



Comportamento hidrogeoquímico do ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas extraídas de corpos graníticos fraturados da suíte intrusiva de Itu (SP)

E. Reyes & L.S. Marques

Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Geofísica, Rua do Matão, 1226, CEP: 05508-090 São Paulo-SP; erika@iag.usp.br.

Abstract Activity concentrations of dissolved ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined in 16 samples of groundwater drawn from three deep wells drilled in fractured granitic rocks from Itu Intrusive Suite (State of São Paulo - Brazil), two of them are located in Salto (S and SY wells) town and the other one is located in Itu (I well) town. The sampling was done monthly and for measurements of the activity concentrations of both radium isotopes high resolution gamma-ray spectrometry method was employed. The groundwaters show considerable variation in the activity concentrations of radium isotopes, as well as of ($^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$) activity ratios that is probably related to seasonal changes. Systematic differences were also found when groundwaters of each well are considered and those of S well are characterized by the lowest activity concentrations of ^{226}Ra ((32 ± 1) to (44.1 ± 0.9) mBq/L) and of ^{228}Ra ((14.8 ± 0.6) mBq/L to (28.6 ± 0.8) mBq/L). Contrary, the groundwaters from SY well have the largest activities of both radioisotopes, with ^{226}Ra spanning from (120.4 ± 0.8) to (139 ± 1) mBq/L and ^{228}Ra varying from (169 ± 3) to (309 ± 3) mBq/L. The obtained results suggest distinct rock processes and/or host rock-water interactions.

Keywords: Groundwater, radium isotopes, fractured aquifers, Itu Intrusive Suite, gamma-ray spectrometry.

INTRODUÇÃO A fonte principal de rádio no ambiente é a crosta terrestre, onde os processos naturais e antropogênicos transferem esse elemento para a água, atmosfera e solo. A abundância do rádio é extremamente baixa, de modo que sua concentração nas rochas da crosta é somente de 10^{-6} µg/g (Molinari & Snodgrass 1990). Esse elemento é um produto intermediário das séries radioativas naturais e possui características litófilas, não formando minerais próprios e estando presente de modo muito disperso nas rochas. O rádio substitui outros elementos em minerais recém formados e é sempre encontrado em minerais que possuem urânio e tório (Williams *et al.* 1990). No ambiente hídrico o rádio pode provir da interação das águas com materiais portadores desse elemento, como rochas e solos. Esse elemento pode ser também oriundo da exploração de minerais radioativos de U e Th, destinada à geração de energia nuclear, na indústria de beneficiamento de fosfatos ou, ainda, por meio da adição de adubos fosfatados em solos agriculturáveis.

Nas séries naturais de decaimento há diversos isótopos de rádio com meias-vidas bastante distintas, variando de segundos a milhares de anos. Dessa forma, determinação das concentrações de atividades de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{224}Ra são frequentemente empregadas tanto na investigação da dinâmica desse elemento, assim como na de seus precursores (o ^{226}Ra pertence a série natural de decaimento do ^{238}U , enquanto o ^{228}Ra pertence à série natural do ^{232}Th), em

várias escalas de tempo, nos sistemas de aquíferos (Dickson, 1990). As razões de atividades ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) fornecem importantes vínculos a respeito de processos que envolvem a lixiviação de rádio das rochas, sobre a passagem da água subterrânea por zonas enriquecidas em urânio, resultantes ou não de eventos anteriores de mobilização e acumulação desse elemento, e também na identificação de misturas de águas subterrâneas de diferentes sistemas (Rihs & Condomines 2002).

O conhecimento da concentração de rádio em águas potáveis é importantíssimo, já que esse elemento é extremamente prejudicial à saúde pelo seu elevado nível de radiotoxicidade. A ingestão por períodos prolongados de água enriquecida nesse elemento pode produzir intensas doses de radiação, uma vez que o rádio é facilmente incorporado e acumulado nos ossos.

O presente trabalho tem como principal objetivo determinar as concentrações de atividade dos radioisótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra dissolvidos em águas subterrâneas extraídas das fraturas existentes nas rochas granitóides da Suíte Intrusiva de Itu (SP). Com o objetivo de investigar mudanças sazonais foram efetuadas amostragens mensais no período de novembro de 2004 a outubro de 2005.

ÁREA DE ESTUDO A Suíte Intrusiva de Itu encontra-se a cerca de 70 km da cidade de São Paulo e 30 km da cidade de Campinas, estando localizada nas



imediações das cidades de Itu, Salto, Indaiatuba, Itupeva e Cabreúva.

A suíte possui forma alongada, com contornos irregulares e disposição geral na direção NE-SW. Suas rochas afloram, na maior parte, sob a forma de matacões arredondados, sendo a frequência desses blocos muito variada, ocorrendo por vezes de forma espaçada e outras recobrimdo toda uma região. Essa suíte encontra-se intrudida nas rochas metassedimentares do Complexo Itapira. Os contatos com as rochas encaixantes são abruptos, nitidamente intrusivos e, apenas localmente por efeitos tectônicos. Suas bordas são caracterizadas por xenólitos angulosos de gnaisses, que localmente evoluem para brechas de contato. Na borda oeste mostra-se parcialmente recoberta pelos sedimentos do Grupo Itararé (Pascholati 1990, Galembeck 1998).

Os granitóides que constituem essa suíte são geralmente de coloração róseo-avermelhada, ricos em quartzo, com estruturas maciças e compostos principalmente por sienogranitos equigranulares, de granulação média a grossa, e sieno-monzogranitos porfiróides, de granulação fina a média.

Subordinadamente ocorrem granitóides equigranulares, de granulação fina a média, por vezes porfiríticos (com megacristais de feldspato potássico e/ou quartzo) e microgranitos porfiríticos, além de dioritóides escuros e de melagranitóides (Pascholati *et al.* 1987).

Pascholati (1990) efetuou um estudo sobre as concentrações dos elementos radioativos naturais U, Th e K nas várias tipologias encontradas na Suíte Intrusiva de Itu. Com base em medidas de campo e de laboratório, identificou a presença de quatro corpos intrusivos principais: Granito Salto, Granito Itupeva, Granito Fazenda Japão e Granito Fazenda Cruz Alta. Nesse estudo, foi verificado que o Granito Salto apresenta as maiores concentrações de U (7,9 µg/g) e Th (39,1 µg/g), sendo que os microgranitos presentes nesse corpo apresentam os maiores teores de U de toda a suíte, atingindo valores de até 19 µg/g.

Os poços de onde foram coletadas as águas subterrâneas investigadas nesse estudo foram perfurados nos granitos dessa Suíte, utilizados no abastecimento residencial (Itu: poço I) e industrial (Salto: poços S e SY), todos cadastrados no Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (DAEE), sob as coordenadas 23°15'S; 47°17'W para a cidade de Itu, e 23°10'S; 47°16'W para a cidade de Salto.

METODOLOGIA A água coletada em cada amostragem foi acondicionada em um galão de polietileno com capacidade de 50 litros, o qual foi

previamente lavado e acidificado, com ácido nítrico diluído (1M) por 24 horas, para descontaminação.

No laboratório, as amostras foram submetidas a um processo de filtração, uma vez que o objetivo deste estudo é a análise dos radioisótopos de rádio e urânio em suspensão. A primeira filtração foi realizada com o papel de filtro contendo microfibras de vidro AP20, com 47 mm de diâmetro e porosidade de 45 µm, da marca Millipore, para a retirada das partículas orgânicas. A segunda filtração foi realizada com um filtro de membrana HÁ em éster de celulose com 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro para a retirada da maior parte das partículas coloidais. Ambas as etapas de filtração foram efetuadas a vácuo, sendo que o tempo de filtração total para cada galão variou de 4 a 8 horas, dependendo do local de amostragem e conseqüente composição da água.

Após o processo de filtração, as amostras foram acidificadas com HNO₃ concentrado, até a obtenção de pH 2 (para evitar adsorção dos diversos radionuclídeos presentes nas paredes do recipiente e retardar a ação biológica) para posterior processamento químico.

Dessa forma, após o procedimento de filtração realizou-se uma precipitação direta do elemento químico rádio, a partir de um volume de aproximadamente 45 litros da água amostrada divididos em dois recipientes de polietileno, com capacidade de 30 litros cada. A esse volume foi acrescentada uma quantidade conhecida (aproximadamente 0,3 gramas) de traçador de ¹³³Ba de atividade específica de 2,055 ± 0,0142 Bq/g e 50mL de carregador de bário (20 mg Ba²⁺/mL) em meio de HNO₃ 16N, a fim de aumentar a concentração desse elemento na solução. Após a adição do traçador e do carregador, nos dois recipientes, a solução foi agitada e deixada em repouso para uma homogeneização por uma hora. Após esse período acrescentaram-se, em cada um dos recipientes de precipitação, 250mL de HCl concentrado.

Para a precipitação de bário e de rádio, ambos como sulfato, foram adicionados lentamente e sob vigorosa agitação, 250mL de H₂SO₄ concentrado à solução, deixando-se o precipitado formado em repouso por 12 horas, para que ocorresse o processo de precipitação e decantação de forma quantitativa.

Em seguida, retirou-se com a ajuda de uma pipeta, acoplada a uma bomba de vácuo, o sobrenadante a ser desprezado até o volume aproximado de 2 litros. Transferiu-se esse volume para um béquer de 4 litros e lavou-se, com uma solução de H₂SO₄ 0,18N (cerca de 300mL) e auxílio de uma piseta, o recipiente no qual a precipitação foi realizada. A lavagem foi realizada por no mínimo três vezes, com alíquotas de 100mL, para garantir que todo o precipitado fosse

transferido para o béquer. Após essa etapa da diminuição do volume de sobrenadante, transferiu-se o precipitado para um frasco de polietileno com capacidade de 250mL, o qual foi lacrado com fita isolante e devidamente identificado, para posterior contagem no espectrômetro gama de alta resolução. As contagens gama foram realizadas após 45 dias de repouso, que é o tempo necessário para que a série do ^{238}U restabeleça a condição de equilíbrio radioativo do ^{226}Ra até o ^{210}Pb , uma vez que a meia-vida do gás ^{222}Rn é de 3,38 dias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES Até o momento só foram submetidas à contagem 16 amostras.

Os dados obtidos mostram que as águas subterrâneas do poço I possuem concentrações de atividade de ^{226}Ra que variaram de $(37,4 \pm 0,9)$ mBq/L a (56 ± 1) mBq/L, enquanto as de ^{228}Ra para esse mesmo poço variaram de $(18,5 \pm 0,6)$ a (47 ± 1) mBq/L. Já para as amostras do poço S a variação nas concentrações de atividade foram de (32 ± 1) mBq/L a $(44,1 \pm 0,9)$ mBq/L para o ^{226}Ra e de $(14,8 \pm 0,7)$ mBq/L a $(28,6 \pm 0,8)$ mBq/L para o ^{228}Ra .

Pelos resultados obtidos, observa-se ainda que nas águas do poço SY os valores da concentração de atividade do ^{226}Ra variaram de $(120,4 \pm 0,8)$ a (139 ± 1) mBq/L, enquanto as de ^{228}Ra variaram de (169 ± 3) a (309 ± 3) mBq/L (Fig.1). É importante destacar que essas concentrações de atividade de ambos os radioisótopos são surpreendentemente mais elevadas que aquelas observadas no poço S, localizado a apenas 400 m de distância. Entretanto, essa diferença pode ser explicada pelo fato do poço SY possuir revestimento interno até atingir o granito, de modo que, localmente, o poço se abastece apenas das águas do granito fraturado. Em contrapartida, o poço S por não ter revestimento, possivelmente apresenta a contribuição de água subterrânea das rochas sedimentares do Grupo Itararé da Bacia do Paraná, as quais devem possuir baixas concentrações de rádio.

Com relação às razões de atividades ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$), o poço SY apresentou razões de $1,2 \pm 0,02$ a $2,4 \pm 0,03$. Para o poço I, as razões de atividades situaram-se entre $0,45 \pm 0,02$ e $0,88 \pm 0,03$; e para as do poço S essa variação foi de $0,37 \pm 0,02$ a $0,75 \pm 0,02$ (Fig.2).

Souza (2006) e Souza *et al.* (2006) analisando isótopos de urânio em alíquotas das mesmas águas subterrâneas aqui investigadas verificaram enriquecimentos significativos de ^{234}U em relação ao ^{238}U . Considerando a série de decaimento do ^{238}U , observa-se também que o ^{226}Ra é também enriquecido em relação ao ^{234}U , devido à maior mobilidade do rádio no ambiente hidrológico, resultando em acentuado desequilíbrio, entre esses dois radioisótopos (Fig. 3).

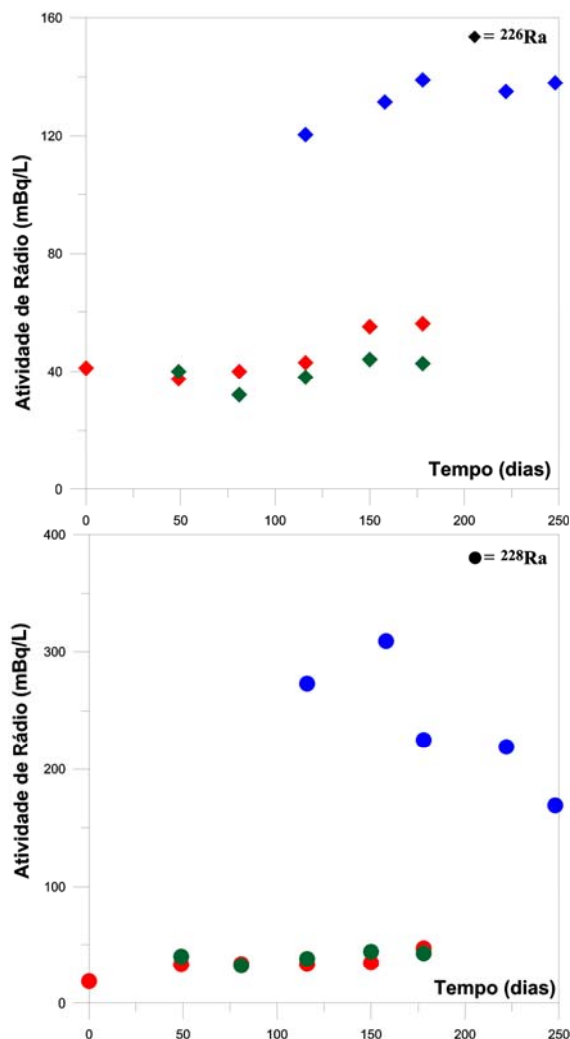


Figura 1. Concentração de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra (mBq/L) determinada no poço de Itu (vermelho), de Salto (verde) e Salto Y (azul)

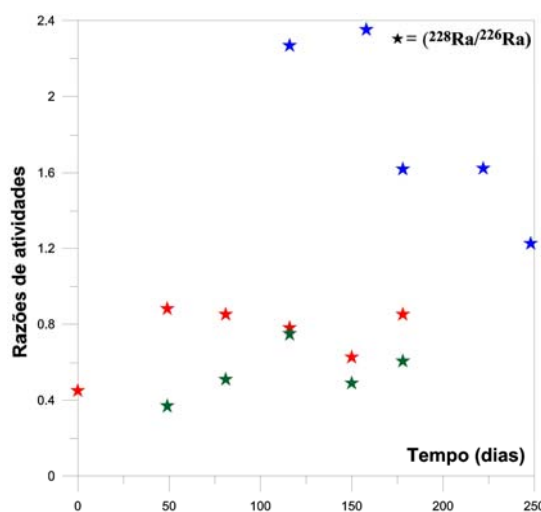


Figura 2. Razões de atividades ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) determinadas nos poços Itu (vermelho), de Salto (verde) e Salto Y (azul)

As razões de atividades ($^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$) variam de $7,4 \pm 0,2$ a $10,9 \pm 0,2$ no poço I, enquanto as do poço S situam-se entre $6,6 \pm 0,1$ e $22,5 \pm 0,2$; e as do poço SY variam de $3,6 \pm 0,2$ a $9,3 \pm 0,3$ (Fig.4). As diferenças observadas entre os 3 poços sugerem que os processos de recarga dos aquíferos ocorrem de maneira distinta (sistemas de fraturas diferentes) e/ou que as rochas percoladas pelas águas investigadas são quimicamente heterogêneas, contendo zonas mais enriquecidas em urânio.

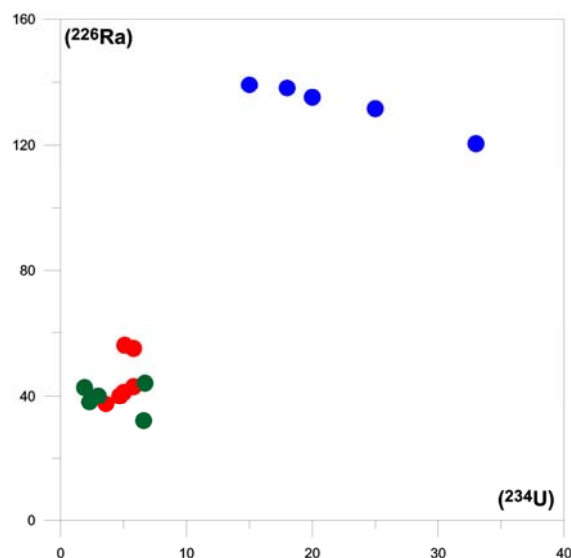


Figura 3. Concentrações de atividade do ^{226}Ra (mBq/L) em função das concentrações de atividade de ^{234}U (mBq/L) das águas do poço de Itu (vermelho), de Salto (verde) e Salto Y (azul)

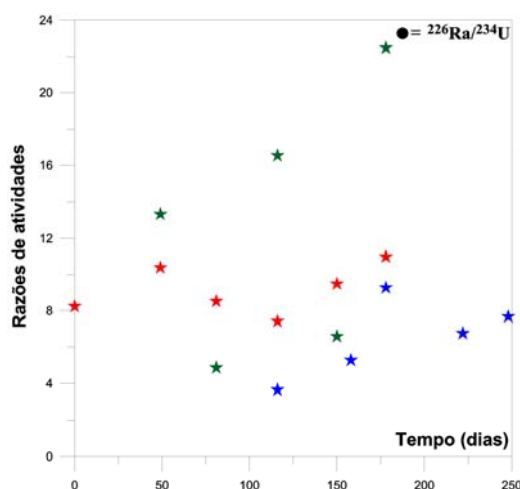


Figura 4. Razões de atividades ($^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$) determinadas nos poços Itu (vermelho), de Salto (verde) e Salto Y (azul)

Os dados mostraram ainda que o procedimento experimental adotado é satisfatório para a determinação de baixas concentrações rádio em amostras de água, uma vez que os rendimentos químicos obtidos para o traçador de ^{133}Ba (que possui o mesmo comportamento geoquímico do Ra) variaram de 87 a 98%.

CONCLUSÕES Os dados obtidos até o momento mostram que as águas dos poços I e S apresentaram concentrações de ^{226}Ra bem próximas (Fig. 1) e que a variação deste radioisótopo, ao longo do período amostrado, foi relativamente pequena, parecendo haver um leve aumento na entrada do outono, que corresponde ao início do período de estiagem (intervalo entre 150 e 180 dias; Fig. 1), quando há redução na entrada de água meteórica no sistema. Da mesma forma ao observado para o ^{226}Ra , o ^{228}Ra apresentou nas primeiras coletas valores muito semelhantes nas águas de I e S, não se observando, entretanto, aumento das concentrações na passagem do verão para o outono. Por outro lado, as águas do poço SY apresentaram sistematicamente concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra muito superiores à dos outros dois poços (Fig. 1). É interessante também notar que, contrariamente ao observado para as águas de I e S, parece haver um aumento da concentração de ^{226}Ra no período de estiagem (intervalo entre 150 e 180 dias; Fig. 1), como também uma queda acentuada nas concentrações do ^{228}Ra (Fig. 1).

Em suma, através dos isótopos de Ra foi possível identificar nitidamente dois grupos (Figs. 1, 2 e 3). Um que engloba as águas dos poços I e S, e um outro com as do poço SY, o qual é caracterizado pelas maiores concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra . Os dados obtidos mostraram ainda que o procedimento experimental, com o emprego de espectrometria gama natural de alta resolução, foi satisfatório para a determinação de rádio das amostras de águas subterrâneas investigadas.

Agradecimentos As autoras agradecem à FAPESP processo 04/13222-2 e 03/11793-0, e ao técnico do laboratório, Roberto Keiji Kawauchi, por todo auxílio durante a parte experimental deste trabalho.



Referências

- DICKSON B.L. 1990. Radium in Groundwater. In: *The environmental behavior of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310, Vol. 1. c. 4-2. Vienna, 38p.
- GALEMBECK T.M.B. 1997. *O Complexo Múltiplo, Centrado e Plurisserial Itu - SP*. Tese de doutoramento, UNESP, Rio Claro, SP.
- MOLINARI J. & SNODGRASS W.J. 1990. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. In: *The environmental behavior of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310, Vol. 1. c. 1-2. Vienna, 46p.
- PASCHOLATI E.M., AMARAL G., VLACH S.R.F. 1987. Contribuição ao conhecimento da Suíte Intrusiva de Itu. In: *6º Simpósio Regional de Geologia*. Rio Claro – São Paulo, v.1: 47-62.
- PASCHOLATI E.M. 1990. *Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itu*. Tese de doutorado, IAG-USP, 135p.
- RIHS S. & CONDOMINES M. 2002. An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 -rich thermal from the French Massif Central. *Chemical Geology*, **182**: 409-421.
- SOUZA F. 2006. *Determinação das concentrações de ^{238}U e ^{235}U em águas subterrâneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP)*. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, SP.
- SOUZA *et al.* 2006. Determinação das concentrações de ^{238}U e ^{235}U em águas subterrâneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP). In: *XLIII Congresso Brasileiro de Geologia*. Aracaju – Sergipe.
- WILLIAMS A.R. & KIRCHMANN R.J. 1990. Radium: a historical introduction. In: *The environmental behavior of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310, Vol. 1. c.1-1. Vienna, 599p.