

# COMPORTAMENTO DOS RADIOISÓTOPOS $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ E DA RAZÃO DE ATIVIDADE $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DE CORPOS GRANÍTICOS FRATURADOS DA SUÍTE INTRUSIVA DE ITU (SP)

Erika Reyes MOLINA<sup>1</sup> & Leila S. MARQUES<sup>1</sup>

(1) Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, 1226, CEP 05508-090 São Paulo, SP, Brasil. Endereço Eletrônico: reyes.sp@gmail.com.

Introdução

Área de estudo

Poços de amostragem das águas subterrâneas

Procedimento experimental: coleta e espectrometria alfa

Resultados e discussão

Análise dos parâmetros físico-químicos

Composição isotópica e concentração de Urânio

Razões  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  versus  $1/^{238}\text{U}$

Agradecimentos

Referência bibliográfica

**RESUMO** - O uso de radionuclídeos em hidrologia, como a concentração de urânio e a razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), tornou-se ultimamente uma ferramenta de grande importância nas pesquisas relacionadas à água subterrânea. Estes parâmetros têm sido usados para identificar os principais mecanismos de mobilização, precipitação e transporte dos isótopos de um aquífero, ou seja, esses isótopos têm sido empregados como traçadores para água. A área de estudo deste trabalho compreende os corpos graníticos fraturados da Suíte Intrusiva de Itu, que afloram a leste do Estado de São Paulo junto à Bacia Sedimentar do Paraná, fazendo parte da Bacia Hidrográfica do Médio Tietê. Os poços de onde foram coletadas as águas subterrâneas investigadas foram perfurados nos granitos desta Suíte, localizados nos municípios de Salto (poço YVC), Itu (HND), Itupeva (poço ITUP) e Indaiatuba (poços BDN 1 e BDN 2), sendo estes utilizados no abastecimento residencial ou para irrigação. As coletas foram mensais e o tempo de amostragem foi de um ano e meio com o objetivo de avaliar a sazonalidade destas águas. A técnica utilizada, para discriminar os isótopos de urânio dissolvidos, bem como para determinar sua razão de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), nas amostras das águas subterrâneas, foi a de espectrometria alfa. Os resultados mostram que os parâmetros físico-químicos e composição química da água exercem um papel muito importante no comportamento dos isótopos analisados. As importantes variações observadas tanto entre as águas de um mesmo poço, como também entre poços diferentes, mostram que os processos de recarga e/ou de interação rocha – água ocorrem de maneira distinta.

**Palavras – chave:** Isótopos de urânio em água subterrânea, espectrometria alfa, Suíte Intrusiva de Itu.

**ABSTRACT** - The use of radionuclides in hydrology, such as the uranium concentration and the ratio of activities ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), ultimately became an important tool in research related to groundwater. These parameters have been used to identify the main mechanisms of mobilization, precipitation and transport of the isotopes in an aquifer, in other words, these isotopes have been used as tracers for water. The study area comprises the fractured granites of the Itu Intrusive Suite, which outcrops east of the State of São Paulo near the Paraná Sedimentary Basin, part of the Middle Tietê River Basin. Activity concentrations of dissolved  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and isotopic ratios ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) were determined in ground waters extracted from five deep wells drilled in granitic rocks from Itu Intrusive Suite, located at the eastern border of São Paulo State. Uranium isotopes were determined by alpha spectrometry. The deep wells, from which the ground waters were investigated, are located at Salto (well YVC), Itu (well HND), Itupeva (well ITUP) and Indaiatuba (wells BDN1 and BDN2) towns and the sampling was performed for about 18 months and the ground waters are used to residential, industry and agricultural supplying. The results indicate that the physical-chemistry, as well as the chemical composition of the ground waters play an important role on the behavior of investigated isotopes. The significant variations observed in ground waters from each well, as well as those between different wells, show distinct recharge processes and/or host rock - water interactions.

**Keywords:** Uranium isotopes in groundwaters, alpha spectrometry, Itu Intrusive Suite.

## INTRODUÇÃO

Especificamente em relação à água, a radioatividade natural provém principalmente dos elementos radioativos dissolvidos (urânio), suspensos em forma de colóides (tório),

suspensos (frações micrométricas de minerais que contêm elementos radioativos) e difundidos (radônio). Portanto, a radioatividade natural em águas depende, principalmente, das rochas e

minerais com que a água esteve em contato, da quantidade de espécies de outros íons presentes na água e do pH (Gascoyne, 1992).

O  $^{234}\text{U}$  é produzido na natureza pela desintegração radioativa do  $^{238}\text{U}$ . Desta forma, este nuclídeo deveria apresentar o mesmo comportamento geoquímico de seu precursor, e ainda, por ter uma meia vida relativamente mais curta, deveria estar em equilíbrio radioativo secular com o seu pai. Porém, no caso de águas presentes em corpos ígneos fraturados, devido a processos de interação rocha-água, normalmente são observadas razões de atividades diferentes da unidade, ou seja, há um enriquecimento de  $^{234}\text{U}$  em relação ao  $^{238}\text{U}$  (Osmond & Cowart, 1992). Este enriquecimento de  $^{234}\text{U}$  em relação ao  $^{238}\text{U}$  pode ser causado por diferentes processos, como o recuo do  $^{234}\text{Th}$  (produto direto do decaimento do  $^{238}\text{U}$ ) resultando em sua expulsão da fase sólida para a líquida, destruição das redes cristalinas vizinhas ao radionuclídeo, no momento do decaimento alfa (recuo do núcleo), e, processo de oxidação do  $^{234}\text{U}$ , passando do estado tetra para hexavalente, uma vez que este radioisótopo é mais vulnerável à oxidação do que o  $^{238}\text{U}$ , o que causa um enriquecimento da sua ligação nos

retículos dos minerais facilitando sua solubilização.

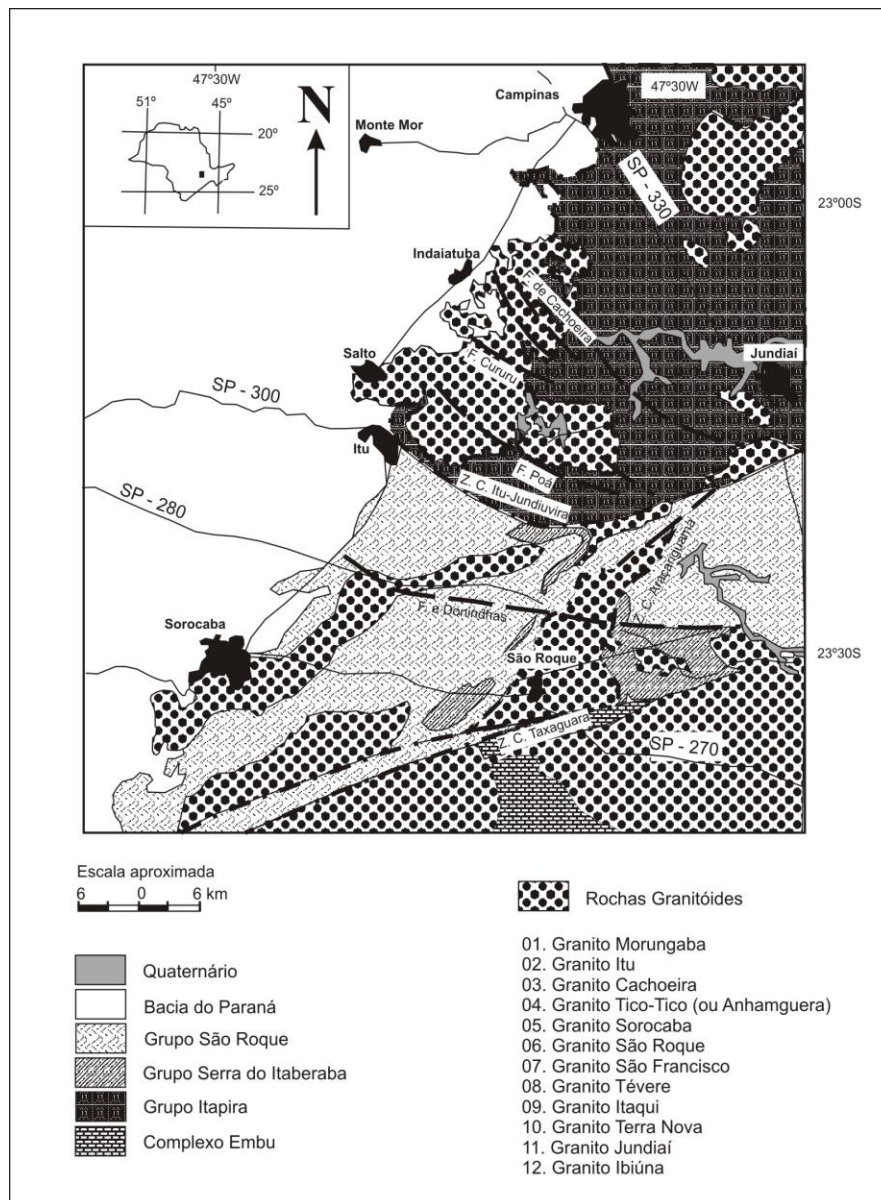
Portanto, por intermédio do desenvolvimento deste trabalho pretendeu-se contribuir para o conhecimento do aquífero fraturado da região de Itu, através da caracterização radioquímica das águas de maneira a identificar os principais processos atuantes, entre a água subterrânea e a rocha hospedeira, nos diversos corpos da Suíte Intrusiva de Itu, que afloram a noroeste do Estado de São Paulo. Para tanto, foram determinadas as concentrações de atividade de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , e a razão de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

O sistema hidrológico da Suíte Intrusiva de Itu forneceu diversas informações sobre os fatores que controlam o fracionamento do elemento químico estudado nas águas subterrâneas. A técnica empregada apresentou-se como ferramenta muito útil para a caracterização radioquímica dessas águas, para a compreensão da interação água-rocha, para a identificação da entrada de outras fontes de água no sistema aquífero em questão, bem como, para o entendimento do comportamento químico das águas subterrâneas, quando em contato com rochas intemperizadas.

## AREA DE ESTUDO

A Suíte Intrusiva de Itu possui 310 km<sup>2</sup>, sob forma alongada, com contornos irregulares e disposição geral segundo a direção NE-SW. Esta suíte está inserida no Bloco Tectônico Jundiáí (Hasui et al., 1969; Galembeck, 1997), tendo como limites, ao sul a Zona de Cisalhamento Itu-Jundiuvira, onde ocorrem rochas metassedimentares de baixo grau do Grupo São Roque e metavulcanossedimentares do Grupo Serra do Itaberaba (Juliani e Beljavskis, 1995). Ao norte a região é delimitada pela Falha de Jacutinga e a oeste os contatos são, em sua maioria, encobertos por

sedimentos glaciogênicos do Grupo Tubarão e sedimentos aluvionares do Rio Jundiáí (figura 1). As rochas encaixantes são gnaisses, xistos e quartzitos englobados no Complexo Piracaia por Pascholati (1990) e no Grupo Itapira por Galembeck e colaboradores (1991). Os contatos com as rochas encaixantes são abruptos e nitidamente intrusivos, sendo apenas localmente por efeitos tectônicos. Suas bordas são caracterizadas por riqueza em xenólitos angulosos de gnaisses, que localmente evoluem para brechas de contato.



**Figura1.** Mapa geológico da Suíte de Itu, modificado de Galembeck (1997).

Na parte oeste a suíte é recoberta por rochas sedimentares paleozóicas pertencentes ao Grupo Itararé da Bacia Sedimentar do Paraná (Figura 1). Outras coberturas sedimentares importantes são as ocorrências locais de Depósitos Terciários (Neves et al., 2005), Depósitos Colúvio-Eluviais, Depósitos de Terraços e Depósitos Aluviais Quaternários (Neves, 2005).

Os granitóides que constituem esta 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 granitóides ligeiramente mais enriquecidos em máficos (Pascholati, 1990).

Datações efetuadas por Cordani & Bittencourt (1967) e Tassinari et al. (1988) definem uma idade em torno de 590 Ma para as rochas da suíte. A ausência de foliação proeminente e os contatos bruscos marcados por diques e enclaves são representativos de um caráter pós-tectônico em relação ao Ciclo Brasileiro.

A cobertura vegetal na área do granito é escassa, havendo campos de matacões expostos e predomínio de vegetação de cerrado, típica de solos pobres. Nas áreas de talude há formação de material coluvionar, mesmo sobre no granito, onde então pode se desenvolver uma

cobertura vegetal mais espessa. Nas áreas úmidas e margens dos rios a mata ciliar é bem marcada em imagens de satélite.

Na região dos trópicos, onde a Suíte Intrusiva de Itu está inserida, o clima é temperado moderado chuvoso, com variação de temperatura média anual de 16°C a 22°C, sendo que nos meses mais frios de junho-julho, a média das mínimas é da ordem de 10°C, enquanto que no mês mais quente (janeiro) a temperatura média alcança cerca de 26°C. Na estação seca, entre abril e setembro, a pluviosidade oscila entre 260 e 320 mm, e na estação chuvosa (outubro a março) estes valores

vão de 830 a 1.100 mm (Hirata, et al., 1991). De acordo com informações fornecidas pelo Instituto Agrônomo de São Paulo a precipitação média anual foi de 188 mm no período de setembro de 2004 à dezembro de 2006, durante o qual foram realizadas as coletas das águas subterrâneas investigadas. De acordo com este levantamento, a pluviosidade máxima ocorreu no mês de dezembro de 2006 (820 dias após a data da primeira coleta), com cerca de 457 mm, e seu menor índice, aproximadamente 9 mm, foi registrado em setembro de 2004 (primeira coleta).

## POÇOS DE AMOSTRAGEM DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os poços de onde foram coletadas as águas subterrâneas investigadas neste estudo foram perfurados nas rochas da Suíte Intrusiva de Itu, sendo a maioria utilizada no abastecimento residencial, com exceção, apenas do poço da cidade de Itu aproveitado exclusivamente para irrigação. As coletas das amostras das águas subterrâneas foram realizadas mensalmente em cinco poços, todos cadastrados no Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (DAEE), cobrindo pelo menos um ano de amostragem, ou seja, englobando as quatro estações do ano. Dois deles localizam-se no município de Indaiatuba (poços BDN-1 e BDN-2) e os outros três situam-se em Salto (poço YVC), Itupeva (poço ITUP) e Itu (poço HND). Nos poços de Itu, Salto e Indaiatuba foram realizadas 16 coletas, no período entre 14/09/2005 a 18/12/2006, enquanto no de

Itupeva foram realizadas 13 coletas no período de 19/12/2005 a 18/12/2006.

Segundo as informações do DAEE, o poço da cidade de Itu, possui 192m de profundidade e atravessa 28m de solo e 167m de granito cinza; o poço de Salto possui uma profundidade de 204m, sendo constituído na sua porção superior por solo, ritmito e argilito, cortando na parte basal 52 m de granito rosa; o de Itupeva possui 150 m, atravessando granito em toda a sua extensão. O poço 117-1 de Indaiatuba possui 146m de profundidade, seccionando 11 m de solo e 135 m de granito rosa, enquanto o poço 117-2 possui 200 m de profundidade, sendo que deste total 6 m são de solo e 194 m de granito rosa. Cabe destacar que a água do município de Salto é classificada, pelo DAEE, como mineral.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: COLETA E ESPECTROMETRIA ALFA.

Para as análises, envolvendo os isótopos de urânio, as amostras foram coletadas em galões de polietileno com capacidade de 50 L. Os galões foram previamente descontaminados, por no mínimo 24 horas, com HNO<sub>3</sub> 1M diluído em água destilada, de maneira que o pH da solução fosse menor que 2 (Eaton et al., 1995). Um dia antes da amostragem os galões foram lavados com água destilada. Antes de iniciar cada coleta, os galões foram enxaguados por no mínimo três vezes com a mesma água da amostragem.

Durante as coletas foram efetuadas medidas *in situ* da temperatura da água, do pH e da condutividade, para que se obtivessem os dados das propriedades físico-químicas dessas águas. Tanto estas medidas, como a coleta de água, só foram realizadas após 15 minutos de escoamento da água de cada poço, a fim de eliminar a possível água estagnada na tubulação (Frost et al., 2002).

No laboratório de Geofísica Nuclear, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, as amostras foram submetidas a um processo de filtragem, uma

vez que o objetivo deste estudo é a determinação dos elementos químicos dissolvidos nas águas subterrâneas. A primeira filtração foi realizada com o papel de filtro contendo microfibras de vidro AP20, com 47 mm de diâmetro e porosidade de 45  $\mu\text{m}$ , da marca Millipore, para a retirada das partículas orgânicas. A segunda filtração foi realizada com um filtro de membrana HA em éster de celulose, com 0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro, para a retirada máxima possível das partículas coloidais (Ojiambo et al., 2003; Frost & Toner, 2004; Aquilina et al., 2005; Barbieri et al., 2005). Ambas as etapas de filtração foram efetuadas a vácuo.

Após o processo de filtração, as amostras foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado, até a obtenção de  $\text{pH} \leq 2$ , para posterior processamento radioquímico para a análise de urânio dissolvido. A acidificação foi realizada para evitar a adsorção dos diversos radionuclídeos presentes nas paredes do recipiente e retardar a ação biológica. De uma forma geral, amostras preservadas dessa maneira permanecem estáveis por vários meses (Smithson, 1990).

A técnica de espectrometria alfa foi utilizada a fim de se determinar as concentrações de atividade dos isótopos de urânio dissolvidos nas águas subterrâneas investigadas, bem como para determinar a razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ). Medidas espectrométricas envolvendo emissores alfa, presentes em matrizes geológicas, como as dos radioisótopos de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , exigem um elevado grau de pureza, ou seja, necessitam de uma separação química destes isótopos, dos demais elementos presentes, pois as partículas alfa são facilmente absorvidas pela matéria. A preparação de uma fonte pura, fina, compacta e uniforme é essencial, a fim de evitar o problema de auto-absorção das partículas alfa, devido tanto à presença de radioisótopos interferentes, como de elementos interferentes não radioativos, tal como o ferro (Kressin, 1977), os quais podem espessar o alvo radioativo.

Além disso, uma vez que as energias das partículas alfa de alguns radioisótopos das séries do urânio e do tório são muito próximas, como por exemplo, o  $^{230}\text{Th}$  ( $E = 4,6876 \text{ MeV}$ ) e o  $^{234}\text{U}$  ( $E = 4,8227 \text{ MeV}$ ), é praticamente

impossível a discriminação dos respectivos picos; o mesmo acontecendo com os radioisótopos de  $^{238}\text{U}$  ( $E = 4,20 \text{ MeV}$ ) e  $^{232}\text{Th}$  ( $E = 4,00 \text{ MeV}$ ) (Lederer et al., 1967). Por esta razão torna-se necessária a realização de um tratamento químico muito cuidadoso para separar também estes dois elementos. Para tanto, foi necessário efetuar um processamento químico que envolveu várias etapas como pré-concentração, purificação do elemento em análise (cromatografia de troca iônica) e preparação das fontes por eletrodeposição em discos de aço inoxidável, conforme descrito em detalhes em Santos et al. (2002), Reyes (2004 e 2009) e Reyes & Marques (2008).

Desta forma, para as amostras de YVC, BDN1 e BDN2, foram adicionados cerca de 0,5 gramas de traçador de  $^{232}\text{U}$ , com atividade específica de  $0,6837 \pm 0,005 \text{ Bq/g}$ ; enquanto para as amostras de ITUP e HND a quantidade utilizada foi de cerca de 0,05, devido às concentrações de  $^{238}\text{U}$  e de  $^{234}\text{U}$  serem muito mais baixas e dependerem de mais tempo de contagem nos detectores. Após a adição do traçador e agitação da solução, foram adicionados em cada amostra aproximadamente 25 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ , com concentração 0,090M, em meio de  $\text{HCl}$  9M. Em seguida, este elemento foi precipitado a quente (aproximadamente 60  $^\circ\text{C}$ ), na forma de hidróxido de ferro, pela adição de hidróxido de amônio (PA) à solução, o que elevou o pH até 7 - 8.

Concluída a precipitação, deixou-se a amostra em repouso por um período de 12 horas, a fim de garantir a precipitação quantitativa do precipitado e sua decantação. Após este período de digestão, filtrou-se a amostra com papel de filtração rápida quantitativa, de porosidade 7,5  $\mu\text{m}$ , diâmetro 185 mm e gramatura de 85  $\text{g/m}^2$ . Para a lavagem do precipitado, utilizaram-se 300 mL de água destilada em  $\text{pH} = 7$ , distribuídos em 3 alíquotas de 100 mL, a fim de se garantir uma lavagem qualitativa.

Cabe destacar que algumas amostras com alto teor de sílica formaram precipitados com alta quantidade coloidal. Para essas amostras foi necessário realizar um tratamento de diluição desta massa, que poderia conter urânio em sua estrutura. Dessa forma, após o processo de filtração do precipitado de ferro e co-precipitado de urânio, secou-se em estufa os

papéis de filtro presos em seus funis por 24 horas, a uma temperatura de 100 °C. Após esse período, transferiu-se essa massa, agora em menor volume, para um béquer savillex de capacidade de 50 mL, adicionando-se 4 mL de HNO<sub>3</sub> (PA) e deixando-se secar em chapa de aquecimento à aproximadamente 100 °C, até sua total secura. Adicionaram-se, em seguida, mais 4 mL desse mesmo ácido e deixou-se secar novamente, repetindo-se essa etapa por mais uma vez.

Após esta fase de digestão, para a dissolução das amostras foram adicionados 4 mL de HF concentrado e a solução foi evaporada até a secura na temperatura de 100 °C, procedimento efetuado por duas vezes. Em seguida, o resíduo foi acrescido de uma mistura contendo 4 mL de HF e 1 mL de HNO<sub>3</sub>, ambos concentrados. Esta solução permaneceu fechada com tampa, em chapa por 48 horas, sob a temperatura de cerca de 100 °C. A solução foi então evaporada até a secura em uma temperatura de 100 °C, processo, este, repetido por três vezes.

Por fim, o resíduo restante foi tratado com 5 mL HCl 6M, deixando-o secar em chapa a 100°C. Este processo foi repetido por até de 5 vezes, dependendo do aspecto e volume do resíduo.

Após essa etapa, todo o precipitado e o resíduo da massa coloidal foram solubilizados com 40 mL de HCl 9M, o que propiciou a formação de cloreto de uranila, obtendo-se a solução a ser utilizada na etapa de cromatografia de troca iônica para a separação do ferro, do tório e de outros interferentes e a purificação do urânio. Após essa etapa, todo o precipitado e o resíduo da massa coloidal foram solubilizados com 40 mL de HCl 9M.

A separação e purificação do urânio foram efetuadas percolando-se a solução anteriormente obtida, em uma coluna de vidro de 10 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro, preenchida com aproximadamente 10 cm<sup>3</sup> de resina aniônica AG 1-X8 (100-200 mesh), fortemente básica, de porosidade média, densidade de 0,75 g/mL e capacidade total de 1,2 mEq/mL. Antes de iniciar cada processo de separação, as colunas aniônicas foram lavadas com 100 mL de água destilada e, em seguida, foram pré-condicionadas com 40 mL do mesmo ácido no qual a amostra foi solubilizada, no

presente caso, com HCl 9M. Nesta condição U e Fe ficam retidos na resina e o efluente é descartado (Anderson & Fleer, 1982). Cada coluna foi, então, lavada por três vezes consecutivas com 10 mL de HCl 9M e o Fe foi eluído com 40 mL de HNO<sub>3</sub> 8M. Em seguida, o U foi eluído com 100 mL de HCl 0,1M. Após a realização desta etapa do processamento químico, verificou-se que as amostras ainda continham Fe, uma vez que, durante a evaporação da solução, necessária para a eletrodeposição, verificou-se um tom amarelado à medida que o volume da solução foi diminuindo no béquer. Assim, para garantir a ausência deste forte interferente, foi necessário realizar uma purificação da solução de U, repetindo-se todo o processo referente à passagem da solução na resina aniônica, a fim de que o urânio pudesse ser eletrodepositado com eficiência.

Cabe ressaltar que a vazão adotada para as colunas foi de 8 gotas por minuto e que a purificação adicional acarreta apenas uma leve diminuição do rendimento, sendo que ao final do processamento a perda é de aproximadamente 20-30% (Santos et al., 2007).

Conforme descrito anteriormente, a determinação dos radioisótopos de urânio por espectrometria alfa requer a utilização de fontes delgadas preparadas a partir da deposição uniforme deste elemento. A eletrodeposição é uma técnica frequentemente utilizada para esta finalidade. Assim concluída a etapa de purificação da solução de urânio, a solução final foi transferida para a célula de eletrodeposição. O U foi eletrodepositado em disco de aço inoxidável de diâmetro 25 mm e espessura 0,5 mm, polido especularmente. A eletrólise foi efetuada por uma hora, sob uma densidade de corrente de 1,2 A/cm<sup>2</sup>, sendo que um minuto antes de desligar a fonte de tensão, adicionou-se 1 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado para a fixação do depósito (Vasconcellos et al., 1987). A fonte alfa obtida foi lavada com água destilada e acetona, sendo em seguida, seca sob luz de uma lâmpada de 250 W por 20 minutos.

Para a realização das contagens foram utilizados detectores do tipo barreira de superfície da marca  $\alpha$  Alpha Analyst Model (modelo A 450 – 20 AM), da Canberra. Por permitir, para cada canal, um registro de um valor de energia correspondente, o sistema de

contagem utilizado foi calibrado por intermédio de uma fonte mista composta pelos radioisótopos  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{241}\text{Am}$  e  $^{239}\text{Pu}$ , conforme descrito por Reyes (2009). Por meio de todo o processamento analítico descrito, foi

possível determinar as concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{234}\text{U}$ , bem como suas razões de atividades, através da espectrometria alfa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise dos parâmetros físico-químicos

Os resultados obtidos na avaliação dos principais parâmetros físico-químicos para as águas subterrâneas estudadas estão apresentados na Tabela 1. Conforme se verifica, a maior parte das águas subterrâneas investigadas apresentou pH levemente ácido, com exceção das águas do poço BDN1 que apresentaram águas ainda mais ácidas, o que indica que estas águas percolaram rochas intemperizadas, apresentam uma circulação local, rasa, e de curto tempo de permanência no aquífero sendo, portanto, mais vulnerável à poluição. Estes fatores são corroborados pelo fato desse poço ter secado definitivamente após

a sexta coleta. As águas dos poços YVC são também exceção à característica ácida, pois estas possuem pH alcalino (média = 8,0). Os valores de pH encontrados estão de acordo com o esperado, uma vez que as águas do poço YVC são classificadas pelo DAEE como água mineral, que normalmente possuem pH na faixa de (8 - 10), enquanto que as demais refletem o pH de águas que percolam granito, em que o intemperismo de minerais, deste tipo de rocha, são o fator controlador da composição das mesmas, que geralmente apresentam pH levemente ácido, variando entre 5,5 e 7,0 (Bertolo et al., 2007).

**Tabela 1. Distribuição dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas dos poços estudados na Suíte Intrusiva de Itu.**

Poço	pH	C ( $\mu\text{S}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Eh (mV)
YVC	6,4 – 9,0 (média* = 8,0)	0,03 – 0,55 (média* = 0,34)	20 - 25 (média* = 23)	50 – 280 (média* = 218)
ITUP	4,5 – 7,0 (média* = 6,2)	0,0012 - 0,121 (média* = 0,04)	21 – 24 (média* = 23)	130 – 285 (média* = 209)
HND	5,1 – 8,3 (média* = 6,3)	0,0057 – 0,365 (média* = 0,09)	18 – 27 (média* = 24)	-116 – 288 (média* = 93)
BDN1	3,1 – 5,3 (média* = 4,0)	0,084 – 0,17 (média* = 0,27)	25 – 23 (média* = 24)	243 – 300 (média* = 266)
BDN2	5,0 – 7,5 (média* = 6,7)	0,125 – 0,373 (média* = 0,18)	16 – 31 (média* = 23)	66 – 287(média* = 227)

C= condutividade elétrica; T= temperatura. \* Média aritmética de 12 de medidas.

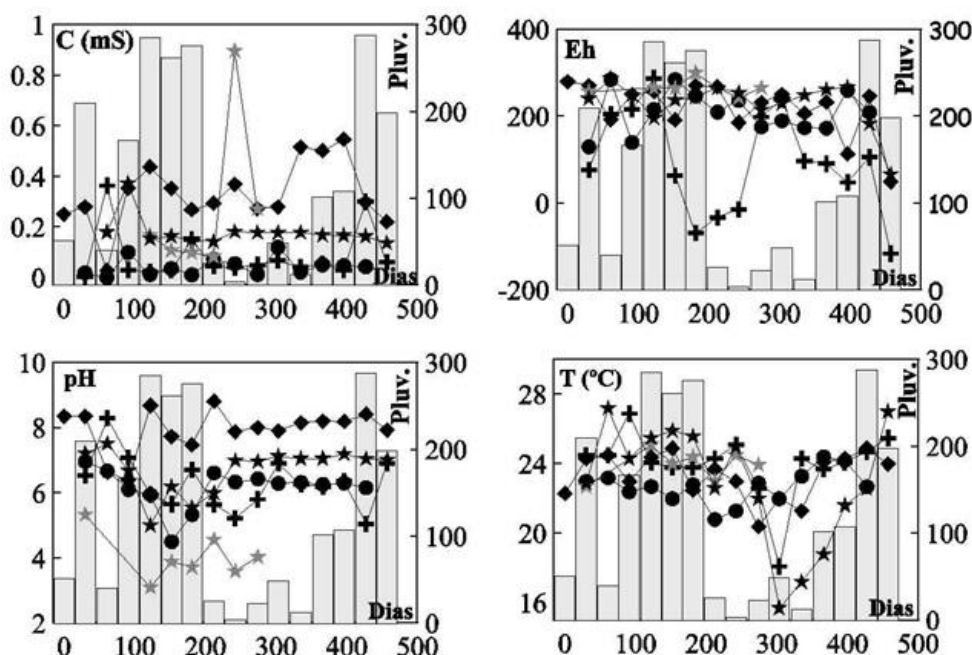
As águas subterrâneas estudadas, na sua grande maioria, mostram valores de pH que se enquadram nos padrões de potabilidade para o consumo humano (6,30-8,60), segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde), embora pequenas variações em torno desses valores não constituam restrições para o seu uso para o consumo humano.

As temperaturas da água subterrânea apresentam uma variação (Figura 2) quando se analisam os intervalos mínimos e máximos, mas suas médias correspondem à média da

variação anual típica do clima temperado moderado chuvoso característico da região da Suíte Intrusiva de Itu, onde a temperatura média anual varia de  $16^{\circ}\text{C}$  a  $22^{\circ}\text{C}$ , sendo que nos meses mais frios de junho-julho, a média das mínimas é da ordem de  $10^{\circ}\text{C}$ , enquanto que no mês mais quente (janeiro) a temperatura média alcança cerca de  $26^{\circ}\text{C}$  (Hirata, et al., 1991). A variação desse parâmetro físico é significativa, principalmente em aquíferos profundos (Custódio e Llamas, 1983), pois a variação da temperatura na água controla os valores de pH e

as reações químicas. Cabe ainda mencionar que o pH não possui correlação com a pluviosidade, fator que poderia causar sua diminuição e/ou aumento, devido à infiltração da água da

precipitação, pois verifica-se que há um aumento ou diminuição desse parâmetro, ao mesmo tempo em que há uma maior precipitação ou época de estiagem.



**Figura 2.** Parâmetros físico-químicos (pH, Condutividade, Temperatura e Eh) e índice de pluviosidade – pluv. (mm), ao longo dos dias de amostragem nas águas subterrâneas de HND (+), YVC (◆), BDN1 (★) e BDN2 (★) e ITUP (●).

As medidas dos valores de Eh, assim como as de temperatura, apresentam grande variação de poço para poço, assim como, entre os valores máximos e mínimos para um mesmo poço indicando que essas águas apresentam um comportamento hidrogeoquímico bem complexo. Neste parâmetro físico-químico, medido *in situ*, destacam-se as águas subterrâneas do poço HND que foram as únicas que apresentaram valores de Eh muito baixos, chegando mesmo a atingir valores negativos. Este fato se deve, provavelmente, à presença de alguns microorganismos, como certos tipos de bactérias, *Crenothrix*, a *Thiobacillus thiooxydans*, e a *Thiobacillus ferrooxidans*, provavelmente, presentes nessas águas, as quais podem ter consumido grande parte do oxigênio dissolvido na água fazendo o Eh baixar. Estas bactérias transformam o Fe em uma forma insolúvel, produzindo, assim, uma espécie de lodo que comumente se aglomera como uma massa semi-sólida, obstruindo o aquífero, as vizinhanças do poço, assim como a bomba, tubulações, medidores e válvulas. Quando as bactérias morrem, dão à água um mau gosto e

odores, tornando-a avermelhada, manchando roupas e encanamento (Costa Filho, 1997). Essa afirmação é bastante procedente, pois as águas de poço apresentaram-se ricas num composto de Fe, de forma excessiva, que se acumularam no fundo e nas laterais das bombonas de coleta, sendo de difícil separação no momento de filtração. As águas deste poço eram de uso somente de irrigação, e não de consumo humano, uma vez que em determinadas épocas do ano, devido a esse material em suspensão, o proprietário não conseguia utiliza-la para fins domésticos, nem mesmo para o uso em descarga sanitária, uma vez que esse material tingia e entupia o sistema de filtração da casa.

Já em relação à condutividade elétrica, as águas subterrâneas que percolam os granitos da Suíte Intrusiva de Itu, apresentam condutividade elétrica extremamente baixa em todos os poços, indicando que essas águas possuem baixa salinização, provocadas pela dissolução dos minerais contidos ao longo das paredes das fraturas dos granitos (Bertolo et al., 2007).



## Composição isotópica e concentração de Urânio

Os resultados das concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  estão apresentados na tabela 2. As coletas foram realizadas mensalmente, durante a primavera, verão, outono e o inverno de cada ano, com o intuito de verificar a origem do fracionamento do isótopo de U nas águas subterrâneas, as quais, frequentemente, resultam em razões de atividade  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para o urânio dissolvido maiores que a unidade, em

virtude da lixiviação preferencial de  $^{234}\text{U}$  em relação  $^{238}\text{U}$ , bem como uma maior compreensão da ligação entre a sistemática do isótopo de U e a natureza litológica das rochas pelas quais estas águas percolam.

**Tabela 2.** Valores mínimos, máximos e médias aritméticas das concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , e das razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) obtidos nas águas subterrâneas da Suíte Intrusiva de Itu.

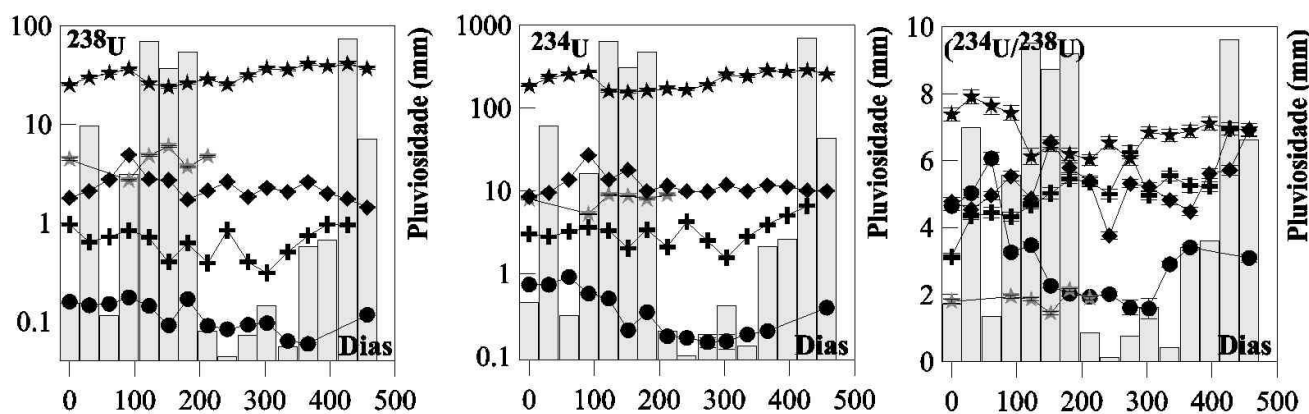
Poço	$^{238}\text{U}$ (mBq/L)	$^{234}\text{U}$ (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
YVC	1,43 - 4,90 (média* = $2,48 \pm 0,05$ )	8,5 - 26,9 (média* = $12,8 \pm 0,2$ )	3,8 - 6,9 (média* = $5,8 \pm 0,1$ )
ITUP	0,06 - 0,17 (média* = $0,116 \pm 0,002$ )	0,15 - 0,91 (média* = $0,39 \pm 0,01$ )	1,6 - 6,1 (média* = $3,1 \pm 0,1$ )
HND	0,31 - 0,96 (média* = $0,68 \pm 0,01$ )	1,5 - 6,6 (média* = $2,9 \pm 0,1$ )	3,1 - 6,9 (média* = $4,9 \pm 0,1$ )
BDN1	2,7 - 5,9 (média* = $4,4 \pm 0,1$ )	5,2 - 8,9 (média* = $7,9 \pm 0,2$ )	0,1 - 1,8 (média* = $1,8 \pm 0,1$ )
BDN2	24 - 41 (média* = $32 \pm 1$ )	153 - 283 (média* = $215 \pm 4$ )	6,0 - 7,9 (média* = $6,8 \pm 0,2$ )

\*Média Aritmética de 12 medidas.

Os resultados mostram que as maiores concentrações desses isótopos são encontradas nas águas de BDN2 ( $^{238}\text{U}$  média =  $32 \pm 1$  mBq/L;  $^{234}\text{U}$  média =  $215 \pm 4$  mBq/L), enquanto que as menores pertencem às águas de ITUP ( $^{238}\text{U}$  média =  $0,116 \pm 0,002$  mBq/L;  $^{234}\text{U}$  média =  $0,39 \pm 0,01$  mBq/L), e HND ( $^{238}\text{U}$  média =  $0,68 \pm 0,01$  mBq/L;  $^{234}\text{U}$  média =  $2,9 \pm 0,1$  mBq/L), conforme pode ser observado na figura 3. As concentrações de atividade dos isótopos de urânio nas águas BDN2 não variaram significativamente ao longo do período de amostragem, exceto na quarta coleta, o que aparentemente está associado às mudanças de pH e de temperatura, cujos

valores também variaram nesse mesmo período (Figura 2).

As águas de BDN1, pertencentes ao poço que secou definitivamente durante a amostragem, apresentaram pequena variação nas concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$ , enquanto as do  $^{234}\text{U}$  ficaram praticamente constantes (Figura 3) ao longo do período amostrado. Essas características refletem a situação em que não havia entrada de água no sistema, ocorrendo apenas uma maior troca química do urânio presente no granito com a água restante no aquífero. Durante a amostragem das águas desse poço não foram observadas mudanças no pH (sempre ácido) e na condutividade (Figura 2).



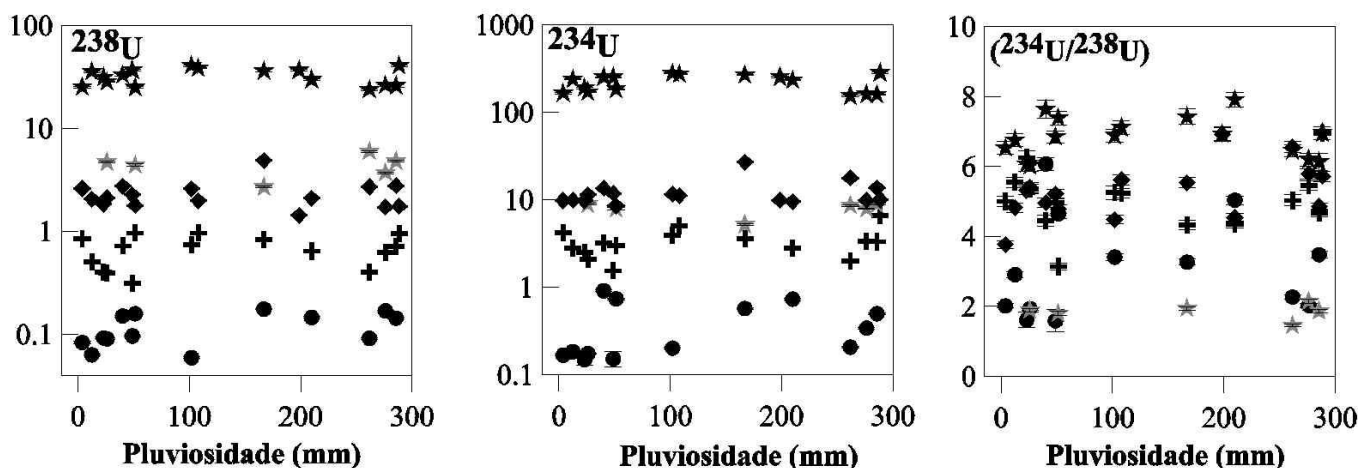
**Figura 3.** Concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) do  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) e índice de pluviosidade (mm), ao longo do segundo período de amostragem das águas subterrâneas de HND (+), YVC (◆), BDN1 (★) e BDN2 (★) e ITUP (●).

As diferenças observadas nas concentrações de U e nas razões de atividades entre os poços de BDN1 e BDN2, localizados praticamente no mesmo ponto de amostragem (distância de aproximadamente 40 m), podem ser atribuídas às diferenças locais nos parâmetros que governam a composição do isótopo de U da água subterrânea. Dentre esses parâmetros, podem-se destacar diferenças nas fases minerais de U presentes na rocha hospedeira (que comportam várias fácies), e sua permeabilidade (sistema de fraturamento interconectado), bem como a taxa de lixiviação dos dois isótopos de U. Souza (2006) observou este mesmo comportamento nas águas amostradas na cidade de Salto, poço S ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  média =  $6,4 \pm 0,4$ ) e poço SY ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  média =  $15 \pm 1$ ), os quais apresentaram comportamentos bem análogos, indicando que a água presente no aquífero está sob uma influência da litologia regional do aquífero, e não de sua litologia local. Esta afirmação foi fundamentada no fato de que apesar desses poços se distanciarem um do outro em apenas 400 metros, eles possuem litologias locais diferentes, pois o poço S é perfurado em litologia sedimentar e granítica, logo era de se esperar que as águas desse poço

recebessem uma contribuição dessas duas porções em suas águas, enquanto que o poço SY apesar de possuir em seus 30 m iniciais litologia também sedimentar, mas sendo revestido de aço galvanizado nessa porção, as águas desse poço refletisse numa escala localizada, recebe apenas a contribuição de sua porção granítica.

Em relação às amostras de HND e ITUP observa-se que as concentrações de atividades dos isótopos de urânio, principalmente aquelas das águas de HND, variaram significativamente ao longo do período de amostragem. Entretanto, nas águas de ambos os poços, as concentrações mais elevadas ocorreram simultaneamente com o aumento do pH, condutividade e temperatura (Figura 2).

A pluviosidade é um fator importante para a lixiviação do urânio, uma vez que este parâmetro pode controlar o tempo em que a água permanece no aquífero e desenvolver de forma mais ou menos eficiente a interação água-rocha do sistema aquífero. Entretanto, não se observa correlação direta entre as concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{234}\text{U}$ , bem como das razões de atividade  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , em função dos índices de pluviosidade (Figura 4).



**Figura 4.** Concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) do  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) e pluviosidade nas águas subterrâneas de HND (+), YVC (◆), BDN1 (★) e BDN2 (●) e ITUP (●).

Já as águas de YVC apresentaram um comportamento com ampla variação na distribuição dos valores de razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), da ordem de 4 - 7, com um forte decréscimo registrado no outono (~ 220 dias). Este mesmo decréscimo da razão de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) foi observado para as águas de HND. Inversamente nas águas de BDN2 observou-se um aumento das razões de atividade, no mesmo período em questão. Essas variações parecem estar relacionadas com as mudanças de pH e de temperatura ocorridas no período. Tanto nas águas de YVC, como nas de HND, observa-se que os menores valores da razão de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ocorreram quando o pH possuiu o menor valor (ponto mais ácido). Da mesma maneira, os maiores valores da razão ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) foram registrados quando o pH foi mais básico (Figura 2). Em função dessas características, é provável que o comportamento cíclico das razões de atividade do urânio (Figura 4), esteja diretamente associado à mudança do estado de oxidação deste elemento em solução. Isto é reforçado pela mudança na variação do pH e da condutividade, indicando que mais espécies químicas estavam presentes nessas águas, o que favoreceu a oxidação, e, portanto, a dissolução do urânio.

As águas de BDN2 apresentaram um comportamento inverso ao desses dois poços. Estas apresentam, majoritariamente, um caráter neutro (pH na ordem de 7), com tendência ácida, salvo as duas primeiras amostragens que apresentaram pH levemente básico (7-7,5). As

temperaturas medidas nas águas deste poço apresentaram uma variação significativa ao longo das amostragens, da ordem de 15 °C (Figura 2). Esta variação é surpreendente, pois águas subterrâneas profundas não sofrem influência significativa de variações na temperatura atmosférica. Entretanto, a profundidade tem influência na temperatura da água, já que a cada 33m de profundidade, a temperatura aumenta em torno de 1 °C (Vaitsman & Vaitsman, 2005). Assim, pode ser que as águas coletadas nos primeiros 280 dias eram provenientes de uma profundidade maior que as águas que foram coletadas após essa data.

Segundo Langmuir (1978), o urânio permanece em estado de oxidação +4 sendo bem pouco solúvel e praticamente imóvel em águas naturais com pH entre 4 e 9. Um fator importante que pode ter causado as variações observadas em YVC, HND e BDN2 é a presença de formas catiônicas e aniônicas presentes em solução. Estas favorecem a oxidação do urânio, mudando seu estado de valência de + 4 para + 6, o que o torna extremamente móvel, nessa mesma faixa de pH.

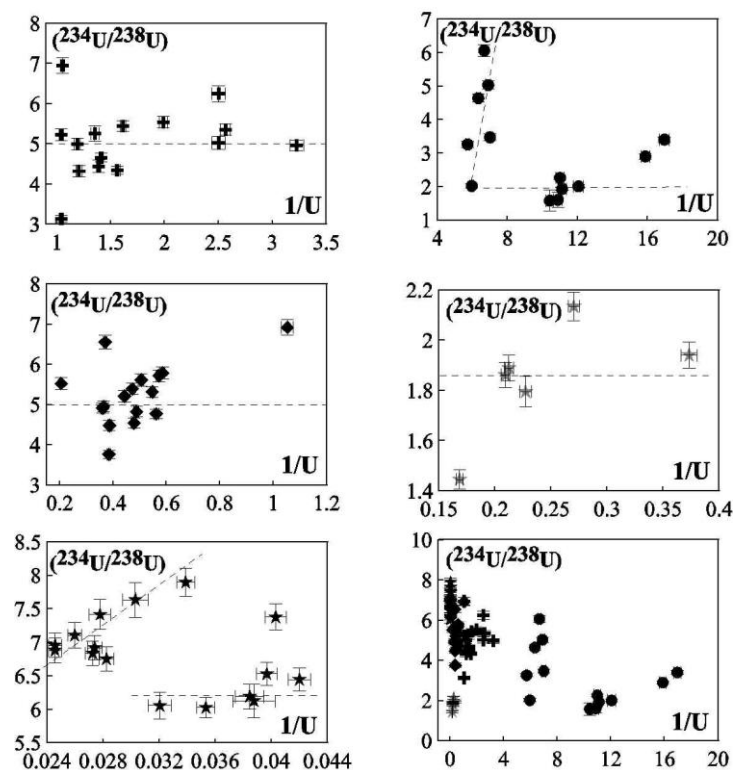
As variações significativas das razões ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) das águas em todos os poços analisados reforçam a existência de diferenças químicas e mineralógicas e/ou de grau de intemperismo das rochas hospedeiras. Uma vez que as razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) variaram, numa escala global, no intervalo de 1.8 a 7,9, é possível afirmar que  $^{234}\text{U}$  possuiu

uma dissolução preferencial nessas águas subterrâneas em relação ao  $^{238}\text{U}$  causado pelo recuo alfa, que provoca um deslocamento do núcleo do  $^{234}\text{U}$ , em relação à posição original do seu pai, na estrutura cristalina dos minerais da rocha percolada pela água. Nesse processo a ligação química é rompida, transformando o estado de oxidação do urânio para a forma hexavalente, que é mais suscetível à lixiviação. Estas altas razões são, normalmente, relatadas na literatura, para água subterrânea profunda e explicadas por um longo período de interação da água com baixa solubilidade de U e rochas hospedeiras com concentrações relativamente mais elevadas de U (fator de 1000; Kronfeld et

al., 1975), conforme apontado por Pascholati (1990).

### Razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ versus $1/^{238}\text{U}$

Com o objetivo de verificar se o comportamento do urânio em cada um dos poços investigados poderia ser devido a processos de mistura de águas de aquíferos distintos, que são bastante comuns em águas subterrâneas, foram efetuados diagramas das razões de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do inverso da concentração de atividade do  $^{238}\text{U}$  (Figura 5). Nos processos de mistura de águas de duas fontes com concentrações e composições isotópicas distintas, os pontos devem se alinhar em uma reta.



**Figura 5.** Razões  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  versus  $1/^{238}\text{U}$  (L/mBq), nas águas subterrâneas de HND (+), YVC (♦), BDN1 (★) e BDN2 (★) e ITUP (●).

Tanto para as águas do poço YVC, como para as do poço HND, considerando-se as incertezas analíticas (precisão de 3%; Reyes & Marques, 2008), os dados sugerem o envolvimento de uma fonte com baixa concentração de urânio (paralelismo em relação ao eixo das abscissas no diagrama da figura 5).

Uma possibilidade seria a entrada de água de chuva no aquífero, que por possuir concentração muito baixa de urânio, não afetaria a razão isotópica da água (Abdul-Hadi et al., 2001; Riotte et al., 2003; Calsteren and

Thomas, 2006). Entretanto, em ambos os poços a variação das concentrações de urânio é muito pequena, indicando uma participação muito pequena de água meteórica no sistema. Conforme já mencionado anteriormente, cabe destacar que as concentrações mais baixas observadas não correspondem exatamente aos períodos de maior pluviosidade.

Para as amostras de BDN2, os dados sugerem o envolvimento de duas fontes, uma com concentrações relativamente altas de urânio, mas com razões de atividade altas ( $> 7$ ),

e outra com baixas concentrações de urânio e razões de atividade mais baixas (< 6,5). A disposição dos dados no diagrama da figura 5 indica que uma pequena participação de água de chuva poderia ter contribuído para a variação das concentrações observadas nas amostras que possuem as razões de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) mais baixas.

As águas subterrâneas do poço de ITUP apresentam um padrão complexo nos diagramas da razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do inverso da concentração de urânio. De modo bem geral podem ser distinguidos três componentes, sendo um deles constituído por alta concentração de urânio e altas razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), outro com baixa concentração de urânio e baixas razões isotópicas, e um terceiro com altas concentrações de urânio e baixas razões de atividade.

A qualidade das determinações realizadas neste trabalho foi atestada através da análise de urânio em águas fornecidas pelo Programa Nacional de Intercomparação (PNI) da CNEM, do qual o Laboratório de Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências

Atmosféricas participa, utilizando o mesmo processamento radioquímico. Os valores de atividade total ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) obtidos nas amostras analisadas no mesmo período em que este trabalho foi desenvolvido são concordantes com os valores de referência fornecidos pelo PNI, indicando que a exatidão média do método foi da ordem de 4%, variando de 1 a 10%. A análise das diferentes alíquotas pertencentes a cada uma das amostras permitiu verificar também que o método fornece resultados com alta reprodutibilidade, pois a precisão relativa variou entre 1 a 6%.

Por fim, com relação às amostras de água subterrânea analisadas, os dados obtidos mostraram ainda que o procedimento experimental foi satisfatório para a extração de urânio, pois os rendimentos químicos variam de 65 a 90% (média de 80%). Os rendimentos obtidos são concordantes com a faixa de variação observada na literatura (Osmond & Cowart, 1992) na análise de água (41-65%), sendo que este intervalo de variação pode ter sido causado por alterações na composição química da água.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Departamento de Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho, e, principalmente à FAPESP processo 04/13222-2 e 03/11793-0 pelo apoio financeiro disponibilizado. Ao técnico do laboratório, Roberto Keiji, por todo auxílio durante a parte experimental desse trabalho, ao Sr. Benedito Lelis pelas adaptações realizadas no mapa geológico, e à Dr<sup>a</sup>. Joselene de Oliveira pelas oportunas sugestões apresentadas.

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. ABDUL - HADI, A., ALHASSANIEH, O., GHAFAR, M. Disequilibrium of uranium isotopes in some Syrian groundwater. *Appl. Radiat. Isot.* 55, 109–113. 2001.
2. ANDERSON, R. F. & FLEER, A. P. Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. *Analytical Chemistry*, 54: 1142-1147. 1982.
3. AQUILINA, L.; LADOCHE, B.; DÖRFLIGER, N. Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and spring-waters. *Applied Geochemistry*, 20(12), p. 2189-2206. 2005.
4. BARBIERI, M.; BOSCHETTI, T.; PETITTA, M. & TALLINI, M. Stable isotope ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Applied Geochemistry*, 20(11). p. 2063-2081. 2005.
5. BERTOLO, R.A. ; HIRATA, R C A ; FERNANDES, A.J. . Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, p. 515-529, 2007.
6. CALSTEREN, P., THOMAS, L. Uranium-series dating applications in natural environmental science. *Earth-Sci. Rev.* 75, 155–175. 2006.
7. CORDANI, U. G. ; BITTENCOURT, I. Determinação de idades Potássio-Argônio em rochas do Grupo Açungui. *Anais XXI Cong. Bras. Geol.*, p. 218-233. 1967.
8. COSTA FILHO, W. D. *Estudo Hidroquímico nos Aquíferos da Planície do Recife. Pernambuco.* 1997. 227p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco.
9. CUSTÓDIO, E., LLAMAS, M.R. Hidrologia subterrânea. Barcelona: *Ediciones Omega S.A.*, 1976, vol 2, 1157p. 1983.
10. EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association, Washington, DC*, 2540p. 1995.
11. FROST, C.D.; PEARSON, B.N.; OGLE, K.M.; HEFFERN, E.L.; LYMAN, R.M. Sr isotope tracing of aquifer

- interactions in an area of accelerating coal-bed methane production, Powder River Basin, Wyoming. *Geology*, 30(10), p. 923-926. 2002.
12. FROST, C.D.; TONER, R.N. Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing. *Ground-Water*, 42(3), p. 418-432. 2004.
13. GALEMBECK, T.M.B. 1997. *O Complexo Múltiplo, Centrado e Plurisserial Itu (SP)*. Rio Claro, 1997. 374p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
14. GALEMBECK, T.M.B.; WERNICK, E.; ARTUR, A.C. Estruturação, Faciologia e Petrografia da Intrusão Cabreúva, Complexo Rapakivi Itu-SP. In: *2º Simpósio de Geologia do Sudeste*, 1991, São Paulo. Atas. São Paulo e Rio de Janeiro : Sociedade Brasileira de Geologia, v. 1. p. 113-120. 1991.
15. GAYSCONE, M. "Geochemistry of the actinides and their daughters", In: Ivanovich, M. & Harmon, R. S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p. (1992).
16. HASUI, Y.; PENALVA, F.; HENNIES, W. T. Geologia do Grupo São Roque. In: *23 Congresso Brasileiro de Geologia*, 1969, Salvador. Anais. Salvador: SBG, p. 101-134. 1969.
17. HIRATA, R. Medidas de prevenção ante problemas de contaminación en aguas subterráneas. In: *Congreso Bolivariano e Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental*, 1991, La Paz. p. 0-0. 1991.
18. IVANOVICH, M. & MURRAY, A. "Spectroscopic methods", In: Ivanovich, M & Harmon, R. S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p. (1992).
19. JULIANI, C.; BELJAVSKIS, P. Revisão da litoestratigrafia da faixa São Roque/Serra do Itaberaba (SP). *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v. 16, n. 1/2, p. 33-58. 1995.
20. KRESSIN, I.K. Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution alpha spectrometry. *Anal. Chem.* 49 (6), p. 842-846. 1977.
21. KRONFELD, J., GRADSTAIN, E., MULLER, H. W., RADIN, J., YANIV, A. AND ZACH, R. Excess  $^{234}\text{U}$ : Aging effect in confined waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 27, p. 342-345. 1975.
22. LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, p. 547-69. 1978.
23. LEDERER, C.M.; HOLLANDER, P.M.; PERLMAN, I. *Table of the isotopes*, 6\* ed. New York, John Wiley and Sons, 1967.
24. NEVES, M. A. *Análise integrada paliçada à exploração de água subterrânea na bacia do rio Jundiá (SP)*. Rio Claro, 2005. 134p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
25. NEVES, M. A.; MORALES, N.; SAAD, A. R. Facies analysis of Tertiary alluvial fan deposits in the Jundiá Region, Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 19, p. 509-520. 2005.
26. OJIAMBO, S.B; LYONS, W.B; WELCH, K.A; POREDA; R.J; JOHANNESSON, K.H. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater-lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Applied Geochemistry*, 18, p. 1789-1805. 2003.
27. OSMOND, J. K.; COWARD, J. B. "Ground Water", In: Ivanovich, M. & Harmon, R. S. *Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. 2º Ed., Oxford, Claredon Press, 910p. (1992).
28. PASCHOLATI, E. M. *Caracterização Geofísica da Suíte Intrusiva de Itu*. São Paulo, 1990. 135p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
29. REYES, E. *Comportamento dos radioisótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em águas subterráneas extraídas de corpos graníticos fraturados da Suíte Intrusiva de Itu (SP)*. São Paulo, 2009. 205p. Tese (Doutorado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.
30. REYES, E. *Determinação dos radioisótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em águas subterráneas de poços perfurados nos granitóides de Morungaba em Valinhos (SP)*. São Paulo, 2004. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.
31. REYES, E.; MARQUES, L. S. Uranium series disequilibria in ground waters from a fractured bedrock aquifer (Morungaba Granitoids—Southern Brazil): Implications to the hydrochemical behavior of dissolved U and Ra. *Applied Radiation and Isotopes*. 66, p. 1531-1542. 2008.
32. RIOTTE, J., CHABAUX, F., BENEDETTI, M., DIA, A., GÉRARD, M., BOULÈGUE, J., ETAMÉ, J. Uranium colloidal transport and origin of the  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chem. Geol.* 202, p. 365-381. 2003.
33. SANTOS, R. N. dos; MARQUES, L. S., RIBEIRO, F. B. "Determination of uranium concentrations and activity ratios in silicates by alpha spectrometry: application to the volcanic rocks from the Trindade and Martin Vaz Islands (Brazil)", *Applied Radiation and Isotopes*, 56(5), pp.741-750. (2002).
34. SANTOS, R. N.; MARQUES, L. S.; RIBEIRO, F. B. Estudo do equilíbrio radioativo das séries do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  em rochas vulcânicas das ilhas da Trindade e de Martin Vaz. *Geochimica brasiliensis*, 14 (1): 135-153. 2002.
35. SMITHSON, G. Sampling and selection of analytical methods for radium. In: IAEA (International Atomic Energy Agency), (Ed.), *The environmental behaviour of Radium*. IAEA - *Technical reports series* - 310, Vienna, p. 257-271. 1990.
36. SOUZA, F. *Determinação das concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  em águas subterráneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP)*. São Paulo, 2006. 84p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.
37. TASSINARI, C.C.G.; CAMPOS NETO, H.C. Precambrian Continental Crustal Evolution Of Southeastern Sao Paulo State, Brazil - Based On Isotopic Evidences. *Geochimica brasiliensis*, v. 2, n. 2, p. 175-183. 1988.
38. VAITSMAN, D. S.; VAITSMAN, M. S. Água Mineral. Rio de Janeiro: *Intersciência*, 2005.
39. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MAZZILLI, B.P.; SAIKI, M. A comparative study of some nuclear methods for  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 113, p. 357-370. 1987.

Manuscrito recebido em: 01 de Agosto de 2012  
Revisado e Aceito em: 29 de Abril de 2013