços tubulares com profundidades de 150 a 200 m daquelas de circulação mais superficial, com base na elevação do valor de resíduo seco, do pH, e dos teores de bicarbonato e sódio; identificaram também que as águas termais, além da temperatura, apresentaram valores ainda mais elevados de resíduo seco, pH, carbonatos, sódio, sulfato, sulfetos e fluoretos.

Para melhor avaliar a composição química das águas subterrâneas na área, Cruz & Peixoto (1989) também realizaram experimentos de lixiviação de rochas típicas do planalto de Poços de Caldas, utilizando como soluções lixiviadoras água destilada à

temperatura ambiente, água destilada a 80°C e água carbonatada alcalina (pH=9) a 40°C; entre as conclusões apresentadas, os autores ressaltam que existe grande correspondência entre a composição das águas subterrâneas e a das soluções utilizadas no laboratório. Os resultados obtidos para sódio, bicarbonato, sulfato, cloreto e fluoreto dissolvido foram representados em função do tempo de lixiviação (em escala logarítmica), porém, se valores cumulativos tivessem sido expressos relativamente ao tempo em escala linear, provavelmente os aspectos das curvas seriam semelhantes aos apresentados neste trabalho.

Os resultados das análises das águas das fontes termais e atermais de Poços de Caldas representados no Quadro 23 indicam que elas são redutoras; as amostras 1A e 3A tendem a ser redutoras ácidas enquanto as demais são redutoras básicas. Etchebere (1990) lançou os dados de pH e Eh das águas redutoras básicas obtidos por Cruz (1987) num diagrama Eh-pH para o sistema S-O-H a 25°C de temperatura e 1 atm de pressão total, inserindo todos eles no campo de estabilidade do SO_4^{2-} , que é a espécie estável de enxofre dominante nas águas superficiais sujeitas a boa aeração, embora se constate a tendência de a amostra 2T enquadrar-se nos contornos definidos para o HS^- dissolvido, que se torna predominante em condições bastante redutoras.

Os teores típicos de sulfeto e ferro dissolvidos nas águas termais de Poços de Caldas variam, respectivamente, de 1,6 a 2,7 mg/l e de 0,07 a 0,1 mg/l (Cruz & Peixoto, 1989); mesmo assumindo que os teores de Fe total correspondam a Fe^{2+} , quando os valores obtidos são inseridos nos diagramas de atividade elaborados por Helgeson et al. (1969) envolvendo o equilíbrio químico entre o sistema $\text{FeS} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{SO}_4$, e a água, a 1 atm de pressão e temperaturas de 25°C e 100°C, verifica-se que as variações de temperatura dessa ordem não alteram significativamente o posicionamento dos dados, isto é, eles se inserem no mesmo campo de estabilidade. Assim, é possível também representar os dados de pH e Eh obtidos para as águas de Poços de Caldas no diagrama Eh-pH a 25°C de temperatura e 1 atm de pressão, mesmo nos casos em que a temperatura atingiu

45°C, o que está ilustrado na Figura 49. Segundo se observa, a pirita e a hematita coexistem com o sulfato dissolvido, e, como a amostra 2T posicionou-se dentro do contorno definido para a pirita, uma questão importante é a possibilidade de geração do sulfato a partir da oxidação de pirita, pela seguinte reação (Krauskopf & Bird, 1995):

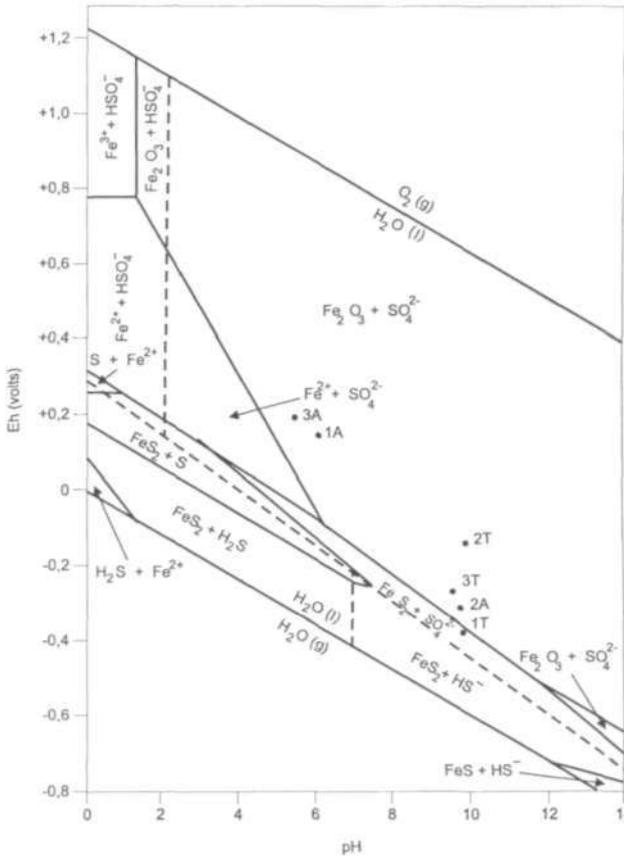
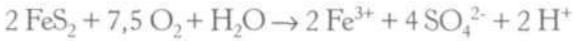


Figura 49 - Inserção dos dados das amostras de águas subterrâneas de Poços de Caldas (MG) no diagrama Eh-pH de Faure (1991) para óxidos e sulfetos de Fe na presença de água, a 25°C de temperatura e $\Sigma S = 0,1$ M. As linhas tracejadas indicam as condições nas quais as diferentes espécies de S se tornam dominantes.

Uma vez que os maiores teores de sulfato são encontrados justamente para as águas bastante alcalinas e que a reação de oxidação de pirita caracteriza-se principalmente pela redução do pH nas soluções em contato com o mineral, é pouco provável que seja esse o mecanismo responsável pela produção desse ânion. Os índices de saturação mineral SI avaliados para essas amostras por meio do programa WATEQ 4F reforçam isso, pois, em todos os casos, obtiveram-se valores negativos relativamente aos sulfatos anidrita, gipso, thenardita, mirabilita e epsomita, que sugerem a possibilidade de sua dissolução.

Os fácies hidrogeoquímicas das águas estudadas não são iguais, conforme se pode notar na Figura 50: Quisisana Ferruginosa é cloretada sódica, Frayha é bicarbonatada cálcica e as demais são bicarbonatadas sódicas. Em nenhum caso, porém, os teores dos cátions e ânions enquadraram-se nos contornos estabelecidos para águas mistas. Quando os resultados das análises químicas do Quadro 23 são representados em função do teor de urânio dissolvido, conforme ilustram as Figuras 51 e 52, a seguinte tendência é verificada: as fontes atermais Frayha e Quisisana Ferruginosa apresentam teores de urânio, fluoreto, sódio, sulfato e bicarbonato + carbonato, bem como valores de pH, potencial redox Eh, intensidade iônica (dados no Quadro 25) e pressão parcial de CO₂ (dados no Quadro 25), que permitem que sejam reunidas num grupo distinto em relação ao das demais águas. Quando se considera a temperatura (Figura 52(b)), verifica-se que a fonte Sinhazinha deveria ser enquadrada no grupo das fontes atermais Frayha e Quisisana Ferruginosa, ao passo que os demais parâmetros denotam o seu posicionamento no outro grupo. Esse aspecto implica a possibilidade de essa água estar se misturando com outras em seu trajeto até a surgência, o que também é sugerido pela razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e pelo teor de urânio dissolvido, conforme ilustra a Figura 52(b).

Dessa forma, novamente o modelo isotópico do urânio dissolvido pode ser utilizado na avaliação de um possível processo de

mistura envolvendo a fonte Sinhazinha. Para isso, os resultados representados no Quadro 26 foram inseridos no diagrama ilustrado na Figura 53, onde a ordenada representa a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e a abscissa o inverso da concentração de urânio. Segundo se observa, como a concentração de urânio é praticamente a mesma para as amostras 1A e 3A, estimou-se uma razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de 1,4 para representá-las e um valor de 2,5 para representar a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ média das amostras 1T e 2T. Por estes dois valores médios e também pelos dados correspondentes à amostra 3T, traçou-se o triângulo ilustrado na Figura 53, onde se nota que a fonte Sinhazinha insere-se no interior do triângulo. Assim, é possível calcular em que proporções as outras águas estariam contribuindo na mistura que forma a água dessa fonte. De acordo com o modelo, a fonte Sinhazinha, que é atermal, estaria recebendo as seguintes contribuições: 23% das águas das fontes frias, de circulação mais superficial; 68% das águas hipertermais, de circulação profunda, e 9% da água hipotermal (Quisisana Sulfurosa), provavelmente circulando a profundidades intermediárias. Portanto, a modelagem é promissora para interpretar as principais características observadas nas águas subterrâneas de Poços de Caldas analisadas neste trabalho.

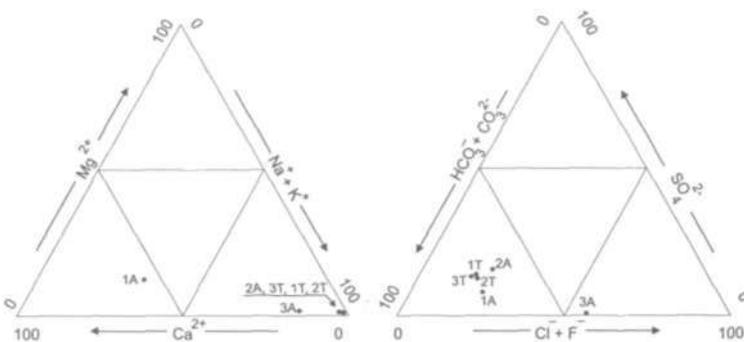


Figura 50 - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas de Poços de Caldas (MG) inseridos em diagrama parcial de Piper.

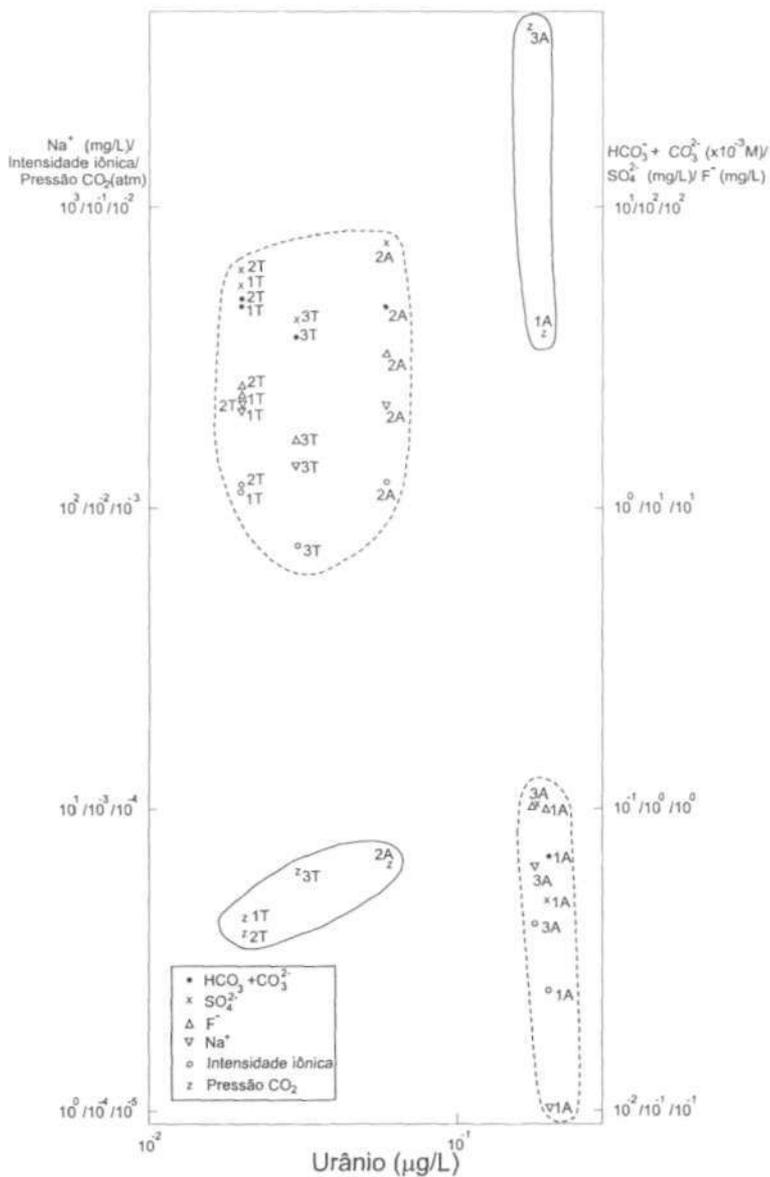


Figura 51 — Relação sódio, intensidade iônica, pressão parcial de CO_2 , bicarbonato + carbonato, sulfato e fluoreto *versus* urânio para as amostras de águas subterrâneas de Poços de Caldas (MG).

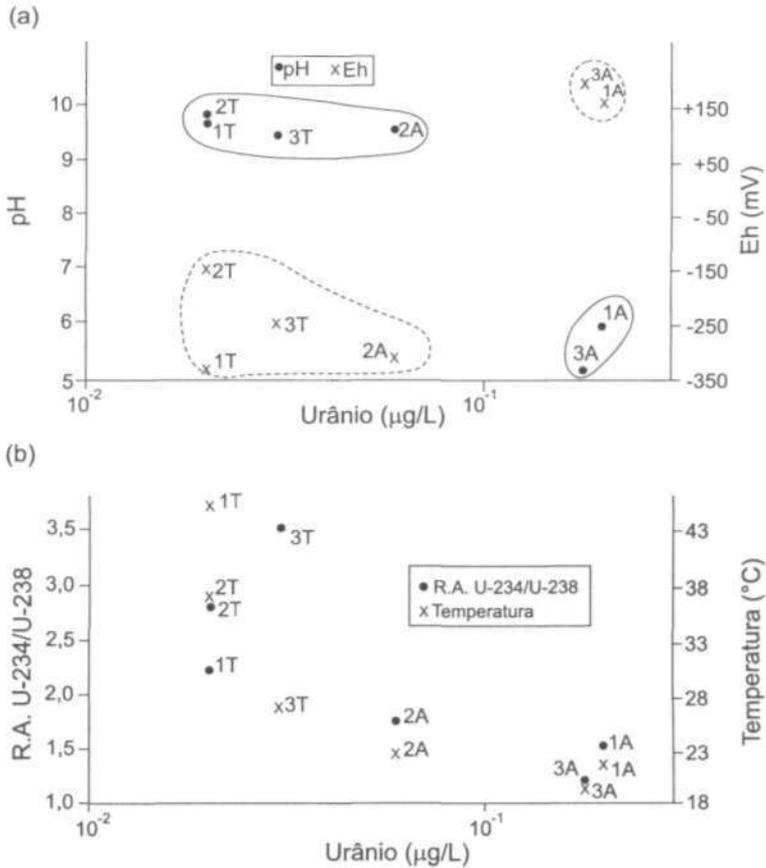


Figura 52 - Relação (a) pH e Eh *versus* urânio e (b) razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e temperatura *versus* urânio para as amostras de águas subterrâneas de Poços de Caldas (MG).

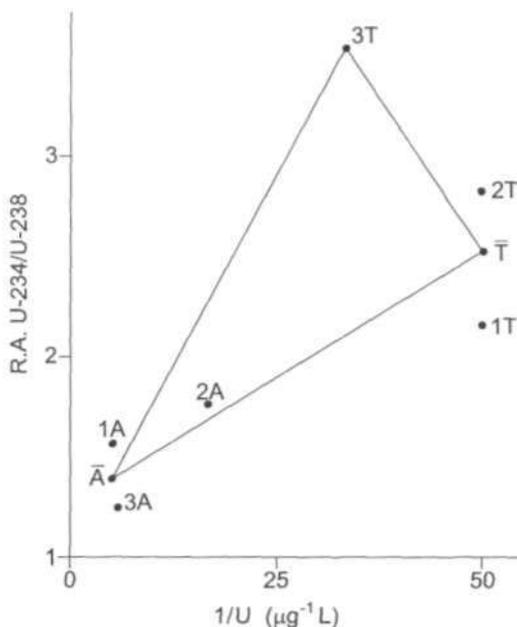


Figura 53 - Razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função do inverso da concentração de urânio para amostras de águas subterrâneas de Poços de Caldas (MG).

Enriquecimento de ^{234}U nas águas subterrâneas do aquífero Guarani

Um aspecto que chama a atenção relativamente às razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinadas nas águas subterrâneas do aquífero Guarani e representadas no Quadro 22 constitui o elevado valor de 27,9 encontrado para a amostra 50, o maior registrado até o momento em estudos envolvendo aquíferos do Brasil. Razões isotópicas dessa magnitude haviam sido obtidas por Gilkeson & Cowart (1982) ao investigarem sistema aquífero cambriano/ordoviciano no nordeste de Illinois, Estados Unidos, porém Siegel (1989) referiu-se a um valor extraordinariamente alto de 100 numa amostra de água proveniente de um poço de 800 m de profundidade perfurado no extremo leste de Iowa. O aquífero interceptado foi o arenito Mount Simon, que é conglomerático, apresenta origem

marinha e possui granulação fina a grossa; essa unidade geológica repousa sobre um embasamento pré-cambriano complexo consistindo de rochas ígneas cristalinas e metamórficas, dispendo-se sobre ela a Formação Eau Claire, representada por folhelho, arenito dolomítico, silito e dolomita, que atuam como uma unidade confinante regional. Embora especificamente para essa amostra Siegel (1989) não tenha apresentado dados de análises químicas, as águas de outros poços perfurados no mesmo aquífero e localizados na sua proximidade apresentaram valores típicos para os ânions predominantes correspondentes a 245 mg/l, 52 mg/l e 45 mg/l, respectivamente, para bicarbonato, sulfato e cloreto, caracterizando o fácies hidrogeoquímico $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$.

Visando encontrar razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maiores que a determinada para a amostra 50, uma vez que essa água é essencialmente bicarbonatada cálcica, que os fácies hidrogeoquímicos $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ no aquífero Guarani não apresentaram valores tão elevados para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ quanto 27,9 e que nas suas áreas de grande confinamento foram identificadas águas do tipo $\text{Cl-SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$, conforme referido por Fraga (1992), efetuaram-se análises de amostras de águas subterrâneas do Grupo Tubarão no município de Águas de São Pedro (SP). Os estudos prévios de Bonotto & Mancini (1992) para a amostra 65 nessa litologia haviam estabelecido o fácies hidrogeoquímico $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$, além de ela exibir teor de sódio dissolvido similar ao da água no arenito Mount Simon, cuja razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ medida por Siegel (1989) é 100; contudo, conforme mostra o Quadro 22, o valor encontrado de 3,7 para essa razão é semelhante a outros determinados no aquífero Guarani, muito abaixo daquele correspondente ao da amostra 50. Dessa forma, além da proximidade e das facilidades existentes em Águas de São Pedro para a coleta das amostras 62, 63 e 64, os trabalhos de Szikszay & Teissedre (1981) e Kimmelmann e Silva et al. (1987) mostraram que essas águas são cloretadas sódicas e meteóricas, quanto à origem, o que pode fornecer alguma analogia com águas de áreas muito confinadas do aquífero Guarani.

Os resultados das análises das amostras 62, 63, 64 e 65 representados no Quadro 22 indicam que essas águas são redutoras (Figura 54); o fácies hidrogeoquímico CI- Na⁺ foi confirmado neste estudo (Figura 55), verificando-se, também, que os elevados teores de fluoreto (maiores que os das águas do aquífero Guarani) acompanham os altos valores de sódio dissolvido (igualmente superiores aos das águas do aquífero Guarani). Apesar destas características, também denotadas pelos elevados valores de resíduo seco, em nenhum caso ocorre razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ superior a 4,8, bem abaixo do valor encontrado para a amostra 50 do aquífero Guarani.

Siegel (1989) sugeriu que os extremos desequilíbrios encontrados para o ^{234}U relativamente ao ^{238}U poderiam estar relacionados com a afluência de urânio enriquecido em ^{234}U , proveniente de materiais de fina granulação, o que teria ocorrido durante o *emplacement* de fluidos glaciais no Pleistoceno; a água subterrânea já enriquecida em ^{234}U poderia se tornar ainda mais enriquecida graças à precipitação de urânio na zona redutora, depois de ter deixado a zona de recarga. O próprio autor aponta a necessidade de investigações adicionais para avaliar melhor sua hipótese, sendo improvável que um mecanismo similar possa justificar o valor de 27,9 para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra 50 do aquífero Guarani. A interpretação mais plausível reside na relação entre essa razão e o teor de cálcio dissolvido, uma vez que, coincidentemente, o teor deste cátion na amostra 50 também é elevado, constituindo o maior valor registrado no Quadro 22.

Mistura de águas subterrâneas do aquífero Tubarão

O teor de urânio dissolvido nas amostras de águas subterrâneas do Grupo Tubarão referidas nos Quadros 21 e 22 variou de 0,01 a 0,34 $\mu\text{g}/\text{l}$, ao passo que o de radônio dissolvido variou de 202 a 1.712 pCi/l. Os maiores valores para urânio e radônio dissolvidos

foram obtidos para as águas de Gioconda (amostra 62) e Juventude (amostra 63). Assumindo um diâmetro de cada poço correspondente a 25 cm e levando em conta a espessura do Grupo Tubarão em Gioconda (350 m), Juventude (229 m), Almeida Salles (122 m) e Rio Claro (119 m), é possível estimar, respectivamente, 279 m², 183 m², 97 m² e 95 m² como a área das rochas do Grupo Tubarão interceptadas pelas perfurações. Portanto, as maiores áreas denotam mais acentuada distribuição superficial de radioelementos nas rochas, o que favoreceria sua liberação para a fase líquida durante as interações água-rocha que ocorrem no aquífero.

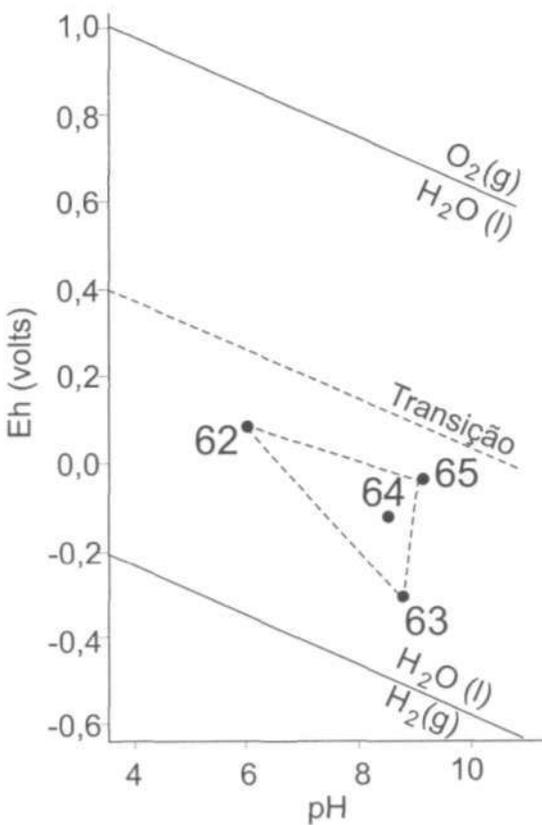


Figura 54 - Representação em diagrama Eh-pH dos dados obtidos para as amostras de águas subterrâneas do Grupo Tubarão.

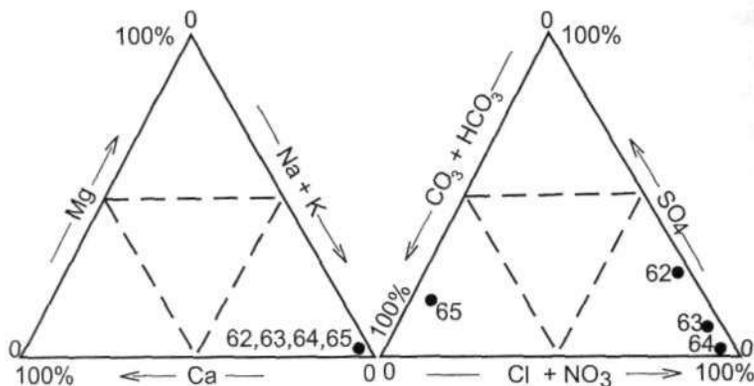


Figura 55 - Representação em diagrama parcial de Piper (1944) dos dados obtidos para as amostras de águas subterrâneas do Grupo Tubarão.

Relativamente ao radônio dissolvido nas águas, a Resolução n° 25 do Ministério da Saúde (Portaria n° 1.003, publicada em 13 de agosto de 1976) para águas minerais estabeleceu que águas fracamente radioativas possuem valores entre 5 e 10 UM (UM = Unidade Mache, isto é, $1.000 \text{ pCi/l} = 2,75 \text{ UM}$). Quando se efetua a apropriada conversão dos dados para as amostras 62 a 65 de águas subterrâneas do Grupo Tubarão (Quadro 22), obtém-se valores entre 0,56 e 4,71 UM para o radônio dissolvido, os quais sugerem que as águas analisadas sejam classificadas como não-radioativas.

As águas subterrâneas do Grupo Tubarão coletadas em Águas de São Pedro que exibem o fácies hidrogeoquímico $\text{Cl}^- \text{Na}^+$ (Figura 55) podem ser separadas em três tipos, de acordo com os baixos, intermediários e elevados teores de Na e Cl. Se os valores intermediários são atribuídos à mistura de águas possuindo baixos e elevados valores, as equações de balanço de massa envolvendo esses elementos como indicadores químicos permitem determinar que na mistura um valor fracionário de 0,6-0,7 corresponde à contribuição das águas caracterizadas pelos elevados teores. Uma vez que a fácies hidrogeoquímica $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$ também ocorre para águas subterrâneas do Grupo Tubarão (Figura 55), é conveniente incluir todos os dados obtidos na modelagem. Nessa circunstância,

obtem-se um triângulo definindo a possibilidade de mistura de três águas, inserindo-se a água resultante no interior desse triângulo. Assim, processos de mistura envolvendo águas de composição similar à das amostras 62, 63 e 65 produziriam uma água de composição equivalente à da amostra 64, com os volumes relativos às amostras 62 e 63 correspondendo, respectivamente, a 20% e 80%, ao passo que seria desprezível (0%) a contribuição da amostra 65 (fácies hidrogeoquímico $\text{HCO}_3 - \text{Na}^+$) na composição da mistura (amostra 64). Esse balanço de massa empregando Na e Cl como indicadores químicos é compatível com a hidroquímica verificada para as amostras 62 a 65 (Figura 55).

Os valores distintos de concentração de U e razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtidos para águas subterrâneas do Grupo Tubarão também permitem construir um triângulo com os dados relativos a três componentes, inserindo-se em seu interior a água resultante, conforme ilustrado na Figura 56. De acordo com o modelo isotópico do urânio dissolvido, águas de composição similar à das amostras 62, 63 e 65 produziriam água de composição equivalente à da amostra 64, com os volumes relativos às amostras 62, 63 e 65 correspondendo, respectivamente, a 1,4%, 4% e 94,6%. Esse balanço de massa indica uma contribuição significativa da amostra 65 (fácies hidrogeoquímico $\text{HCO}_3 - \text{Na}^+$) na composição da mistura (amostra 64). Isto se deve à similaridade/pouca diferença nos valores da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e do teor de urânio dissolvido determinados nas amostras analisadas. Uma vez que o caráter aniônico dominante na amostra 64 difere grandemente daquele na amostra 65, na situação investigada não pode ser considerada aplicável a modelagem relativa aos isótopos de urânio ^{234}U e ^{238}U . Embora um outro triângulo envolvendo os dados de pH e Eh também possa ser construído para as mesmas amostras (Figura 54), o seu significado na avaliação dos processos de mistura não está totalmente esclarecido, pois é necessário levar em conta a presença de outros elementos sensíveis a reações de óxido-redução, os quais são transferidos para a fase líquida durante as interações água-rocha ocorrendo no aquífero Tubarão.

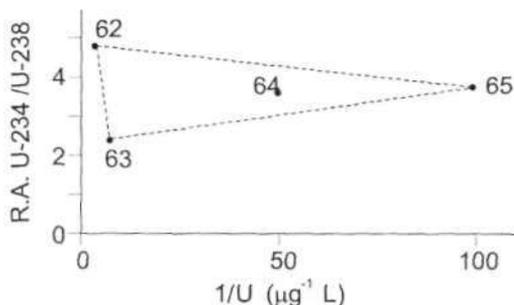


Figura 56 - Representação dos dados obtidos para as amostras de águas subterrâneas do Grupo Tubarão em diagrama da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ versus inverso da concentração de U.

Qualidade das águas e prospecção hidrogeoquímica de jazidas de urânio

A despeito de o urânio ser um elemento importante do ponto de vista econômico, sua presença no ambiente hídrico tem implicações radiológicas, em razão de sua mobilidade nas águas e de alguns de seus nuclídeos filhos, por exemplo, o ^{226}Ra , que apresenta um alto grau de radiotoxicidade, grande tendência de fixar-se nos ossos, longa meia-vida de 1.622 anos e grande potencial de produzir dano biológico por ser emissor alfa. Existem vários padrões nacionais para limitar a exposição ao ^{226}Ra nas águas potáveis. A máxima concentração permitida nas águas, sugerida pela Organização Mundial de Saúde, é de 10 pCi/l (WHO, 1972). O critério empregado no Brasil baseia-se na Portaria n° 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, a qual estabelece o valor de referência de 0,1 Bq/l (cerca de 2,7 pCi/l) para a radioatividade alfa total e de 1 Bq/l para a atividade beta total. A identificação dos radionuclídeos presentes e a medida de suas concentrações são previstas quando os valores encontrados excedem os de referência, situação na qual devem ser aplicados os critérios estabelecidos pelo CNEN (1988) para se concluir sobre a potabilidade da água. Para o ^{238}U e o ^{234}U , os limites de ingestão anual envolvendo os compostos inorgânicos de urânio solúveis em água correspondem, respectivamente, a 5×10^5 e 4×10^5 Bq.

Muitas águas analisadas neste trabalho e referidas nos Quadros 22 e 23 são utilizadas para fins de consumo, de maneira que esse padrão pode ser empregado para avaliar sua potabilidade relativamente aos isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U . O maior teor de urânio dissolvido corresponde a 4,82 $\mu\text{g/l}$, determinado para a amostra 57 de água subterrânea do aquífero Guarani; assumindo uma ingestão diária média de dois litros de água por indivíduo e efetuando-se a apropriada conversão de unidade, obtém-se para essa amostra uma ingestão anual de ^{238}U igual a 44 Bq e de ^{234}U igual a 96 Bq. Quando a estimativa é efetuada para a amostra 50 de água subterrânea do aquífero Guarani, para a qual se mensurou a maior razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, os valores correspondem a 1,4 Bq e 38 Bq, respectivamente, para o ^{238}U e o ^{234}U . Dessa forma, constatou-se que as atividades obtidas para as águas estudadas são consideravelmente inferiores às máximas permitidas, denotando sua potabilidade relativamente aos isótopos de urânio.

O teor de urânio dissolvido e a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ também foram empregados na elaboração de modelos direcionados à prospecção hidrogeoquímica de depósitos de urânio. Cowart & Osmond (1980) classificaram bidimensionalmente os sistemas de águas subterrâneas de acordo com esses parâmetros, para os quais estabeleceram os contornos ilustrados na Figura 57. A terminologia *acumulação* refere-se a um teor de urânio na rocha do aquífero superior ao valor normal. Entre 1 e 10 ppb, situam-se os teores de urânio dissolvido característicos de aquíferos oxidantes, nos quais as águas lixiviam estratos portadores de concentrações médias de minerais uraníferos. Acima de 10 ppb, situam-se os altos teores de urânio dissolvido, relacionados à presença de elevado conteúdo desse elemento nos estratos do aquífero. Abaixo de 1 ppb, situam-se os baixos teores de urânio dissolvido, indicativos de condições redutoras ou de estratos contendo baixas concentrações do elemento. A razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0$ denota a ocorrência de ^{234}U abaixo dos limites de detecção. Entre 1 e 2, situam-se as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ normais, obtidas pela maioria dos pesquisadores. Abaixo de 1, situam-se as baixas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, anormais nas águas subterrâneas, devidas ao efeito do recuo alfa e explicáveis a partir da remo-

bilização da acumulação na escala de tempo de 10^5 anos (acumulação em dispersão). Acima de 2, situam-se as altas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ originadas pela introdução de átomos de ^{234}U em solução graças ao processo de recuo alfa, ocorrendo provavelmente onde o teor de urânio dissolvido na água diminui concomitantemente com o aumento de sua concentração no estrato hospedeiro (acumulação em formação). No caso da ocorrência de deposição de urânio nos estratos situados em zona redutora, em virtude do baixo teor de urânio dissolvido nas águas, há um aumento de probabilidade de obtenção de altas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ por tornar-se significativa a adição de ^{234}U à água pelo recuo alfa, mesmo sendo normais as concentrações dos minerais uraníferos nos estratos. A situação é designada de "subjacente à acumulação em formação" e a diagonal representada no diagrama visa aproximar esse fator.

A utilização do modelo no Brasil foi efetuada por Bonotto (1989), que sugeriu que a classificação "normal oxidante" seria mais apropriada para representar o sistema aquífero no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG), em vez da classificação "normal redutora", indicada pelo modelo de Cowart & Osmond (1980). Numa outra situação, Bonotto & Silveira (1993) apontaram que o modelo encontrou aplicabilidade na avaliação de aquíferos em Águas de Lindóia (SP), onde a classificação "normal redutor" foi atribuída ao sistema hídrico estudado.

Os teores de urânio dissolvido e as razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, representados nos Quadros 22 e 23, foram inseridos no diagrama da Figura 57 para caracterizar a potencialidade de utilização do modelo nos aquíferos estudados neste trabalho. O primeiro aspecto que chama a atenção é o de que as águas não teriam circulado através de litologias portadoras de elevado conteúdo de urânio, que denotariam acumulações desse elemento, pois, em nenhum caso, obteve-se teor de urânio dissolvido superior a $10\ \mu\text{g}/\text{l}$. Os teores típicos de urânio entre 0,88 e $2,94\ \mu\text{g}/\text{g}$ determinados neste trabalho para amostras do arenito Botucatu confirmam isto. No caso do maciço alcalino de Poços de Caldas, apesar da conhecida acumulação de urânio na mina Osamu Utsumi, as principais rochas alcalinas que afloram na área apresentam teores de U menores que $12\ \mu\text{g}/\text{g}$

(Schorscher & Shea, 1991), que não são típicos da mineralização desse elemento. Um outro aspecto verificado é que não se encontrou nenhuma razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ anormal, isto é, menor que 1.

As águas subterrâneas das fontes termais e atermais de Poços de Caldas inserem-se no campo "normal redutor", sendo o caráter redutor também evidenciado pelos dados de Eh e pH. As águas subterrâneas procedentes de poços perfurados no Grupo Tubarão apresentam caráter redutor de acordo com o diagrama Eh-pH, porém o seu enquadramento na Figura 57 indica isso apenas para as amostras 63, 64 e 65, não existindo evidências de ocorrência de deposição de urânio em condições oxidantes, conforme sugerido pelo modelo para a amostra 62. Águas subterrâneas do aquífero Guarani com características tipicamente oxidantes como as amostras 35, 51, 53 e 55 tendem a se enquadrar nos campos que definem os processos oxidantes, contudo, como muitas amostras possuem características redox intermediárias, verifica-se que a disposição dos pontos não se concentra num campo específico, ocorrendo, em vez disso, um posicionamento bastante disperso dentro de todos os contornos estabelecidos. Além desse fator, outros podem ser apontados como responsáveis pela disposição observada para os dados das águas do aquífero Guarani, por exemplo, o enriquecimento de ^{234}U na fase líquida por aumento na dissolução de cálcio e não por processo de recuo alfa ou por mudanças nos potenciais redox decorrentes de reações químicas provavelmente causadas por processos antropogênicos. Um caso relacionado com essa última situação refere-se àquele envolvendo a amostra 37, pois o modelo sugere que estaria ocorrendo deposição de urânio em zona redutora, porém as considerações efetuadas são favoráveis à existência de processos de mistura.

Uma situação típica envolvendo diminuição do teor de urânio dissolvido e aumento na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ relacionados com mudança no potencial redox foi discutida para as amostras 4 e 21, inserindo-se os seus dados no campo IV do modelo de Cowart & Osmond (1980), justamente onde seria esperado. Porém, a Figura 44 sugere que não estaria ocorrendo deposição de urânio como uraninita amorfa, estando tal processo, no caso da amostra 4,

provavelmente relacionado com a precipitação de carbonato de cálcio (o índice de saturação mineral SI determinado para a calcita nessa amostra é positivo). Para a amostra 21, entretanto, não existem evidências adicionais à do comportamento hidrogeoquímico dos isótopos de urânio para justificar a sua deposição, indicando, talvez, que poderiam estar ocorrendo processos de mistura, de lixiviação de urânio dos sedimentos transportados pela água, ou, então, de reações químicas de troca entre a solução e a rocha matriz do aquífero; nesse caso, a obtenção da elevada idade obtida para essa amostra se explicaria com base no uso do método isotópico do urânio dissolvido. De qualquer forma, constata-se que algumas situações são previstas pelo modelo e outras não, de maneira que é conveniente utilizá-lo com cautela nos programas de exploração de urânio, em decorrência da grande complexidade dos sistemas naturais.

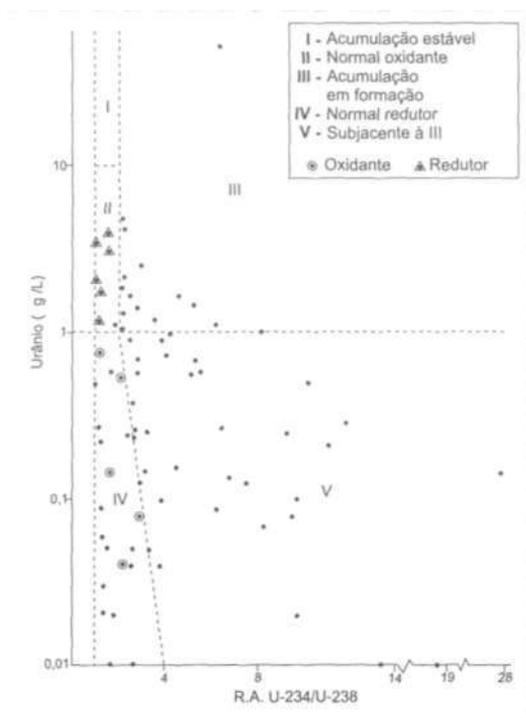


Figura 57 - Relação urânio *versus* razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para as amostras de águas subterrâneas analisadas neste trabalho.

CONCLUSÕES

Este estudo permitiu avaliar o comportamento geoquímico dos isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas no laboratório e em sistemas naturais representando situações variadas do ponto de vista climático e hidrogeológico, isto é, na área cárstica de Mendip Hills e do granito Carnmenellis, na Inglaterra, e na bacia sedimentar do Paraná e no maciço alcalino de Poços de Caldas, no Brasil.

Os experimentos de lixiviação com diferentes soluções de amostras de calcário, dolomita e granito de Mendip Hills e da Cornuália, na Inglaterra, indicaram que as curvas cumulativas de dissolução de cálcio, magnésio, sódio, potássio e urânio apresentam o aspecto parabólico e/ou linear, caracterizando, no primeiro caso, uma reação de primeira ordem, na qual a taxa de dissolução diminui com o tempo, e, no segundo, uma reação de ordem zero, na qual a taxa de lixiviação permanece constante com o tempo, confirmando uma tendência encontrada por outros investigadores em situações envolvendo diferentes rochas e soluções. Os resultados encontrados na lixiviação de calcário e dolomito na escala de tempo de cerca de 200 dias mostraram que a quantidade de urânio dissolvida correlaciona-se diretamente com a de cálcio e magnésio dissolvidas, tornando-se linearmente relacionadas naqueles processos verdadeiramente dominados por reação de ordem zero; nessas rochas, o

urânio e o magnésio foram preferencialmente dissolvidos em relação ao cálcio quando a solução era pouco agressiva, diminuindo a preferência de lixiviação nos casos em que as soluções se tornaram menos brandas. Isso implica que, para um processo de lixiviação superficial de ordem zero, todas as espécies químicas presentes são liberadas na mesma proporção em que ocorrem na matriz sólida, na medida em que se acentua a erosão da superfície. O urânio também é preferencialmente lixiviado em relação ao magnésio presente no calcário, e o experimento realizado com água destilada saturada com CO₂, demonstrou a possibilidade de sua complexação como espécies de carbonato de uranila, em decorrência do elevado valor encontrado para a razão molar U/Mg. A alta suscetibilidade do sódio aos processos de intemperismo foi identificada durante a lixiviação das amostras de granito graças à rapidez com que esse elemento foi dissolvido em relação aos demais; nessa rocha, verificou-se que o urânio continuou sendo mobilizado significativamente para a fase líquida, mesmo quando a lixiviação de sódio, potássio e magnésio praticamente deixou de ocorrer após cerca de 200 dias. Diferentemente das rochas sedimentares, a alteração das rochas cristalinas em condições controladas no laboratório mostrou que o cálcio sempre se manteve preferencialmente dissolvido em relação ao urânio. Os solos de Mendip Hills, derivados de arenito e calcário, apresentaram-se enriquecidos em urânio nos horizontes superficiais A e B, sendo maior o fator de enriquecimento naqueles originados a partir do calcário, proporcionado pelo favorecimento da complexação do íon uranila em solução com os íons carbonato; o coeficiente de mobilidade definido neste trabalho permaneceu praticamente constante para os solos mais ácidos, porém, naqueles que são quase neutros, aumentou de três a dez vezes nos ensaios realizados com água destilada saturada em CO₂, sugerindo a possibilidade de formação dos íons complexos de carbonato de uranila em decorrência da elevação na pressão parcial de CO₂.

Os experimentos de lixiviação das amostras de calcário de Mendip Hills mostraram que a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio dissolvido nas soluções lixivadoras aumenta à medida que pro-

gride o processo de dissolução, o qual é acompanhado de elevação no teor de cálcio dissolvido e na espessura da camada lixiviada. O acréscimo mostrou-se relacionado com a dissolução gradual de finas partículas aderidas nas superfícies expostas após britagem, à medida que o processo progride para a lixiviação de superfícies de calcita já bastante erodidas, tendendo a atingir, em alguns casos, um valor cumulativo de cerca de 1,3 para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Valores diferentes deste foram encontrados em outras soluções lixivadoras de calcário, porém a média mostrou-se similar àquela determinada nas águas subterrâneas da área cárstica de proveniência das amostras de rocha utilizadas no laboratório, denotando a direta aplicabilidade dos resultados obtidos sob condições controladas para a interpretação de processos ocorrendo em sistemas naturais. Verificou-se também variabilidade nos valores da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinados nas soluções lixivadoras do granito Carnmenellis, indicando que cada superfície de rocha exposta ao intemperismo contribui diferentemente para a presença de ^{234}U na fase líquida. Isto é, embora o ^{234}U seja mais facilmente transferido para a fase líquida do que o ^{238}U , não é possível prever o valor exato da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a ser obtido na fase líquida quando esta interage com a rocha. As amostras de solos de Mendip Hills apresentaram razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inferior à unidade, indicando a ocorrência de lixiviação preferencial de ^{234}U em relação a ^{238}U , o que foi comprovado por meio dos valores maiores que 1 para esta razão obtidos nas soluções lixivadoras empregadas nos experimentos realizados em laboratório.

A geração das razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ superiores à unidade para o urânio dissolvido, na escala de tempo dos ensaios conduzidos em laboratório, demonstrou a eficácia do processo de lixiviação preferencial de ^{234}U relativamente ao do recuo α de ^{234}Th . Esse mecanismo possibilitou interpretar os valores encontrados para as águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills, a partir de um processo em dois estágios: uma lixiviação de ordem zero contínua da superfície da rocha pelas águas da zona de recarga equilibradas

com a atmosfera, seguida pela lixiviação preferencial de ^{234}U dos minerais de argila ou micáceos liberados durante a interação água-rocha. Tal processo é de estado estacionário: nele as finas partículas são continuamente liberadas, podendo explicar a constância observada no teor de U e na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em águas subterrâneas de determinadas localidades da área cárstica estudada; variações na quantidade de silicato na fração insolúvel em HC1 6M do calcário explicariam a dependência da localidade relativamente ao teor de urânio e à razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na água subterrânea.

Confirmaram-se algumas tendências verificadas por outros investigadores relativamente ao comportamento de parâmetros no aquífero Guarani, na porção investigada da bacia sedimentar do Paraná, Estado de São Paulo, à medida que aumenta a profundidade do seu confinamento, ou seja, progressiva elevação da temperatura, pH, condutividade, resíduo seco e teores de sódio, bicarbonato, cloreto, sulfato e fluoreto. Essas tendências foram descritas com base na pressão geostática (litostática), tendo sido identificadas outras como aumento da intensidade iônica e diminuição do teor de oxigênio dissolvido, potencial redox Eh e pressão parcial de CO_2 , as quais acompanharam a evolução regional do fluxo subterrâneo. Com o emprego do programa para microcomputador WATEQ 4F, foi possível calcular o índice de saturação mineral relativamente a várias fases, o qual indicou que a composição química da maioria das amostras de água subterrânea do aquífero Botucatu/Pirambóia estaria refletindo principalmente a dissolução de carbonates e sulfatos, apesar de em alguns casos ter sido possível caracterizar a possibilidade de precipitação de carbonatos de cálcio, entre outras fases minerais.

As águas subterrâneas do aquífero Guarani são predominantemente redutoras, tanto ácidas quanto básicas, tendo sido também constatada a tendência de elevação no teor de urânio dissolvido durante o aumento progressivo das condições redutoras ao longo das direções de fluxo subterrâneo. A formação de íons complexos de carbonato de uranila, mesmo nas altas temperaturas verificadas

para algumas amostras, foi responsável pela migração de urânio nesse aquífero.

Uma redução na quantidade de urânio dissolvido e um acréscimo na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do urânio residual dissolvido têm sido comumente observados para águas subterrâneas próximas de barreiras de óxido-redução, modificações que têm sido atribuídas a um aumento na taxa de recuo alfa ocasionado pela deposição de urânio no início da zona redutora. Apesar de não terem sido identificadas as interfaces de oxidação e redução, o processo foi caracterizado em duas situações no aquífero Guarani, possibilitando que se efetuasse a datação do sistema de águas subterrâneas investigado a partir do modelo isotópico de urânio desenvolvido para esses casos. Se as idades disponíveis baseadas no método do ^{14}C possuem significado, os valores determinados pela técnica do urânio são elevados, implicando a possibilidade de ocorrência de mistura de águas subterrâneas, de lixiviação de urânio dos sedimentos transportados pela água que está sendo datada, ou, então, de reações químicas de troca entre a solução e a rocha matriz do aquífero. Nas águas subterrâneas do aquífero Guarani, também se encontrou uma tendência de relação direta entre o aumento no teor de cálcio dissolvido e a elevação na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, conforme igualmente verificado nos experimentos realizados em laboratório com as amostras de calcário.

Mudanças no potencial redox possivelmente relacionadas com o processo de nitrificação foram observadas em Ribeirão Preto, localidade de amostragem de três poços no aquífero Guarani, as quais afetaram o teor de urânio dissolvido e a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Pelo do modelo isotópico de urânio dissolvido, conseguiu-se avaliar as proporções relativas das águas que estariam se misturando no sistema de captação envolvendo os três poços. O modelo também foi utilizado na avaliação de fontes termais e atermas do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG), definindo melhor que outros parâmetros físicos, químicos e físico-químicos das águas subterrâneas investigadas estariam se misturando e em que pro-

porção isso estaria ocorrendo. O modelo, contudo, não se mostrou aplicável na porção estudada do aquífero Tubarão.

O trabalho permitiu caracterizar o maior valor na razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (correspondente a 27,9) registrado até o momento no Brasil para o urânio dissolvido, o qual foi determinado em amostra de água subterrânea do aquífero Guarani e provavelmente se relaciona com o elevado teor de cálcio dissolvido; nem mesmo as águas subterrâneas do Grupo Tubarão analisadas no decorrer desta investigação, com altos valores de salinidade, apresentaram enriquecimento em ^{234}U responsável por um acréscimo tão significativo na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

O estudo permitiu avaliar o modelo isotópico do urânio dissolvido proposto para uso na prospecção hidrogeoquímica de jazidas de urânio, e os resultados obtidos não se concentraram num campo específico do diagrama de concentração de urânio *versus* razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; ocorreu, em vez disso, um posicionamento bastante disperso dentro dos contornos estabelecidos, mediante o qual algumas situações concordaram com o previsto e outras não, tornando possível recomendar a sua utilização com cautela nos programas de exploração de urânio, em decorrência da complexidade dos sistemas naturais. Do ponto de vista da qualidade, todas as águas subterrâneas da bacia sedimentar do Paraná e do maciço alcalino de Poços de Caldas analisadas no decorrer deste trabalho são potáveis quanto à presença de ^{238}U e ^{234}U , uma vez que a maior atividade obtida para a ingestão anual correspondeu a 96 Bq, consideravelmente inferior à máxima permitida. Restrições ocorrem, contudo, quando se considera a atividade do radônio dissolvido e se efetua a sua comparação com a do limite de ingestão estabelecido pela legislação norte-americana.

O desenvolvimento deste estudo permitiu, finalmente, que se avaliassem os mecanismos de transferência de ^{222}Rn de amostras de calcário e solos de Mendip Hills e de arenitos das Formações Pirambóia e Botucatu para a água, sob condições controladas em laboratório. Os resultados mostraram que uma estimativa mais apropriada do coeficiente de emanção para o calcário foi obtida

em situações envolvendo menor área superficial específica, de maneira que, se a rocha é pulverizada antes de se medir a taxa de liberação de radônio, ocorre destruição da estrutura de poros, ocasionando uma emissão maior que a verdadeira. No caso dos solos, uma proporção significativa do ^{222}Rn provavelmente foi transferida para a água intersticial, a qual não se conseguiu remover pela técnica de extração utilizada. A avaliação dos modelos disponíveis em literatura para calcular a atividade de radônio esperada na água quando são conhecidos o teor de urânio na rocha, a porosidade, a densidade e a eficiência de emissão da rocha mostrou que eles não possibilitam interpretar a radioatividade associada a esse gás nas águas subterrâneas do aquífero cárstico em Mendip Hills, uma vez que se obteve um valor cerca de 15 vezes superior ao esperado, na melhor estimativa realizada. Buscando o ajuste dos modelos, propôs-se a introdução nas equações de um parâmetro definido como a razão entre a área superficial da forma geométrica de um bloco de rocha antes da britagem e a área superficial total gerada após britagem, o qual, apesar de seu caráter relativamente empírico, possibilitou que se efetuasse a modelagem do volume de material necessário para fornecer os melhores resultados nos experimentos de transferência de ^{222}Rn . Já no caso do aquífero Guarani, o modelo utilizado mostrou-se adequado para interpretar os resultados obtidos para a atividade do radônio dissolvido na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAEC (Australian Atomic Energy Commission Research Establishment). *Radionuclide migration around uranium ore bodies; analogue of radioactive waste repositories*. U. S. Nuclear Regulatory Commission, 1983. 36p. (Annual Report).
- ADAMS, J. A. S., OSMOND, J. K., ROGERS, J. J. W. *The geochemistry of thorium and uranium*. London: Pergamon Press, 1959. (Physics and Chemistry of the Earth Series, v.3).
- ALEXANDRA, A. *Introduction to soil microbiology*. New York: John Wiley&Sons, 1961.
- ALLEN-PRICE, E. D. Uneven distribution of cancer in west Devon with particular reference to the diverse water supplies. *Lancet*, v.1, p.1235, 1960.
- ALMEIDA, F. F. M. de. Fundamentos geológicos do relevo paulista. *Bol. Inst. Geogr. Geol*, v.41, p.169-263, 1964.
- ALMEIDA, F. F. M. de, MELO, M. S. A bacia do Paraná e o vulcanismo mesozóico. In: PROMOCET. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. v.1. São Paulo: Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais-Pró Minério, 1981. p.46-81.
- AMARAL, E. C. S., AZEVEDO, H. L. P, MENDONÇA, A. H. Pre-operational environmental survey at the uranium mine and mill site, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.*,v.42,p.257-66, 1985.
- AMARAL, G. et al. Potassium-argon dates of basaltic rocks from southern Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.30, p.159-89, 1966.

- ANDREWS, J. N. Dissolved radioelements and inert gases in geothermal investigations. *Geothermics*, v.12, p.67-82, 1983.
- ANDREWS, J. N., RAY, R. L. E The evolution of enhanced $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios for dissolved uranium and groundwater dating. In: INT. CONF. GEOCHRONOLOGY, COSMOCHRONOLOGY AND ISOTOPE GEOLOGY *Proceedings...* USGS Open-File Rep. 78-101, 1978. p.11-3.
- _____. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from a Jurassic limestone aquifer in England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.57, p.139-51, 1982.
- _____. The U contents and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of dissolved uranium in groundwater from some Triassic sandstones in England. *Isotope Geoscience*, v.1, p.101-17, 1983.
- ANDREWS, J. N., LEE, D. J. Inert gases in groundwater from the Bunter sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *J. Hydrol*, v.41, p.233-52, 1979.
- ANDREWS, J. N., WOOD, D. F. Mechanism of radon release in rock matrices and entry into groundwaters. *Trans. Inst. Min. Metall*, B81, p.198-209, 1972.
- ANDREWS, J. N. et al. Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from granites at Stripa, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.46, p.1533-43, 1982.
- _____. ^{222}Rn solution by the circulating fluids in a "hot dry rock" geothermal reservoir. *Appl. Geochem.*, v.1, p.647-57, 1986.
- _____. *The geochemistry of radioelements and noble gases in the Rosemanowes HDR reservoir*. Bath: University of Bath, 1987. (Technical Report).
- APHA (American Public Health Association). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16.ed. Washington: APHA, 1985.
- ATKINSON, T C. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset, Great Britain. *J. Hydrol.*, v.35, p.93-110, 1977.
- AZEVEDO, A. B. de, PRESSINOTTI, M. N. N., MASSOLI, M. Estudos sedimentológicos das formações Botucatu e Pirambóia na região de Santa Rita do Passa Quatro, SP. *Revista do instituto Geológico*, v.2, n.1, p.31-8, 1981.

- BAAS BECKING, L. G. M., KAPLAN, I. R., MOORE, D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J. Geol.*, v.68, p.243-84, 1960.
- BAGOLINI, B. Osservazioni geologiche e geomorfologiche sugli espandimenti basaltici del bacino dell'alto Paraná nel Brasile Meridionali. *Mem. Mus. Tudentino di Sá. Nat. Ireuts*, v.19, p.71-122, 1971.
- BONOTTO, D. M. *Aplicação dos dados do fracionamento isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Águas da Prata (SP)*. São Paulo, 1982. 161p. Dissertação (Mestrado) - IAG, Universidade de São Paulo.
- _____. *Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do $\text{U}(4n+2)$ e $\text{Th}(4n)$ no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)*. São Paulo, 1986. 378p. Tese (Doutorado) - IAG, Universidade de São Paulo.
- _____. U-isotopic model as a prospecting technique in the Morro do Ferro thorium deposit, Brazil. *Rev. Bras. Geof.*, v.7, n.2, p.141-7, 1989.
- _____. The behaviour of dissolved uranium in groundwaters of the Morro do Ferro thorium deposit, Brazil. *J. Hydrol.*, v.107, p.155-68, 1989.
- _____. Utilização de modelo isotópico de urânio no estudo de aquíferos do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG). *Rev. Bras. Geoc.*, v.24, n.1, p.52-9, 1994.
- BONOTTO, D. M., MANCINI, L. H. Estudo hidroquímico e isotópico dos aquíferos de Rio Claro (SP). *Geochim. Brasil.*, v.6, p.153-67, 1992.
- BONOTTO, D. M., SILVEIRA, E. G. Hidrogeoquímica isotópica do urânio em Águas de Lindóia (SP), Brasil. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 2, 1993, Porto. *Memórias N°3*. Porto: Universidade do Porto, 1993. p.357-60.
- BOROVEC, Z. The adsorption of uranyl species by fine clay. *Chem. Geol.*, v.32, p.45-58, 1981.
- BOWIE, S. H. U., PLANT, J. A. Natural radioactivity in the environment. In: THORNTON, I. (Ed.) *Applied environmental geochemistry*. London: Academic Press, 1983. 501p.

- BROOKINS, D. G. *Geochemical aspects of radioactive waste disposal*. New York: Springer-Verlag, 1984. 347p.
- _____. *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 176p.
- BURGESS, W. G. et al. *The hydrogeology and hydrochemistry of the thermal water in the Bath-Bristol basin*. London: Inst. Geol. Sci. - NERC (Nat. Environ. Res. Council), 1980. 114p. (Technical Report).
- _____. *The origin and circulation of groundwater in the Carnmenellis granite: the hydrogeochemical evidence*. London: Inst. Geol. Sci., 1982. (Technical Report).
- BUSHEE, J. A. *A geochronological study of the alkaline massif of Poços de Caldas, Brazil*. Berkeley, 1971. Ph.D. Thesis - University of California.
- CARMICHAEL, R. S. *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals*. 2.ed. Boston: CRC Press, 1990. 741p.
- CASTANY, G. *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*. Paris: Dunod, 1982. 238p.
- CHALOV, P. I. Isotopic ratio of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in some secondary minerals. *Geochemistry*, v.2, p.203-10, 1959.
- CHALOV, P. I., MERKULOVA, K. I. *Geokhimiya*, v.2, p.225, 1969.
- CHAPMAN, N. A. et al. *The Poços de Caldas project: summary and implications for radioactive waste management*. NAGRA NTB 90-19, SKBTR 90-10. UKDOEWR 90-041. 1991. 147p. (Poços de Caldas Project, Rep. n.15).
- CHERDYNTSEV, V. V., KAZACHEVSKII, I. V., KUZ'MINA, E. A. Dating of Pleistocene carbonate formation by thorium and uranium isotopes. *Geochem. Int.*, v.3, p.794-801, 1955.
- CHERDYNTSEV, V. V. et al. Uranium isotopes in nature: II. Isotopic composition of uranium minerals. *Geochem. Int.*, v.10, p.927-36, 1961.
- CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear). *Diretrizes básicas de radioproteção*. Rio de Janeiro, 1988. 129p. (Resolução 12/88).
- COWART, J. B. The relationship of uranium isotopes to oxidation/reduction in the Edwards carbonate aquifer of Texas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.48, p.277-83, 1980.
- COWART, J. B., OSMOND, J. K. ^{234}U and ^{238}U in the Carrizo sandstone aquifer of south Texas. In: SYMPOSIUM ON ISOTOPE

- TECHNIQUES IN GROUNDWATER HYDROLOGY, 1974, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA (International Atomic Energy Agency), 1974. v.2, p.131-49.
- COWART, J. B., OSMOND, J. K. Uranium isotopes in groundwater: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits. *J. Geochem. Explor.*, v.8, p.365-79, 1977.
- _____. *Uranium isotopes in groundwater as a prospecting technique*. Colorado: U. S. Dept. of Energy, 1980. 112p. (Technical Report).
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, v.133, p.1702-3, 1961.
- CRAWLEY, R. A. *Sandstone uranium deposits in the United States: a review of the history, distribution, genesis, mining areas, and outlook*. Colorado: U. S. Department of Energy, 1983. 57p. (Technical Report).
- CRUZ, W. B. *Avaliação hidrogeológica e hidroquímica dos arredores de Poços de Caldas*. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1987. 152p. (Relatório).
- CRUZ, W. B., PEIXOTO, C. A. M. As águas termais de Poços de Caldas, MG - estudo experimental das interações água-rocha. *Rev. Bras. Geoc.*, v.19, p.76-86, 1989.
- DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica). *Estudo de águas subterrâneas: região administrativa 7,8,9 - Bauru, S. J. do Rio Preto e Araçatuba*. São Paulo: Secretaria de Obras e do Meio Ambiente, 1976. v.3.
- _____. *Estudo de águas subterrâneas: regiões administrativas 10 e 11. Presidente Prudente e Marília*. São Paulo: Secretaria de Obras e do Meio Ambiente, 1979. v.2.
- _____. *Estudo de águas subterrâneas: Região Administrativa 5 - Campinas*. São Paulo: Secretaria de Obras e Meio Ambiente, 1981. 639p.
- DODSON, R. W., FORNEY, G. J., SWIFT, E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, v.58, p.2537, 1936.
- DOOLEY, J. R., GRANGER, H. C., ROSHOLT, J. N. Uranium-234 fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico. *Econ. Geol.*, v.61, p.1362-82, 1966.
- DREW, D. P. *Aspects of the limestone hydrology of the Mendip Hills, Somerset*. Bristol, 1967. Ph.D. Thesis-University of Bristol.

- DREW, D. P. A study of the limestone hydrology of the St. Dunstan's well and Ashwick drainage basins, eastern Mendip, Somerset. *Proc. Univ. Bristol Speleol. Soc.*, v.11, p.257-76, 1968.
- DURRANCE, E. M. *Radioactivity in geology - principles and applications*. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1986.
- EDMONDS, E. A., Mc KEOWN, M. C, WILLIAMS, M. *British regional geology: south west England*. London: HMSO, 1969. 130p.
- EDMUNDS, W. M. et al. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. *Mineral. Mag.*, v.48, p.407-24, 1984.
- _____. Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, U. K.: a basis for groundwater quality management. *Appl. Geochem.*, v.2, p.251-74, 1987.
- ELLERT, R. Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. *Bol. Geol. FFCL USP*, v.237, p.5-64, 1959.
- ETCHEBEHERE, M. L. C. *Modelo de exploração mineral aplicado à pesquisa de fontes termais no planalto de Poços de Caldas, MG-SP*. Rio Claro, 1990. 158p. Dissertação (Mestrado) - IGCE, UNESP.
- EXLEY, C. S., STONE, M. Present views of some aspects of the geology of Cornwall and Devon. *Trans. R. Geol. Soc. Cornwall*, 150th Anniversary vol., p.131-84, 1964.
- EYAL, Y., OLANDER, D. R. Leaching of uranium and thorium from monazite: I. Initial leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.54, p.1867-77, 1990.
- FAURE, G. *Principles and applications of inorganic geochemistry*. New York: MacMillan Publishing Company, 1991. 626p.
- FINDLAY, D. C. *The soils of the Mendip district of Somerset; Soil Surv. Sheets 279 and 280*. Harpenden, 1965. 204 p. (Mem. Soil Surv. G. B. Series).
- FLEISCHER, R. L. Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects. *Science*, v.207, p.979-81, 1980.
- _____. Nature of alpha-recoil damage: evidence from preferential solution effects. *Nucl. Tracks*, v.6, n.1, p.35-42, 1982.
- FLEISCHER, R. L., RAABE, O. G. Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium series disequilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.42, p.973-8, 1978.

- FLÜGGE, S., ZIMENS, K. E. Die bestimmung von korngrossen und diffusionkonstanten aus dem emaniervermogen (Die Theorie der emanier-methode). *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, B42, p.179-220, 1939.
- FRAGA, C. G. *Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. São Paulo, 1992. 178p. Tese (Doutorado) - IG, Universidade de São Paulo.
- FRITZ, P., FONTES, J. Ch. (Ed.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. v.1. Amsterdam: Elsevier, 1980. 545p.
- FUGER, J., OETTING, F. L. *The chemical thermodynamics of actinide elements and Compounds; Part 2 - The actinide aqueous ions*. Vienna: IAEA, 1976. p.16-60.
- GABELMAN, J. W. *Migration of uranium and thorium - exploration significance*. Tulsa: Amer. Assoc. Petro. Geol., 1977. 168p. (Studies in Geology, n.3).
- GARRELS, R. M. *Mineral equilibria*. Mass.: Addison-Wesley Reading, 1959. 349p.
- GARRELS, R. M., CHRIST, C. L. *Minerals, solutions and equilibria*. New York: Harper and Rowley, 1965. 453p.
- GILBOA, Y., MERO, F, MARIANO, I. B. The Botucatu aquifer of South America, model of an untapped continental aquifer. /. *Hydrol.*,v.29,p.165-79,1976.
- GILKESON, R. H., COWART, J. B. A preliminary report on 238-uranium series disequilibrium in groundwater of the Cambrian-Ordovician aquifer system of northeastern Illinois. In: PERRY JUNIOR, E. C, MONTGOMERY, C. W. (Ed.) *Isotope studies of hydrologic processes*. De'kalb: Northern Illinois University Press, 1982.p.109-18.
- GOLDICH, S. S. A study in rock weathering. *J. Geol.*, v.46, p.17-58, 1938.
- GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1954.
- GOMES, F. V. M. *Aplicação dos isótopos do urânio como traçadores de água subterrânea do Bambui-Bahia*. Salvador, 1978. 69p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia.
- GREEN, G. W., WELCH, F B. A. *Geology of the country around Wells and Cheddar*. London: The British Geological Survey, 1965. 225p. (Mem. Geol. Surv. G. B. Series).

- HAAN, F. A. M., ZWERMAN, P. J. Pollution of soil. In: BOLT, G. B., BRUGGENWERT, M. G. M. (Ed.) *Soil Chemistry - A. Basic elements*. Amsterdam: Elsevier, 1976. p.192-263. (Developments in soil science 5A).
- HELGESON, H. C, BROWN, T. H., LEEPER, R. H. *Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geologic systems involving an aqueous phase at one atm and 0° to 300°C*. San Francisco: Cooper & Company, 1969. 253p.
- HEM, J. D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Washington: U. S. Government Printing Office, 1959. 269p. (Geological Survey Water - Supply Paper 1473).
- HESS, C. T. et al. Radon transferred from drinking water into house air. In: COTHERN, C. R., REBERS, R. A. (Ed.) *Radon, radium and uranium in drinking water*. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1990. p.51-68.
- HOEHN, E. et al. Application of the ^{222}Rn technique for estimating the residence times of artificially recharged groundwater. In: IAEA (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY). *Isotope techniques in water resources development*. Vienna: IAEA, 1991. p.712-4.
- HOLMES, D. C, PITTY, A. E., NOY, D. J. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites. *J. Geochem. Explor.*, v.45, p.215-47, 1992.
- IRLWECK, K., SOPANTIN, H.** *Electrolytic fabrication of calibrating sources in alpha spectrometry*. Seibersdorf Research Center, Institute for Radiation Protection, 1974. 24p. (Report SGAE 2368).
- IVANOVICH, M., HARMON, R. S.** (Ed.) *Uranium series disequilibrium - Applications to environmental problems*. Oxford: Clarendon Press, 1982.
- JACKSON, N. J. et al. *Metallization associated with acid magmatism*. New York: John Wiley & Sons, 1982. p.137-9.
- JOST, W. *Diffusion in solids, liquids, gases*. New York: Academic Press, 1960.
- KAMELI, M. $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ dating of speleothems. Bath, 1980. M.Sc. Dissertation - University of Bath.
- KAUFMAN, A., RYDELL, H. S., OSMOND, J. H. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium as an aid to hydrologic study of the Floridan aquifer. *J. Hydrol.*, v.9, p.374-86, 1969.

- KIGOSHI, K. Alpha-recoil ^{234}Th : dissolution into water and the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature. *Science*, v.173, p.47-8, 1971.
- KIMMELMANN, A. A. et al. Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu, Bacia do Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, 1986, Brasília. *Anais...* Brasília: ABAS, 1986. p.1-25.
- KIMMELMANN, A. A., FORSTER, M., COELHO, R. Environmental isotope and hydrogeochemical investigations of Bauru and Botucatu aquifers, Paraná basin, Brazil. In: ISOTOPE HYDROLOGY INVESTIGATIONS IN LATIN AMERICA. Vienna, 1994. *IAEA-TECDOC-835*. Vienna: IAEA (International Atomic Energy Agency), 1995. p.57-74. (Report RLA/8/014 - ARCAL XIII; Application of isotope techniques in hydrology).
- KIMMELMANN E SILVA, A. A., REBOUÇAS, A. C., SANTIAGO, M. M. F. ^{14}C analysis of groundwater from the Botucatu aquifer system in Brazil. *Radiocarbon*, v.31, n.3, p.926-33, 1989.
- KIMMELMANN E SILVA, A. A. et al. Novos aspectos hidrogeológicos, hidroquímicos e isotópicos das águas termominerais de Águas de São Pedro, no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE HIDROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 7, 1987, Salvador. *Anais...* Salvador, 1987. v.4, p.26-40.
- KLEMENT, A. W. (Ed.) *CRC handbook of environmental radiation*. Boca Raton, Florida: CRC, 1982.
- KRAUSKOPF, K. B. *Introduction to geochemistry*. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1979. 617p.
- KRAUSKOPF, K. B., BIRD, D. K. *Introduction to geochemistry*. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1995. 647p.
- KRONFELD, J., ADAMS, J. A. S. Hydrologic investigations of the groundwaters of central Texas using U-234/U-238 disequilibrium. *J. Hydrol*, v.11, p.77-88, 1974.
- KRONFELD, J., GRADSZTAJN, E., YANIV, A. A flow pattern deduced from uranium disequilibrium studies for the Cenomanian carbonate aquifer of the Beersheva region, Israel. *J. Hydrol.*, v.44, n.3-4, p.305-10, 1979.
- KU, T. L. The uranium-series methods of age determination. *An. Rev. Earth Plan. Sci.*, v.4, p.347-79, 1976.

- LANGMUIR, D. Uranium solution - mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.42, p.547-69, 1978.
- LAUL, J. C, RAMANIAH, M. V., RAO, C. L. Preparation of thin uniform targets of actinide elements: uranium and americium. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, v.17, p.306-8, 1966.
- LAWRENCE, E. R, POETER, E., WANTY, R. B. Geohydrologic, geochemical, and geologic controls on the occurrence of radon in ground water near Conifer, Colorado, USA. *J. Hydrol*, v.127, p.367-86, 1991.
- LAWRENCE, E. R, WANTY, R. B., NYBERG, P. A. Contribution of Rn in domestic water supplies to ^{222}Rn in indoor air in homes in Colorado. *Health Phys.*, v.62, p.7-7, 1992.
- LEDERER, C. M., SHIRLEY, V. S. *Table of isotopes*. 7.ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- LEI, W. *Thorium mobilization in a terrestrial environment*. New York, 1984. 414p. Ph.D. Thesis - New York University Medical Center.
- LEONARD, R. B., WOOD, W. A. *Evaluation of hydrothermal anomaly near Ennis, Montana*. Washington: U. S. Government Printing Office, 1988. 35p. (U. S. Geological Survey Professional Paper 1044-K).
- LIMA, J. L. N. *Implementação de metodologia para a mensuração de Rn e sua aplicação no estudo da radioatividade das águas de Águas da Prata (SP)*. Rio Claro, 1993. 155p. Dissertação (Mestrado) - IGCE, UNESP.
- LUCAS, H. F. Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. *Rev. Scient. Instrum.*, v.28, n.9, p.680-3, 1957.
- LUCE, R. W., BARTLETT, R., PARKS, G. A. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.36, p.35-50, 1972.
- MELFI, A. J. Potassium-argon ages for core samples of basaltic rocks from southern Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.31, p.1079-89, 1967.
- MERCK. *The Merck index of chemicals and drugs*. 7.ed. New Jersey, 1960.1643p.
- MIYAKE, Y, SUGIMURA, Y, UCHIDA, T Ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and the uranium concentration in seawater in the western North Pacific. *Geophys. Res.*, v.71, p.3083-7, 1966.

- MOORE, W. S. Amazon and Mississippi river concentrations of uranium, thorium and radium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.2, p.231-4, 1967.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Use of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.44, p.103-8, 1980.
- _____. Salinity and weathering trate of rocks in a semi-arid region. *J. Hydrol.*,v.71,p.131-47, 1984.
- NAZAROFF, W. W. et al. Radon entry via potable water. In: NAZAROFF, W. M., NERO JUNIOR., A. V. (Ed.) *Radon and its decay products in indoor air*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- NEUERBURG, G. J. Uranium in igneous rocks of the United States. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, v.300, p.55-64, 1956.
- NORDSTROM, D. K. Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.41, p.1835-41, 1977.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. v.2. São Paulo: Edgard Blücher. 1983. 500p.
- OSMOND, J. K., COWART, J. B. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *At. Energy Rev.*, v.14, p.621-79, 1976.
- _____. *Uranium-series disequilibrium in groundwater and core composite samples from the San Juan Basin and Copper Mountain research sites*. Colorado: U. S. Department of Energy, 1981. 126p. (Technical Report).
- OSMOND, J. K., COWART, J. B., IVANOVICH, M. **Uranium** isotopic disequilibrium in groundwater as an indicator of anomalies. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.34, p.283-308, 1983.
- OSMOND, J. K., KAUFMAN, M. I., COWART, J. B. Mixing volume calculations, sources and aging trends of Floridan aquifer water by uranium isotopic methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.38, p.1083-100, 1974.
- OSMOND, J. K., RYDELL, H. S., KAUFMAN, M. I. Uranium disequilibrium in groundwater: an isotope dilution approach in hydrologic investigations. *Science*, v.162, p.997-9, 1968.
- PARKER, W., BILDSTEIN, H., GETOFF, N. Molecular plating I, a rapid and quantitative method for the electrodeposition of thorium and uranium. *Nucl. Instr. and Meth.*, v.26, p.55-60, 1964.

- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Trans. Amer. Geophysical Union*, v.25, p.914-28, 1944.
- POBEGUIN, T. Contribution à l'étude des carbonates de calcium précipitation du catcaire par les végétaux, comparaison avec le monde animal. *Ann. Sci. Nat. Bot. Biol. Vég.*, v.15, p.29-109, 1954.
- PRICHARD, H. M. The transfer of radon from domestic water to indoor air. *J. Am. Water Works Assoc.*, v.79, p.159-61, 1987.
- RAMANIAH, M. V. et al. Studies on electrodeposition of actinide elements from non-aqueous medium. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, v.26, p.648-50, 1975.
- REBOUÇAS, A. C. *Recursos hídricos subterrâneos da Bacia do Paraná - Análise de pré-viabilidade*. São Paulo, 1976. 143p. Tese (Livro-Docência) - IG, Universidade de São Paulo.
- _____. Potencial hidrogeológico da Bacia do Paraná - Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 1, 1980, Recife. *Anais...* Recife: ABAS, 1980. p.35-47.
- _____. Groundwater in Brazil. *Episodes*, v.11, p.209-14, 1988.
- _____. Sistema aquífero Botucatu no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 8, 1994, Recife. *Anais...* Recife: ABAS, 1994. p.500-9.
- RENNE, P. R., et al. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, v.258, p.975-9, 1992.
- ROSENTHAL, A., KRONFELD, J. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium as an aid to the hydrological study of the Judea Group aquifer in eastern Judea and Samaria, Israel. *J. Hydrol.*, v.58, n.12, p.149-58, 1982.
- ROSHOLT, J. N. et al. Isotopic fractionation of uranium in sandstone, Powder river basin, Wyoming, and Slick Rock district, Colorado. *Econ. Geol.*, v.60, p.199, 1965.
- RÖSLER, H. J., LANGE, H. *Geochemical tables*. Amsterdam: Elsevier, 1972.
- SCHINDLER, P. Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxide carbonates. In: AMERICAN

- CHEMICAL SOCIETY. *Equilibrium concepts in natural water systems*. Washington, 1967. p.196-222 (Adv. Chem. Series 67).
- SCHORSCHER, H. D., SHEA, M. E. *The regional geology, mineralogy, and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil*. NAGRA NTB 90-19, SKB 90-10, UKDOE WR 90-041. 1991, 36p. (Poços de Caldas Project, Rep. n. 1).
- SHIROKOV, Y. M., YUDIN, N. P. *Nuclear physics*. v.1. Moscow: Mir, 1982. 445p.
- SIEGEL, D. I. *Geochemistry of the Cambrian - Ordovician aquifer system in the northern midwest, United States*. Washington: U.S. Government Printing Office, 1989. 76p, (U. S. Geological Survey Professional Paper 1405 - D).
- SILVA, R. B. G. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. São Paulo, 1983. 133p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
- SMITH, D. I., DREW, D. P. *Limestones and caves of the Mendip Hills*. London: David & Charles, 1975.
- SOARES, P. C. Divisão estratigráfica do mesozóico no estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.*, v.5, p.229-51, 1975.
- SOMAYAJULU, B. L. K., CHURCH, T M. Radium, thorium and uranium isotopes in the interstitial water from the Pacific ocean sediment *J. Geophys. Res.*, v.78, p.4529-31, 1973.
- SPECKER, H., DOLL, W. Z. *Anal. Chem.*, v.152, p.178, 1956.
- STARIK, I. E. et al. On the deviations of isotope ratios in natural formations. *Geokhimiya*, v.5, 1958.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York: John Wiley & Sons, 1970. 583p.
- SZALAY, A. Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{2+} and other cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.28, p.1605-14, 1964.
- SZIKSZAY, M., TEISSEDE, J. M. Águas minerais no estado de São Paulo. *Bol. IG-USP*, v.12, p.11-22, 1981.
- SZIKSZAY, M. et al. Evolution of the chemical composition of water passing through the unsaturated zone to groundwater at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. *J. Hydrol.*, v.118, p.175-90, 1990.

- TANNER, A. B. Radon migration in the ground: a review. In: ADAMS, J. A. S., LOWDER, W. M. (Ed.) *The natural radiation environment*. Chicago: Chicago University Press, 1964.
- TEISSEDERE, J. M., BARNER, U. Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do aquífero Botucatu na bacia do Paraná. *Revista Águas Subterrâneas*, v.4, p.85-95, 1981.
- TIET, LE VAN. *Géochimie de l'uranium et du thorium dans les granitoides et formations associées de la montagne Bourbonnaise (Massif Central Français)*. Liaison possible avec les minéralisations uranifères des Bois Noirs. Lorraine, 1975. Thèse - Inst. Nat. Polytechnique.
- THILO, L., MUNNICH, K. O. *Reliability of carbon-14 dating of groundwater*. Vienna: IAEA (International Atomic Energy Agency), 1970. (Isotope Hydrology Ser. 259).
- THOMPSON, R. W. Radiation in uranium mines. *CIM Bulletin*, v.75, p.149-56, 1982.
- THURBER, D. L. Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature *J. Geophys. Res.*, v.67, p.4518-20, 1962.
- TRUESDELL, A. H., JONES, B. F. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Jour. Research U. S. Geol. Survey*, v.2, p.233-48, 1974.
- TURNER, S. et al. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.121, p.333-48, 1994.
- UMEMOTO, S. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in sea water from the Kuroshio region. *J. Geophys. Res.*, v.70, p.5326, 1965.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). *National primary drinking water regulations - radionuclides: proposed rule*. Washington: Federal Register, v.56, p.33050-127, 1991.
- VEEH, H. H. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in the East Pacific sector of the Antarctic ocean and in the Red Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.32, p.117-9, 1968.
- WANTY, R. B., LAWRENCE, E. P., GUNDERSEN, L. C. S. A theoretical model for the flux of radon from rock to groundwater. In: GATES, A. E., GUNDERSEN, L. C. S. (Ed.) *Geologic controls on radon*. Boulder, Colorado: Geological Society of America, 1992.
- WEDEPOHL, K. H. *Handbook of geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1969. v.II-1.

- WHEILDON, J., FRANCIS, M. F., THOMAS-BETTS, A. Seminar on geothermal energy. *EUR* 5920, v.1, p.175-88, 1977.
- WHITE, I. D. *Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil*. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1908.
- WHO (World Health Organization) *Protection against ionizing radiations: a survey of current world legislation*. Geneva, 1972. 328p.
- WOLLAST, R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.31, p.635-48, 1967.
- ZERESHKI, A. The solution of ^{222}Rn by groundwaters. Bath, 1983. 244p. Ph.D. Thesis - University of Bath.
- ZOBELL, C. E. Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, v.30, p.477-509, 1946.

APÊNDICE

Metodologia de análise isotópica de urânio

A espectrometria alfa foi a técnica utilizada para a caracterização dos isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U nas amostras analisadas, uma vez que o ^{238}U é um emissor α cuja energia predominante corresponde a 4,2 MeV e o ^{234}U emite partículas α principalmente com energia de 4,8 MeV (Quadro 1A). Como fontes delgadas são necessárias para a realização da espectrometria nuclear visando evitar a absorção de partículas α pela camada depositada, as amostras foram submetidas a várias etapas de separação de elementos interferentes até a preparação de discos de aço inoxidável contendo o urânio extraído. Na Figura 1A estão ilustradas de forma simplificada as etapas envolvidas.

Cada amostra de água subterrânea ou solução lixiviadora foi recolhida em vasilhame de polietileno inicialmente enxaguado com solução 1:1 de ácido clorídrico e água destilada, lavado com água destilada e seco. Antes da campanha de coleta de amostras, cada vasilhame foi numerado e pesado, sendo enxaguado com a água a ser coletada durante a amostragem.

As soluções lixiviadoras e as amostras de águas subterrâneas foram filtradas em membrana *Millipore* de 0,45 μm , sendo definido o urânio "solúvel" como o presente na fase líquida após passar por esse filtro. Acidificou-se o filtrado até um $\text{pH} \leq 2,0$ a fim de

evitar a precipitação de Fe^{3+} no recipiente, empregando-se, para isso, HCl concentrado (para 25 litros de amostra, utilizaram-se 20 ml de HCl + 5 ml desse ácido para cada 100 ppm de HCO_3). Em seguida, adicionaram-se cloreto férrico e o traçador radioativo artificial às amostras acidificadas: ^{236}U naquelas processadas no Laboratório de Geoquímica Isotópica da Universidade de Bath, Inglaterra, e ^{232}U naquelas processadas no Labidro - Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, em Rio Claro.

Para a obtenção dos dados isotópicos de urânio nas amostras de rochas e solos, efetuou-se ataque químico sobre quantidade de material compreendida entre 1 e 2 g.

As determinações nas amostras de calcário do Carbonífera envolveram tanto a fração solúvel em ácido clorídrico 6M quanto a fração insolúvel, esta submetida à dissolução total pelo emprego de sucessivas misturas de HF , HClO_4 e HNO_3 para solubilização de silicatos e oxidação da matéria orgânica. As demais amostras de rochas e solos processadas na Inglaterra foram dissolvidas pelo emprego de HF , HClO_4 e HNO_3 , em todos os casos empregando-se o ^{236}U como traçador para a quantificação de urânio por diluição isotópica.

Para a solubilização das amostras de arenito Botucatu conduzida em Rio Claro, utilizou-se sistema tipo *Parr* 4745 consistindo de cilindro de teflon inserido em cilindro de latão; depois de umedecer cada amostra com água deionizada, adicionaram-se 5 ml de HF e 4 ml de HNO_3 para ataque dos silicatos, e, após vedação, o sistema foi mantido em estufa entre 100 e 120°C, durante 12 horas (nessas condições, a pressão interna chega a atingir valores de até 1.200 psig). Depois, transferiu-se a solução para béquer de teflon, adicionaram-se 3 ml de HClO_4 para oxidação da matéria orgânica e evaporou-se até secagem, repetindo-se o processo quando constatada a presença de resíduo não dissolvido. Para essas amostras, empregou-se o ^{232}U como traçador radioativo, porém, em todos os casos, encerrou-se o ataque com dissolução do resíduo seco por HCl 6M (amostras processadas na Inglaterra) ou HCl 8M (amostras processadas em Rio Claro), num volume de 50 a 100 ml, acrescentando-se também água deionizada até completar 1.000 ml.

Quadro 1A – Energias das partículas e transições eletromagnéticas relacionadas com o decaimento dos núcleos instáveis da cadeia do urânio ($4n+2$)

Nuclídeo	Meia-vida*	T D*	E da partícula e probabilidade de transição				Transições eletromagnéticas				
			Energia (MeV)	Probabilidade (%)	Energia (MeV)	F* (%)	Ti* (%)	Energia (MeV)	F* (%)	Ti* (%)	
U-238	4,49x10 ⁹ a	α	4,145	23	0,048	0	23				
			4,195	77							
Th-234	24,1 d	β ⁻	0,100	12	0,030	0	8,2	0,093	3,6		
			0,101	21	0,063	5,7	2,3				
			0,193	67	0,092	3,2	16,5				
Pa-234m	1,17 m	β ⁻	2,29	98	0,043	0	1	0,810	0,5		
			outros	baixa	0,767	0,2					
		Ti		0,13							
Pa-234	6,70 h	β ⁻	presente na série apenas em baixa abundância								
U-234	2,48x10 ⁵ a	α	4,723	27,5	0,053	0,1	27,4				
			4,773	72,5							
Th-230	7,7x10 ⁴ a	α	4,618	23,4	0,068	0,4	22,6				
			4,684	76,3							
		outros	outros	0,3							

continuação

Nuclídeo	Meia-vida*	E da partícula e probabilidade de transição		Transições eletromagnéticas							
		T D *	Energia (MeV)	Probabilidade (%)	Energia (MeV)	F* (%)	T1* (%)	Energia (MeV)	F* (%)	T1* (%)	
Ra-226	1600 a	α	4,598 4,781	5,5 94,5	0,186	3,4	2,1				
Rn-222	3,824 d	α	5,486	100							
Po-218	3,05 m	α	6,000	~100							
		β^-	0,277	~0,02							
At-218	~2 s	α, β^-	presente na série apenas em baixa abundância								
Rn-218	$3,0 \times 10^{-2}$ s	α	presente na série apenas em baixa abundância								
Pb-214	26,8 m	β^-	0,21 0,51 0,69 0,74 1,03	0,5 15,5 42 36 6	0,053 0,242 0,295 0,352	~0 6,7 16,9 32,0	-11 5,3 8,1 10,0				
Bi-214	19,8 m	α	4,9-5,5	0,02	0,273	5,3	0,3				
		β^-	0,42 1,02 1,51 1,55 1,88	11 23 18 15 9	0,609 0,769 1,120 1,238 1,378	41,7 5,3 14,3 5,0 4,8					

continuação

Nuclídeo	Meia-vida*	E da partícula e probabilidade de transição				Transições eletromagnéticas					
		T D*	Energia (MeV)	Probabilidade (%)	Energia (MeV)	F*	T ₁ *	Energia (MeV)	F*	T ₁ *	
											Probabilidade (%)
Po - 214	$1,62 \times 10^{-4}$ s	α	2,6 3,27 7,688	4 20 100	1,764 2,204	15,9 5,3					
Tl - 210	1,30 m	β^+	presente na série apenas em baixa abundância								
Pb - 210	22,3 a	β^-	0,015 0,061	- 80 - 20	0,046	- 4	- 76	0,0009- 0,017		- 21	
Bi - 210	5,01 d	α	- 4,87	$\sim 1,3 \times 10^{-4}$							
Po - 210	138,38 d	β^-	1,161	~ 100							
Tl - 206	4,20 m	α	5,305	100							
Pb - 206	estável	β^-	presente na série apenas em baixa a abundância								

* a = anos; d = dias; m = minutos; s = segundos; F = fótons emitidos; TD = tipo de decaimento; T₁ = transição interna.

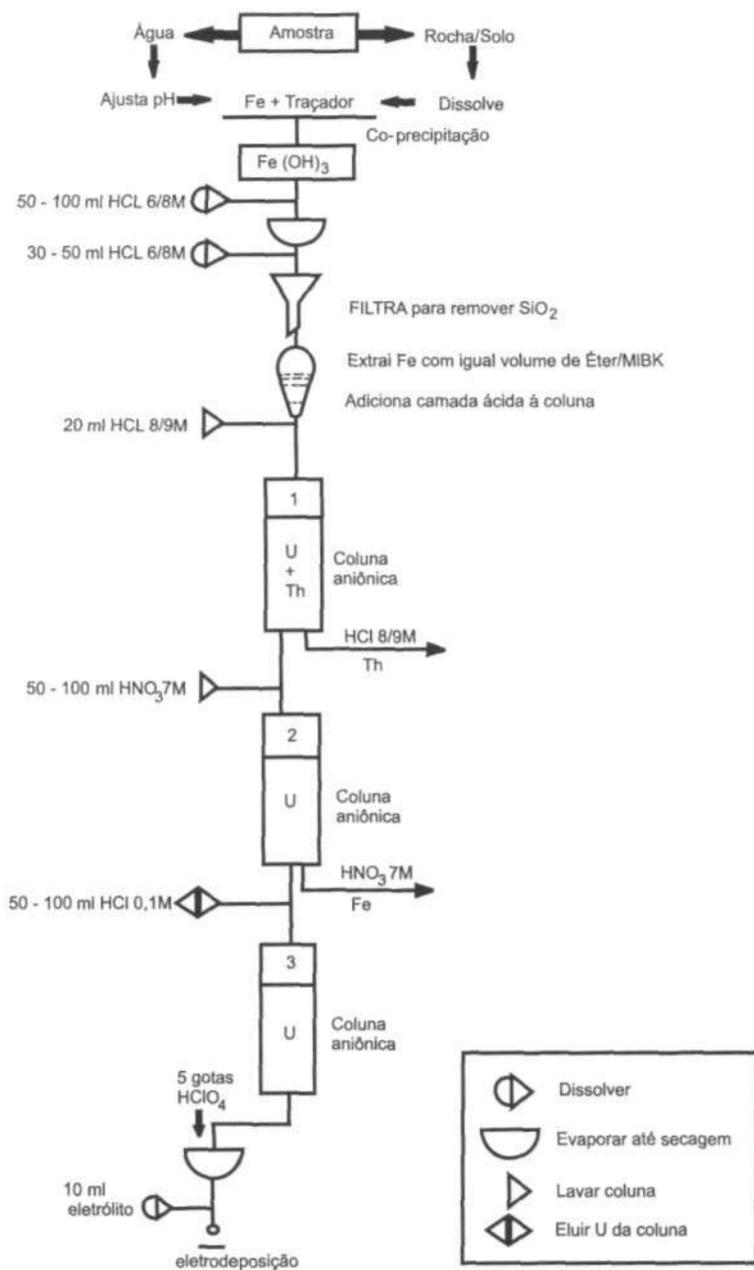
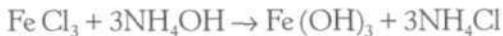


Figura 1A- Diagrama geral do procedimento de extração de urânio.

A etapa seguinte consistiu na eliminação do gás carbônico dissolvido, processo importante, uma vez que pode ocorrer a formação de carbonato de amônio na fase posterior do processo de extração, composto que forma complexos uraníferos altamente solúveis, passíveis de permanecerem em solução e impedirem a co-precipitação de urânio. Para isso, borbulhou-se ar isento de CO₂ através de cada amostra durante cerca de três horas.

A co-precipitação de urânio com hidróxido férrico foi efetuada com base nos resultados experimentais de Kameli (1980), que avaliou o efeito no processo das seguintes variáveis: pH, tempo de repouso, volume da solução e temperatura. O autor analisou 29 amostras de espeleotemas, às quais adicionou ²³²U de atividade aproximadamente igual à do ²³⁸U natural na amostra. Verificou-se que o melhor rendimento para a recuperação de urânio ocorreu no intervalo de pH de 6,8 a 8 e para um volume de solução de 5 litros e não de 15 a 20 litros, pois a exposição do precipitado de Fe(OH)₃ e da solução ao ar favorece a dissolução de CO₂ e a subsequente formação de complexos solúveis de carbonato de uranila. Os experimentos permitiram tempos de repouso para a co-precipitação de 1 a 80 horas, sendo considerados mais adequados para o urânio aqueles variando de 1 a 4 horas. A realização da co-precipitação à temperatura de 70°C auxiliou na coagulação do precipitado gelatinoso de Fe(OH)₃ e melhorou o rendimento químico de extração de urânio.

Dessa forma, a cada amostra acidificada e isenta de CO₂ adicionou-se hidróxido de amônio de maneira a elevar o pH da solução até 7 ou 8. Nesse pH, o hidróxido férrico precipita de acordo com esta reação:



O hidróxido férrico flocula rapidamente de uma solução super-saturada, "arrastando" o urânio em sua precipitação. Kameli (1980) considerou que os oxi-hidróxidos férricos possuem uma carga superficial líquida positiva e, assim, uma capacidade catiônica de absorção. A ligação química do UO₂²⁺ e UO₂(OH)⁺ ocorreria, portanto, através do oxigênio e dos grupos hidroxila. Como as amos-

trás de águas subterrâneas envolveram a análise de um volume de cerca de 20 litros, aguardou-se nesses casos um período de 48-72 horas para o precipitado assentar, retirando-se, então, o sobrenadante. Após recuperação do precipitado por centrifugação, efetuou-se sua dissolução em HCl 6M (amostras processadas na Inglaterra) ou HCl 8M (amostras processadas em Rio Claro), condição que propicia a formação de cloreto de urânio.

O Fe^{3+} adicionado à amostra foi separado do urânio através de extração com solvente orgânico, adicionado em quantidade igual à do volume de solução existente. A extração foi efetuada em funil de separação, onde o solvente entra em contato com a fase inorgânica e o ferro transfere-se para a fase orgânica após vigorosa agitação.

Os métodos empregados para essa separação envolveram a extração do ferro diluído em HCl 8M com éter (di)isopropílico (DIPE) e a extração do ferro diluído em HCl 6M com metil isobutil cetona (MIBK).

A eficiência de extração do ferro a partir de soluções de HCl 8M por meio de DIPE aumenta com o acréscimo da concentração de HCl. Embora tenha sido registrada uma eficiência de extração de 0,99 quando se utilizou HCl 8M (Dodson et al., 1936), experimentos empregando ^{59}Fe como traçador mostraram que uma eficiência ainda maior foi obtida quando se utilizou HCl 10M (Specker & Doll, 1956). Nesses experimentos, verificou-se ser suficiente um tempo de 30 segundos para o equilíbrio entre as fases. A extração de Fe^{3+} a partir de soluções de HCl 6M por meio de MIBK mostrou-se ainda mais rápida e efetiva (ibidem), tendo sido considerados adequados tempos de equilíbrio entre 15 e 30 segundos para 15 ml de HCl contendo até 1 g de ferro.

A camada ácida contendo urânio foi evaporada até secagem e dissolvida em HCl 9M (amostras processadas na Inglaterra) ou HCl 8M (amostras processadas em Rio Claro), permanecendo o urânio na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ e o ferro residual na forma de íons FeCl_4^- . Para separar o urânio do ferro residual, do tório e de outros elementos, efetuou-se a passagem da solução ácida em resina de troca iônica.

A reação de troca iônica ocorre em virtude da propriedade que leva alguns materiais sólidos (trocaadores iônicos) a permutarem íons de mesma carga presentes na fase líquida. Geralmente, os trocaadores iônicos empregados são resinas obtidas pela introdução de grupos ionizáveis numa matriz polímera. Os polímeros, por sua vez, são substâncias formadas de macromoléculas que apresentam unidades estruturais que se repetem sucessivamente (monômeros); aqueles formados a partir de mais de um monômero são chamados copolímeros. A maioria das resinas de troca iônica é constituída de um copolímero que emprega os monômeros líquidos estireno e divinilbenzeno, insolúveis em água. Num reator de copolímero, uma mistura dessas substâncias é levada ao aquecimento, e os monômeros se polimerizam em pequenas esferas plásticas sólidas. A natureza esférica da partícula e a sua distribuição de tamanho são fixadas nesta etapa do processo de produção. As cadeias poliestirênicas mantêm-se unidas, e origina-se um material com estrutura reticular tridimensional.

O grau de ligações cruzadas pode ser controlado por meio do teor de divinilbenzeno, e as resinas em geral contêm de 8% a 12% de divinilbenzeno (costuma-se dizer 8%-12% de ligações cruzadas). Neste estágio, o produto é uma esfera plástica sólida insolúvel e, para obter uma resina trocadora de ânions (resina aniônica), devem ser introduzidos grupos funcionais de caráter básico na matriz polímera. A primeira etapa adicional consiste em efetuar uma reação do copolímero de estireno-divinilbenzeno com éter clorometílico para a formação de um produto intermediário. Realiza-se uma reação entre esse produto e aminas (bases orgânicas derivadas da molécula de NH_3 pela substituição parcial ou total dos átomos de H por radicais monovalentes derivados de hidrocarbonetos).

A escolha da amina apropriada na etapa final determina o quanto básica é a resina aniônica - se dimetil amina é usada, o tocador aniônico é "fracamente básico"; e, se trimetil amina é empregada, o tocador aniônico é "fortemente básico". As resinas aniônicas fortemente básicas podem ser usadas em situações de baixo e alto pH, ao passo que as resinas fracamente básicas são restritas a operações

em que o pH é baixo. Os grupos funcionais nas resinas trocadoras de íons localizam-se no interior e na superfície da matriz de partículas, estando geralmente presente o grupo funcional $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ nas aniônicas fortemente básicas. Por ser a forma OH^- menos estável acima de 50°C , muitas vezes as resinas aniônicas fortemente básicas são comercializadas sob a forma de Cl^- , que se converte facilmente em OH^- quando se efetua lavagem com solução diluída de NaOH . Nesse caso, o grupo ativo é representado por $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$.

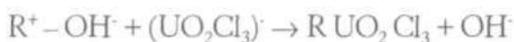
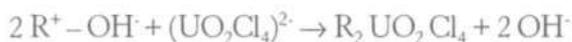
A utilização comercial de resinas de troca iônica na recuperação de urânio teve um desenvolvimento acentuado logo após 1950, quando esse elemento foi considerado de importância econômica vital, e esforços significativos foram realizados para extraí-lo eficientemente de minérios de baixo teor. Descobriu-se que tanto em sistemas ácidos quanto nos alcalinos se verifica a ocorrência de urânio sob a forma de complexos aniônicos. Esse fato possibilitou a aplicação das resinas de troca aniônica para concentrar e purificar o urânio.

Na indústria, os principais complexos aniônicos de urânio são encontrados em soluções ácidas e alcalinas, nas quais os íons uranila (UO_2^{2+}) estão associados com várias espécies como bicarbonato $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, tricarbonato $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, bissulfato $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, trissulfato $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, cloreto $[\text{UO}_2(\text{Cl})_n]^{2-n}$ etc. Esses íons negativos são retidos na resina trocadora e subsequente-mente eluídos durante o processo de troca.

A taxa pela qual os complexos aniônicos de urânio interagem com a matriz polímera acrescida de água e efetuam a troca com os grupos funcionais é importante na cinética de recuperação do urânio. A proporção de divinilbenzeno em relação a estireno no copolímero inicial também afeta a adsorção dos complexos aniônicos de urânio presentes na solução e sua subsequente eluição. Idealmente, a resina deve adsorver seletivamente os complexos de uranila a partir de solução contendo outras espécies aniônicas, necessitando fazer isso rápida e reversivelmente, de maneira que o urânio possa ser recuperado por eluição. A capacidade e a cinética de troca de uma resina são importantes, pois apresentam efeito direto no volume de resina necessário para se obter determinada quantidade de urânio.

Tradicionalmente, a operação de troca iônica conduzida em laboratório emprega colunas de vidro contendo placa de vidro sinterizado ou torneira de controle da velocidade de fluxo; seu posicionamento é vertical, de maneira que a resina forma um "leito". Depois que a solução de interesse flui através desse leito, efetua-se a passagem de um eluente para remover o urânio adsorvido. A velocidade de fluxo é determinada pelo comprimento da camada de resina, pela altura do líquido na coluna, pelo tamanho e forma das partículas da resina e, ainda, pela viscosidade do líquido. Por exemplo, para uma alta velocidade de fluxo, é preciso utilizar partículas de maior granulação, porém, como isso reduz a capacidade efetiva de troca da coluna, uma grande quantidade de resina é requerida para assegurar a troca completa.

Dois resinas aniônicas fortemente básicas foram empregadas na etapa de troca iônica realizada no decorrer deste trabalho: a resina Bio Rad AG1-X8 da Bio-Rad Laboratories, para as amostras processadas na Inglaterra, e a resina Rexyn 201 da Fisher Scientific Company, para as amostras processadas em Rio Claro. A primeira apresenta-se sob a forma de Cl^- , possui porosidade variando de 100 a 200 mesh e capacidade total de troca de 1,4 mEq/ml. A segunda apresenta a mesma capacidade de troca, porém sua porosidade varia de 50 a 100 mesh, estando sob a forma iônica OH^- [o grupo ativo é representado pelo radical $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$]. Na etapa de passagem em resina de troca iônica, o urânio está na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ numa solução de HCl 9M (amostras processadas na Inglaterra) ou HCl 8M (amostras processadas em Rio Claro). Neste último caso, quando se passa a solução através da coluna contendo resina previamente acidificada com HCl 8M, a seguinte reação de troca aniônica ocorre com os íons complexos de cloreto de urânio:



A resina acidificada com HCl 8M ou HCl 9M retém também o Fe^{3+} que está na forma dos íons complexos FeCl_4^- , mas deixa passar os elementos alcalino-terrosos e o tório. O Fe^{3+} pode ser eluído com HNO_3 7M, o qual permite que o urânio permaneça retido na resina. A separação do tório em relação ao urânio nesta fase do processo é importante e necessária, pois as energias das partículas alfa emitidas pelo ^{234}U e ^{230}Th são muito próximas, favorecendo a possibilidade de interferência no pico do ^{234}U no espectrograma alfa, caso não ocorra a separação.

Os íons de cloreto de uranila não são estáveis em soluções muito diluídas de ácido clorídrico, sendo eluídos da coluna com HCl 0,1M, solução que é evaporada até a secagem. As colunas utilizadas possuem diâmetro ao redor de 12 mm, e para um volume de 20 ml de resina, empregou-se uma velocidade de escoamento da solução da ordem de 0,1 cm/min (20 gotas/minuto).

A determinação dos isótopos de urânio por espectrometria alfa requer a utilização de fontes delgadas contendo o material extraído, preparadas a partir da deposição uniforme desse elemento. Embora essas fontes possam ser preparadas pelo emprego de Tenoil Tri-Fluoracetone (TTA) (Bonotto, 1982, 1986), em muitos casos a eletrodeposição é preferível por resultar em fontes homogêneas de grandes áreas, que permitem a utilização de maiores quantidades de urânio. No método de evaporação, o urânio pode ser extraído em igual volume de solução 0.25M de TTA diluído em benzeno e solução de HNO_3 0,1M ajustada a pH 3. Esta técnica produz espectrogramas alfa comparáveis em resolução aos obtidos para as fontes preparadas por eletrodeposição, se a massa de urânio não for maior que 38 μg (Kameli, 1980).

Vários sistemas têm sido descritos para realizar a eletrodeposição de urânio, em que quantidades pequenas (da ordem de nanogramas) foram eletrodepositadas, por exemplo, a partir de álcool isopropílico (Ramaniah et al, 1975). Procedimentos para efetuar rápida deposição molecular de maiores quantidades de urânio também foram descritos (Parker et al., 1964); neles, o elemento se acumula em depósitos geralmente espessos e semi-aderentes. A deposição

eletrolítica do urânio em cátodos de alumínio, aço inoxidável ou platina em meio de oxalato de amônio foi empregada em experimentos que resultaram em rendimentos químicos de extração de 100% a temperaturas entre 80 e 85°C (Laul et al., 1966). Já se descreveu também a deposição catódica de urânio em discos polidos de aço inoxidável a partir de um eletrólito de cloreto de amônio, empregando-se um fio de Pt como ânodo e submetendo-se a solução a uma densidade de corrente de 1,2 A/cm² (Irlweck & Sopantin, 1974).

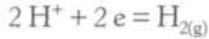
O sistema de eletrodeposição utilizado para processar as amostras na Inglaterra foi Originariamente implantado por Kameli (1980) e serviu de modelo para a instalação de unidade similar em Rio Claro, que também se prestou às análises das amostras referentes a este trabalho. A célula de eletrodeposição consiste de um cilindro de teflon (PTFE - Poli Tetra Flúor Etileno) com uma flange, o qual é mantido fixo a um disco de aço inoxidável (cátodo) por dois parafusos e um anel de latão. Quando os parafusos são apertados, não há saída de líquido entre o cilindro de teflon e o disco. O ânodo consiste de um fio de platina de 1 mm de diâmetro, disposto no formato de um núcleo quase helicoidal com um diâmetro de 15 mm (área superficial de 565 mm²). O cátodo é um disco de aço inoxidável de 22,6 mm de diâmetro e 0,27 mm de espessura. Antes de serem utilizados, os discos devem ser limpos com NaOH 1M quente e, então, com dicloroetileno. Para remover qualquer óxido presente nos discos, efetua-se tratamento com HCl 3M e, então, lavagem com água destilada, mantendo-se os discos armazenados em acetona. Durante a eletrólise ocorre a evolução do hidrogênio, que é efetiva para misturar a solução, e, portanto, nenhuma agitação mecânica é necessária.

Os resultados experimentais de Kameli (1980) permitiram avaliar o efeito das principais variáveis relacionadas com o processo de eletrodeposição, definindo os parâmetros utilizados na análise das amostras. O melhor pH situa-se na faixa de 2,4 a 2,9, e valores maiores que 3 favorecem a hidrólise do íon uranila para (UO₂)₂(OH)₂²⁺, o qual não deposita completamente no cátodo. Como

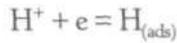
valores menores que 2,4 efetuam a dissolução do metal eletrodepositado, optou-se por utilizar esse valor para a realização do processo, tanto na Inglaterra quanto em Rio Claro. A concentração do eletrólito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ não afeta significativamente o rendimento da eletrodeposição, de maneira que valores entre 0,5 e 2M podem ser utilizados, tendo recaído a escolha sobre este último. Quanto à densidade de corrente, realizaram-se testes para valores entre 120 e 298 mA/cm^2 , obtendo-se fonte bastante aderente para o maior valor, ao passo que o menor valor evitou perdas associadas ao escape do eletrólito; por isso, decidiu-se pela utilização de valor não muito elevado (cerca de 60-70 mA/cm^2), atingido através do emprego de polarização variando entre 250 e 300 mA. O volume do eletrólito não é crítico, tendo sido utilizado o valor de 10 ml, consistentemente empregado nos testes realizados. Fontes de boa qualidade foram obtidas no intervalo de temperatura de 20 a 80°C, optando-se por realizar a eletrodeposição na temperatura ambiente, em virtude das facilidades operacionais. O rendimento da eletrodeposição não se mostrou afetado pela distância entre o ânodo e o cátodo, variada entre 0,6 e 1,5 cm; assim, para todas as amostras, fixou-se em 1 cm essa distância, mantendo-se o ânodo completamente paralelo ao cátodo. Quanto ao tempo de eletrodeposição, ensaios realizados com 110 μg de urânio natural mostraram que a maior parte se depositou nos primeiros 30 minutos de eletrólise, requerendo a deposição restante cerca de 2 a 5 horas.

Para a eletrodeposição das amostras, adicionaram 2,5 ml de H_2SO_4 2M ao resíduo seco obtido após a troca iônica e evaporou-se quase até a secagem, adicionando-se, então, 10 ml do eletrólito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2M. Depois de se transferir a solução para a célula de eletrodeposição, ajustou-se o pH para 2,4 através de H_2SO_4 ou NH_4OH e a distância ânodo-cátodo para 1 cm. Conduziu-se a eletrólise numa corrente constante de 300 mA, aplicada por uma fonte DC. Nessa circunstância, a tensão na célula de eletrodeposição é de cerca de 5 V, sendo o tempo de eletrodeposição correspondente a 3 horas. Imediatamente antes de se desligar o circuito, adicionam-se algumas gotas de NH_4OH ; em seguida, remove-se o ânodo, lava-se

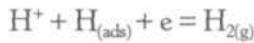
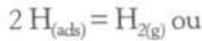
o disco com água destilada e efetua-se sua secagem sob lâmpada infravermelha. Convém ressaltar que várias reações ocorrem durante a realização do processo. Inicialmente, no meio eletrolítico ácido, verifica-se a evolução do gás hidrogênio no cátodo de ácido inoxidável de acordo com esta reação:



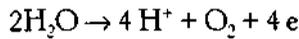
A reação se processa usualmente em dois estágios, envolvendo uma etapa intermediária em que íons H^+ são descarregados e átomos de hidrogênio ficam adsorvidos na superfície do cátodo:



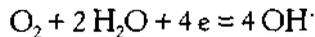
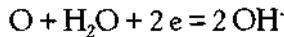
Essa etapa prossegue da seguinte maneira:



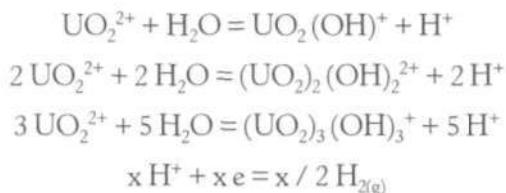
Na ausência de outras substâncias facilmente oxidáveis, a oxidação da água ocorre no ânodo produzindo tantos íons hidrogênio quantos são perdidos no cátodo, isto é:



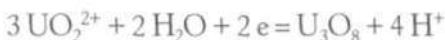
Portanto, se íons facilmente oxidáveis estão ausentes, não ocorre mudança no pH do eletrólito. Nas proximidades do cátodo, o pH aumenta em virtude da rápida evolução do hidrogênio e um filme de hidroxila se forma na interface cátodo/eletrólito pela redução de átomos ou moléculas de hidrogênio em meio básico ou neutro:



Simultaneamente a essas reações catódicas e anódicas, os íons uranila $(\text{UO}_2)^{2+}$ são atraídos para o cátodo. Eles são hidrolisados na região básica próxima ao cátodo, conforme ilustram estas reações:



Esses íons complexos são subseqüentemente depositados no cátodo, e vários compostos podem ser formados quando são descarregados. Por exemplo, um depósito de U_3O_8 de cor verde-oliva metálica pode ser formado pela reação:



Fontes de cores que variam de amarelo a laranja ou de marrom a cinza também podem ser obtidas, estando possivelmente associadas à formação de diferentes óxidos. Não é possível ocorrer eletrodeposição de urânio metálico a partir de um eletrólito aquoso em razão de seu grande potencial negativo de descarga. Na presença de outras espécies, a mais provável reação no cátodo é aquela na qual o potencial de oxidação tem o menor valor negativo.

A espectrometria alfa dos discos preparados foi realizada empregando-se detector semiconductor constituído por um cristal de silício do tipo N e criando-se, nas vizinhanças da superfície do cristal, uma junção abrupta, a barreira de superfície. Para tanto, utilizaram-se detectores de Si (Au) da ORTEC Mod. BA-026-450-300 (apresenta 450 mm^2 de área ativa, $300 \mu\text{m}$ de profundidade de depleção, 26 KeV de resolução no pico de 5,48 MeV do ^{241}Am , operando sob polarização reversa de 130 V) e Mod. A-025-200-100 (possui 200 mm^2 de área ativa, $100 \mu\text{m}$ de profundidade de depleção, 25 KeV de resolução no pico de 5,48 MeV do ^{241}Am , sendo polarizado reversamente por 50 V). Um sistema contendo seis detectores foi empregado nas medidas conduzidas na Inglaterra, ao passo que dois detectores foram utilizados na espectrometria realizada em Rio Claro.

Os aspectos fundamentais envolvendo a descrição da eletrônica associada e das etapas de calibração, a aquisição e o tratamento dos

dados foram extensivamente apresentados por Bonotto (1982, 1986). A principal diferença verificada na avaliação dos espectros obtidos pode ser visualizada na Figura 2A, onde se nota que o pico do traçador ^{236}U posiciona-se entre os picos do ^{238}U e do ^{234}U , ao passo que o pico do traçador ^{232}U situa-se após o pico do ^{234}U . Também se observa a sobreposição dos picos do ^{235}U e do ^{236}U , porém, tendo em vista a baixa abundância de ^{235}U em relação a ^{238}U (1/137,8), correções são necessárias para as amostras de elevada concentração de urânio, situação não constatada em nenhum caso neste estudo.

A técnica de mensuração de ^{222}Rn

A metodologia empregada para a quantificação do ^{222}Rn nas soluções lixiviadoras e nas amostras de água foi implantada na Inglaterra por Zereshki (1983), baseando-se na técnica de emanção desenvolvida por Lucas (1957). As três etapas básicas do processo envolvem a remoção do radônio da amostra, a sua transferência para câmara de cintilação e a detecção do gás pela contagem das cintilações.

Na primeira etapa, a amostra foi degaseificada pela passagem de ar como gás de arraste, numa taxa equivalente a 1 litro por minuto e num volume correspondente a dez vezes o volume da amostra, conforme apontaram os testes realizados por Zereshki (1983) e outros usuários do método. A umidade do fluxo de ar contendo radônio foi gradativamente reduzida pelo emprego de estágios de "secagem", consistindo de um tubo em U imerso em recipiente com gelo, duas ampolas de 20 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro preenchidas com CaCl_2 de 3 a 8 mesh e dois frascos *Dreschel* contendo 300 ml de H_2SO_4 concentrado cada um. O ^{222}Rn foi absorvido em tubo *pyrex* em U com 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno, que se encontrava preenchido até mais da metade com carvão ativado de 18 mesh; o conjunto permanecia à temperatura de -76°C , mantida por mistura de CO_2 sólido e acetona.

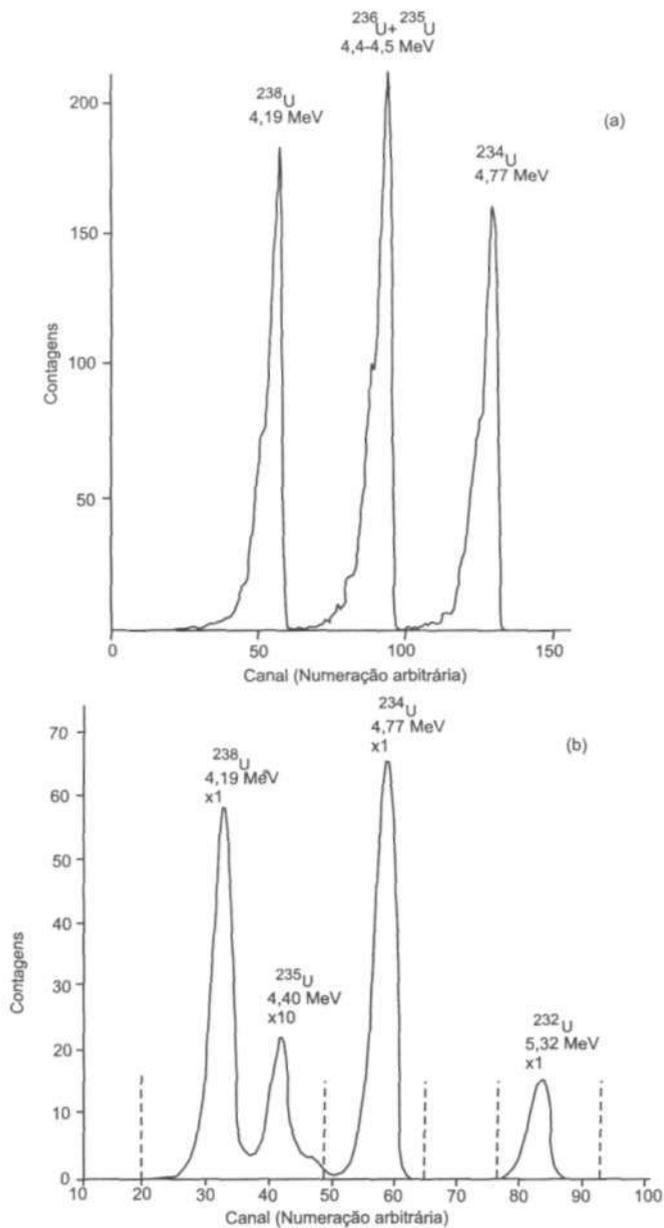


Figura 2A - Espectrogramas alfa típicos de amostras processadas com adição do traçador (a) ^{236}U ou (b) ^{232}U .

Na segunda etapa, ocorreu a transferência do radônio absorvido para câmara de cintilação consistindo de frasco cônico do tipo *Erlenmeyer* com capacidade de 50 cm³, vedado com adaptador *pyrex* B19 e revestido internamente com ZnS(Ag). Antes da transferência, a câmara foi evacuada a 0,05 Torr ou menos durante duas a três horas e, então, conectada ao tubo em U com carvão ativado a -76°C; manteve-se a outra extremidade do tubo acoplada a um sistema de vácuo, que conduziu o conjunto até uma pressão menor que 0,1 Torr. Uma vez atingida essa pressão, inseriu-se o tubo em U em forno tipo "poço", mantido a 200°C; depois de 15 minutos, permitiu-se a admissão de um fluxo lento de ar para o sistema através de uma válvula, até que se atingisse o valor da pressão atmosférica.

A terceira etapa caracterizou-se pela colocação da câmara cintiladora em contato com válvula fotomultiplicadora de 3" de diâmetro (EMI modelo 9758 K/B) mantida no interior de ambiente escuro, isto após o ²²²Rn atingir o equilíbrio radioativo com os seus descendentes de curta meia-vida (3 horas). As partículas alfa emitidas na câmara colidem com a substância cintiladora ZnS(Ag)₁ ocasionando a emissão de fótons na região do visível e UV (cerca de 4.500 Å), os quais são detectados pelo tubo fotomultiplicador, por sua vez conectado a um sistema eletrônico de contagem (pré-amplificador, amplificador linear, analisador monocanal e contador/temporizador). Antes e depois da realização da medida para cada amostra, procedeu-se à contagem de padrão de ²³⁹Pu de atividade de 10⁵ dpm, com o propósito de identificar qualquer modificação na resposta da instrumentação.

Um aspecto que merece destaque refere-se à necessidade de calibração das câmaras de cintilação, conduzida por intermédio de soluções padrões de ²²⁶Ra, cada uma com atividade SA correspondente a cerca de 1.000 pCi. Após a solução ter sido armazenada durante pelo menos 25 dias, procedeu-se à extração e transferência do radônio para a câmara de cintilação, de acordo com as etapas descritas. Obtiveram-se a taxa de contagem (Tc) e o desvio padrão (σ_{Tc}) a partir das expressões:

$T_c = \frac{N}{t_o}$ e $\sigma_{T_c} = \frac{\sqrt{N}}{t_o}$, onde N é o número de contagens devido ao ^{222}Rn e t_o é o tempo de contagem da medida.

O número de contagens associado ruído de fundo (N_B) das câmaras também foi determinado, sendo o seu desvio padrão (σ_B)

expresso por:
$$\sigma_B = \frac{\sqrt{N_B}}{t_o}.$$

A atividade real normalizada (A_n) foi obtida efetuando-se a diferença entre a taxa de contagem T_c e a taxa de contagem do ruído de fundo T_{cB} ; o desvio padrão (σ_{A_n}) foi determinado pela expressão:

$$\sigma_{A_n} = [\sigma_{T_c}^2 + \sigma_{T_{cB}}^2]^{1/2}.$$

A atividade corrigida (A_d) associada ao decaimento do ^{222}Rn durante o tempo t compreendido entre o início do processo de extração e o final de realização da medida foi calculada a partir da equação: $A_d = A_n e^{\lambda_{222}t}$, onde λ_{222} é a constante de decaimento do ^{222}Rn .

O desvio padrão (σ_{A_d}) é calculado pela expressão:

$$\sigma_{A_d} = \sqrt{e^{2\lambda_{222}t}} \sigma_{A_n}, \text{ onde se assume que não há erro em } \lambda_{222} \text{ e em } t.$$

Finalmente, o parâmetro que representa a calibração da câmara cintiladora é obtido pela equação:
$$F_k = \frac{A_d}{SA}.$$

Assumindo não haver erro na atividade SA do padrão, o desvio padrão desse parâmetro é fornecido por:
$$\sigma_{F_k} = \frac{\sigma_{A_d}}{SA}.$$

No Quadro 2A constam os resultados experimentais relacionados com a obtenção desses parâmetros para oito câmaras de cintilação disponíveis para a realização das medidas.

Quadro 2A - Calibração das câmaras de cintilação para avaliação do teor de ^{222}Rn nas águas subterrâneas da área cárstica de Mendip Hills, Inglaterra, e nas soluções lixiviadoras de rochas e solos utilizadas nos experimentos conduzidos em laboratório

Câmara de cintilação	SA (pCi)	$T_c \pm \sigma_{T_c}$ (cpm)	$T_{c_B} \pm \sigma_{T_{c_B}}$ (cpm)	$A_n \pm \sigma_{A_n}$ (cpm)	t (min)	$A_d \pm \sigma_{A_d}$ (cpm)	$F_k \pm \sigma_{F_k}$ (cpm/pCi)
A1	1060,7	$4.143,0 \pm 49,8$	$1,52 \pm 0,04$	$4.141,5 \pm 49,8$	250	$4.273,8 \pm 51,4$	$4,03 \pm 0,05$
A2	996,5	$3.838,8 \pm 48,0$	$1,16 \pm 0,03$	$3.837,6 \pm 48,0$	325	$3.997,8 \pm 50,0$	$4,01 \pm 0,05$
A3	996,5	$3.757,8 \pm 47,5$	$0,88 \pm 0,03$	$3.756,9 \pm 47,5$	250	$3.877,0 \pm 49,0$	$3,89 \pm 0,05$
A4	996,5	$2.822,6 \pm 41,1$	$1,06 \pm 0,03$	$2.810,5 \pm 41,1$	900	$3.147,6 \pm 46,0$	$3,16 \pm 0,05$
A5	996,5	$3.300,6 \pm 44,5$	$1,53 \pm 0,04$	$3.299,1 \pm 44,5$	975	$3.729,7 \pm 50,3$	$3,74 \pm 0,05$
A6	996,5	$2.843,4 \pm 41,3$	$0,81 \pm 0,03$	$2.842,6 \pm 41,3$	288	$2.947,5 \pm 42,8$	$2,96 \pm 0,04$
A7	996,5	$2.635,2 \pm 39,8$	$1,40 \pm 0,03$	$2.633,8 \pm 39,8$	900	$2.949,6 \pm 44,5$	$2,96 \pm 0,04$
A8	996,5	$4.071,6 \pm 49,4$	$0,52 \pm 0,02$	$4.071,1 \pm 49,4$	285	$4.219,7 \pm 51,2$	$4,23 \pm 0,05$

Convém ressaltar que a definição do parâmetro t aplica-se nos experimentos conduzidos em laboratório, porém, para as amostras de águas subterrâneas, t corresponde ao intervalo de tempo entre a coleta da amostra e o final da realização da medida. Além disso, A_p corresponde à atividade calculada a partir da atividade corrigida A_d e da calibração do frasco F_k , de acordo com a seguinte equação:

$$A_p = \frac{A_d}{F_k}$$

O desvio padrão (σ_{A_p}) dessa atividade é computado a partir da seguinte expressão:

$$\left[\frac{\sigma_{A_p}}{A_p} \right]^2 = \left[\frac{\sigma_{A_d}}{A_d} \right]^2 + \left[\frac{\sigma_{F_k}}{F_k} \right]^2$$

Todas estas etapas e os procedimentos utilizados na Inglaterra foram implantados no Labidro, em Rio Claro, por Lima (1993), cujo trabalho apresenta de maneira bastante pormenorizada cada passo analítico envolvido na quantificação do gás nobre ^{222}Rn .

Aquisição dos dados no campo

O monitoramento de temperatura, pH, potencial redox e teor de oxigênio dissolvido para as águas subterrâneas analisadas nesse

trabalho foi conduzido no próprio local de coleta, uma vez que esses parâmetros se modificam durante o transporte da amostra ao laboratório. Os equipamentos utilizados na Inglaterra e em Rio Claro diferiram quanto aos fabricantes, sendo, contudo, similares quanto ao princípio de funcionamento. Assim, as descrições a seguir se baseiam na instrumentação utilizada no Brasil, mesmo porque foi empregada na análise de um número muito maior de amostras.

Para a determinação da atividade protônica e eletrônica (pH e Eh), recorreu-se ao modelo portátil da *Digimed DMPH-PV*, que pode ser chaveado para as duas funções e possui conector BNC de entrada para eletrodos combinados. A medição do pH foi efetuada potenciometricamente por um eletrodo combinado, portador de um eletrodo indicador e de um eletrodo de referência, cada um constituído de uma meia-célula. A meia-célula que corresponde ao eletrodo de referência gera uma voltagem constante, não dependente do pH, e a que corresponde ao eletrodo indicador é constituída por um eletrodo de vidro, cuja membrana tem geralmente a forma de um bulbo e é fabricada a partir de um vidro de composição controlada, com a propriedade de sofrer modificação superficial da estrutura pelo contato com uma solução aquosa; tudo se passa como se a água da solução transformasse a camada externa do vidro, inicialmente dura e compacta, numa película hidratada do tipo *gel* extremamente fina, a qual permite a penetração dos íons H^+ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma voltagem que é função linear do pH. Soluções tampões de pH 4,7 ou 10 foram utilizadas para calibração do medidor, ou seja, ajuste da inclinação da reta mV *versus* pH.

A mensuração do potencial redox foi realizada pelo emprego de eletrodo metálico de platina, combinado. Por intercâmbio de elétrons com o sistema redox a medir, o eletrodo recebe tensão igual ao potencial eletroquímico do sistema. Como o intercâmbio de elétrons entre o sistema e o eletrodo só ocorre livremente nos sistemas redox reversíveis, aqueles caracterizados por reação química em solução que resultam, por exemplo, na evolução de um gás ou na

formação de precipitado, são inadequados para uma medição redox. Assim, o valor do potencial redox transmitido pelo eletrodo informa apenas sobre o estado do equilíbrio do sistema, ou seja, sobre as proporções relativas das formas oxidadas e reduzidas. Para a leitura efetuada na amostra possuir algum significado, é necessário corrigi-la com a medida do potencial de solução contendo um par redox estável e conhecido, prestando-se a esse propósito aquela sugerida por Zobell (1946), que consiste de KCl 0,1M e quantidades equimolares de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Nordstrom (1977) avaliou a relação entre o potencial redox dessa solução e a temperatura, encontrando uma forte dependência linear entre esses parâmetros até cerca de 60°C , porém, para temperaturas maiores que esta, constatou que uma equação de segunda ordem se ajusta melhor aos dados. No Quadro 3A estão expressos os valores previstos pelas equações propostas por Nordstrom (1977) para o potencial redox Eh da solução de Zobell e para o potencial de meia-célula (fem) do eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução saturada de KCl . O procedimento utilizado no campo para as determinações de Eh consistiu em selecionar a escala mV no medidor portátil, introduzir o eletrodo combinado de Pt em solução de Zobell preparada no laboratório, adicionar o potencial medido ao potencial do eletrodo de referência de Ag/AgCl na temperatura da leitura e anotar a diferença entre o Eh medido e o valor esperado, registrado no Quadro 3A; essa diferença foi adicionada (se o Eh medido foi menor que o esperado) ou subtraída (se o Eh medido foi maior que o esperado) do valor determinado para cada amostra de água, e correções também foram realizadas para levar em conta a diferença entre a temperatura da amostra de água e a temperatura da solução de Zobell.

Quadro 3A - Variação com a temperatura dos valores da fem e de Eh

T ($^\circ\text{C}$)	fem (mV)	Eh (mV)	T ($^\circ\text{C}$)	fem (mV)	Eh (mV)
0	268	491	50	192	365
2	265	486	52	189	360
4	263	481	54	186	354
6	260	477	56	182	349

continuação

T (°C)	fem (mV)	Eh (mV)	T (°C)	fem (mV)	Eh (mV)
8	257	472	58	179	343
10	254	467	60	176	338
12	251	462	62	172	332
14	248	457	64	169	326
16	245	453	66	165	321
18	242	448	68	162	315
20	239	443	70	159	309
22	236	438	72	155	304
24	233	433	74	152	298
25	232	430	76	148	292
26	230	428	78	145	286
28	227	423	80	141	280
30	224	418	82	138	275
32	221	416	84	134	269
34	218	407	86	130	263
36	215	402	88	127	257
38	211	397	90	122	251
40	208	393	92	120	245
42	205	386	94	116	239
44	202	381	96	112	233
46	199	376	98	109	226
48	195	370	100	105	220

A determinação de oxigênio dissolvido foi efetuada com equipamento portátil da Analion, consistindo de sensor e indicador analógico, respectivamente, Modelos 5920 e 0X900. O sensor apresenta um corpo cilíndrico cujo eixo central é um cátodo de ouro, o qual é circundado por um ânodo de prata; uma solução eletrolítica de AgCl preenche a cavidade entre os dois eletrodos, sendo retida por uma membrana transparente de teflon, a qual é mantida fixa na extremidade do sensor por meio de um anel de vedação. O sensor está equipado com um termistor, que possibilita a mensuração da temperatura da água; sua operação baseia-se no princípio polarográfico, pelo qual a resposta ao oxigênio se dá proporcionalmente à pressão parcial do gás dissolvido na água. Dois pontos são necessários para a sua calibração: o primeiro, o ponto "zero", é obtido mergulhando-se o sensor em solução recém-preparada de Na₂S₂O₃ 1%, enquanto o segundo é obtido mergulhando-se o sensor em frasco contendo água destilada, mantida sob agitação para ocorrer aeração. Para a fixação do segundo ponto, é necessário determinar a temperatura da água destilada e recorrer à

tabela que consta em APHA (1985) para a dependência com a temperatura do teor de oxigênio dissolvido (em mg/l) em água destilada no nível do mar. Como na situação mais freqüente a medida da amostra não é realizada no nível do mar, um fator de correção adicional é utilizado para levar em conta a pressão atmosférica (ou a altitude) do local. O Quadro 4A exibe os fatores de correção empregados; em que se nota que eles diminuem à medida que a altitude aumenta. Essa diminuição é prevista pela Lei de Halley, que estabelece que a pressão, numa atmosfera isotérmica, decresce exponencialmente com a altitude, caindo a 37% de seu valor inicial no nível do mar em uma altitude correspondente a 8,4 km, conforme determinado pela equação (Nussenzveig, 1983):

$$h = \frac{Pa}{\rho a \cdot g} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1,226 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,8 \text{ m/s}^2}$$

onde h é a altitude, Pa é a pressão atmosférica no nível do mar, ρa é a densidade do ar a 15°C e no nível do mar e g é a aceleração da gravidade.

Quadro 4A - Fator de correção da pressão atmosférica de acordo com a altitude

Altitude (m)	Pressão (mmHg)	Fator de correção
0	760	1.00
165	745	0.98
333	730	0.96
514	714	0.94
693	699	0.92
873	684	0.90
1.036	669	0.88
1.244	654	0.86
1.450	638	0.84
1.647	623	0.82
1.849	608	0.80
2.056	593	0.78
2.268	578	0.76
2.501	562	0.74
2.725	547	0.72
2.955	532	0.70
3.192	517	0.68
3.436	502	0.66

SOBRE O LIVRO

Formato: 14 x 21 cm

Mancha: 23,7 x 42,5 paicas

Tipologia: Horley Old Style 10,5/14

Papel: Offset 75 g/m² (miolo)

Cartão Supremo 250 g/m² (capa)

V edição: 2004

EQUIPE DE REALIZAÇÃO

Coordenação Geral

Sidnei Simonelli

Produção Gráfica

Anderson Nobara

Edição de Texto

Nelson Luís Barbosa (Assistente Editorial)

Armando Olivetti (Preparação de Original)

Ada Santos Seles e

Carlos Villarruel (Revisão)

Editoração Eletrônica

Lourdes Guacira da Silva Simonelli (Supervisão)

Edmilson Gonçalves (Diagramação)

Impressão e Acabamento
na Gráfica Imprensa da Fé



Daniel Marcos Bonotto é físico, especializado em abordagens hidrogeoquímicas envolvendo os radioelementos naturais. É doutor pela Universidade de São Paulo, pós-doutorado pela Universidade de Bath, Inglaterra e livre-docente pelo Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE-UNESP, de Rio Claro-SP onde leciona Geoquímica e outras disciplinas para graduandos em Geologia e pós-graduandos em Geociências.

Este livro é de grande importância do ponto de vista do estudo da qualidade das águas, já que a radioatividade é um parâmetro que não pode ser descartado quando se busca uma apropriada gestão dos recursos hídricos. Os descendentes da série de decaimento do urânio investigados são o ^{234}U e o ^{222}Rn que, apesar de possuírem meias-vidas muito diferentes, constituem ferramentas extremamente importantes em hidrologia isotópica.

O autor estuda a presença de ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn na natureza e a sua transferência de rochas e solos sob condições controladas de laboratório. Enfoca ainda os mecanismos de enriquecimento de ^{234}U em águas subterrâneas de Aquífero Cárstico, a dissolução de urânio em granitos e solos e mecanismos de transferência de ^{222}Rn para as águas.

UNESP
Editora

ISBN 85-7139-538-1



9 788571 395381