UTILIZAÇÃO DE MODELO ISOTÓPICO DE URÂNIO NO ESTUDO DE AQUÍFEROS DO MORRO DO FERRO, POÇOS DE CALDAS (MG)

DANIEL M. BONOTTO*

ABSTRACT THE USE OF THE URANIUM ISOTOPIC MODEL ON THE STUDY OF AQUIFERS AT MORRO DO FERRO, POÇOS DE CALDAS (MG). Uranium isotopic analyses were performed in groundwaters from several boreholes drilled at the thorium and rare earth deposit located at Morro do Ferro, near the centre of the Poços de Caldas Plateau, Minas Gerais State, Brazil. The samples were collected during dry and wet periods, proceeding from aquifers developed in the weathered mantle due to in situ intense alteration, with the weathered zone establishing an argillaceous laterite greater than 100 m thick. The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio and U content measured for each sample by alpha spectrometry were used to evaluate the applicability in the area of the model developed to deduce proportions of groundwaters in a mixture. The influence of the rainfall on the utilization of the uranium isotopic model was considered, and also it was possible to suggest which boreholes would be able to supply samples representing different systems of circulation of groundwaters.

Keywords: Isotopes, uranium, groundwaters, Morro do Ferro.

RESUMO Efetuaram-se análises isotópicas de urânio em águas subterrâneas provenientes de diversos furos de sondagem perfurados no depósito de tório e terras raras situado, no Morro do Ferro, próximo ao centro do Planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil. Coletaram-se as amostras em períodos de seca e de chuvas, sendo que as mesmas procederam de aquíferos desenvolvidos no manto de intemperismo caracterizado por intensa alteração *in situ*, com a zona alterada constituindo um laterito argiloso de espessura maior que 100 m. Empregaram-se a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o teor de urânio dissolvido mensurados, para cada amostra, por espectrometria alfa na avaliação da aplicabilidade, na área do modelo desenvolvido para a dedução de proporções de águas subterrâneas numa mistura. A influência pluviométrica, na utilização do modelo isotópico de urânio, foi considerada, assim como foi possível indicar os furos de sondagem que estariam fornecendo amostras representativas de distintos sistemas de circulação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Isótopos, urânio, águas subterrâneas, Morro do Ferro.

INTRODUÇÃO A estimativa de proporções de águas subterrâneas de diferentes procedências que contribuem numa mistura constitui etapa importante na avaliação dos recursos hídricos subterrâneos, uma vez que pode fornecer valiosa contribuição para o conhecimento hidrogeológico de uma área. É nesse contexto que tem sido incentivadas as iniciativas visando a preservação, proteção e controle da poluição desses recursos, sobretudo nos últimos anos, quando aumentou consideravelmente a conscientização para a sua importância.

A utilização de técnicas isotópicas constitui ferramenta que possibilita obter informações dessa natureza, destacando-se que o U^{234} e o U^{238} têm possibilitado a quantificação do parâmetro supramencionado. O U^{238} é o principal isótopo natural de urânio (99,27% de abundância), sendo o progenitor da cadeia natural de radioelementos $4n+2$. O isótopo U^{234} é radiogênico, sendo gerado a partir do U^{238} , após um decaimento alfa e duas emissões beta sucessivas, conforme a sequência:

Os isótopos U^{234} e U^{238} estão em equilíbrio radioativo secular nos minerais e rochas mais antigas que 1 milhão de anos e que se comportaram como sistemas fechados, sendo unitária a razão de atividade $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ nessas circunstâncias. Porém, em virtude dos processos de interação rocha/água, frequentemente são geradas razões de atividade

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maiores que a unidade para o urânio dissolvido (Cherdynstev 1969, Osmond & Co wart 1976). Vários mecanismos têm sido sugeridos para a interpretação dessas razões de atividade enriquecidas, como: enfraquecimento da ligação de ^{234}U , nos retículos cristalinos dos minerais, e oxidação preferencial, passando o ^{234}U do estado tetra para hexavalente, no qual se solubiliza prontamente na solução (Chalov 1959); deslocamento do ^{234}U no retículo cristalino do mineral por ocasião do decaimento alfa do ^{238}U , tendo em vista uma ação de recuo similar à do processo Szilard-Chalmers (Dooley *et al* 1966); decaimento posterior do átomo de ^{234}Th recuado através da interface sólido-líquido, em virtude do decaimento alfa do ^{238}U (Kigoshi 1971); remoção química dos núcleos de ^{234}U que penetraram os grãos vizinhos dos minerais, pela passagem de soluções naturais intergranulares (Fleischer 1980).

Os primeiros trabalhos utilizando a razão isotópica $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ apresentaram enfoque geocronológico e, a partir de Osmond *et al.* (1968), investigações passaram a ser sistematicamente conduzidas empregando os dados dessas razões em interpretações hidrológicas. No Brasil, o primeiro esforço realizado nesse sentido foi o de Gomes & Cabral (1981), que empregaram modelo isotópico de urânio para estudar direções de fluxo subterrâneo no aquífero cárstico Bambuí, Estado da Bahia. Este trabalho tem por objetivo mostrar como pode ser utilizado outro modelo isotópico de urânio em hidrogeologia, nesse caso visando efetuar a estimativa de proporções de mistura de águas subterrâneas.

* Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Caixa Postal 178, CEP 13500-900, Rio Claro, SP, Brasil, Fax (0195) 24 9644

MODELO ISOTÓPICO DE URÂNIO Osmond *et al* (1968, 1974) consideraram as águas naturais como um sistema de diluição isotópica no qual as variações da razão U^{234}/U^{238} 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 ppb) e razão U^{234}/U^{238} , poderiam ser escritas as seguintes relações:

$$V_1 + V_2 = V_T \quad (1)$$

$$M_1 + M_2 = M_T \quad (2)$$

$$V_1 = M_1 S_1 \quad (3)$$

$$M_1 A_1 + M_2 A_2 = M_T A_T \quad (4)$$

$$M_1 S_1 + M_2 S_2 = M_T S_T \quad (5)$$

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 $^{234}U/^{238}U$.

O rearranjo dessas expressões possibilita calcular os vo-

$$V_1/V_T = S_1/S_T (A_2 - A_T/A_2 - A_1) \quad (6)$$

lumes relativos das duas águas na mistura, ou seja:

A água resultante T possui valores de razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ e inverso de concentração de urânio pertencentes à reta que une os dados relativos às águas 1 e 2, conforme ilustra a figura 1. Quando se tem águas de diferentes procedências, caracterizadas por distintos valores de concentração de U e razão isotópica $^{234}U/^{238}U$, 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 está ilustrado na figura 1. Se um sistema desse tipo é reconhecido, então, existe uma solução única para os volumes relativos das águas na mistura, por exemplo, a proporção volumétrica entre a água 1 e a resultante da mistura é equacionada pela expressão:

$$\frac{V_1}{V_T} = \frac{S_1}{S_T} \cdot \frac{[S_T - S_3] \left(\frac{A_3 - A_2}{S_3 - S_2} \right) - (A_T - A_3)}{[(S_1 - S_3) \left(\frac{A_3 - A_2}{S_3 - S_2} \right) - (A_1 - A_3)]} \quad (7)$$

ÁREA DE APLICAÇÃO No desenvolvimento dessa pesquisa, selecionou-se o Morro do Ferro como área de estudo, para o qual dispõe-se de uma base de dados confiável para a utilização do modelo isotópico de urânio. A área situa-se próximo ao centro do Planalto de Poços de Caldas (Fig. 2), o qual possui formato quase circular, 35 km de diâmetro, área de 800 km², altitude entre 1.300 e 1.600 m e topografia caracterizada por vales, morros e colinas suaves. O relevo é mais elevado e acidentado no quadrante SE, onde o Morro do Ferro constitui um de seus pontos culminantes, apresentando formato elíptico, com diâmetro máximo de cerca de 1 km, elevando-se desde 1.400 m até 1.541 m de altitude.

O Maciço de Poços de Caldas compreende uma estrutura anelar de idade mesozóica, composta de rochas vulcânicas alcalinas e plutônicas, principalmente fonólitos e nefelina sienitos. De acordo com Ellert (1959), a história evolucionária do maciço teve início com um grande vulcanismo envolvendo ankaratritos, lavas fonolíticas e vulcanoclásticos, prosseguindo com subsidência da caldeira e intrusões de nefelina sienitos formando diques anelares menores

Figura 1 - Diagrama da razão de atividade $^{234}U/^{238}U$ em função do inverso da concentração de urânio, mostrando como proporções de mistura podem ser deduzidas (Osmond *et al.* 1974)

Figure 1 - Diagram of $^{234}U/^{238}U$ activity ratio vs. reciprocal of uranium concentration, showing how mixing proportions can be deduced (Osmond *et al.* 1974)

e estruturas circulares e, finalmente, a intrusão de nefelina sienitos portadores de eudialita. Esse modelo tem sido parcialmente confirmado pelo trabalho geocronológico de Bushee (1971) e pelas interpretações estruturais de Paradella & Almeida Filho (1976).

Acentuada anomalia radiométrica, na área do Morro do Ferro, foi identificada em 1953 no levantamento aerocinométrico promovido pelo DNPM, devendo-se principalmente ao tório e secundariamente ao urânio e terras raras (Tolbert 1955). A jazida do Morro do Ferro e a maioria das mineralizações do maciço parecem estar condicionadas à estrutura circular da região centro-leste do planalto, com 12 km de diâmetro, e às duas menores existentes em seu interior (Paradella & Almeida Filho 1976).

O depósito de tório e terras raras ocorre na presença de diques de magnetita intercalados em camadas de argila. A magnetita ocorre num *stockwork* com tendência a nordeste, na parte superior da região do corpo mineralizado.

Desde sua descoberta, a área despertou interesse na comunidade geocientífica, a qual realizou inúmeras pesquisas que possibilitaram acumular uma boa base de dados. Vários furos de sondagem foram perfurados no local para a sua caracterização hidrogeológica, tendo por objetivo apoiar as investigações sobre a migração de Th como análogo natural de Pu e manejo de rejeitos radioativos (Lei 1984, Chapman *et al.* 1991). O intenso intemperismo da rocha matriz, sob condições semi-tropicais, atingiu profundidades maiores que 100 m, fazendo com que rocha não-alterada nunca fosse recuperada de qualquer testemunho de sondagem. O material intemperizado no corpo mineralizado difere da zona intempérica desenvolvida sobre as rochas matrizes fonolíticas alteradas hidrotermalmente ("rochas potássicas") e situada nas adjacências. Baseando-se em evidências mineralógicas, geoquímicas e de balanço de massa, Waber (1991) sugeriu que a rocha matriz original foi do tipo carbonatítico.

ASPECTOS CLIMÁTICOS E HIDROGEOLÓGICOS

A meteorologia da área localizada, nas vizinhanças do Morro do Ferro, é caracterizada pela ocorrência de períodos de seca e de alto índice pluviométrico. A estação de chuvas intensas inicia-se em outubro e encerra-se em março, ocor-

Figura 2 - Mapa geológico simplificado do Planalto de Poços de Caldas, adaptado de Schorscher & Shea (1991)
Figure 2 - A simplified geological map of the Poços de Caldas caldera adapted from Schorscher & Shea (1991)

rendo a pluviometria máxima nos meses de dezembro e janeiro, cada um acumulando cerca de 30 cm de chuva; durante a estiagem, a pluviometria atinge valores de até 3 cm, num mês.

Numa campanha de sondagens rotativas, executada em 1981, foram realizados nove furos, três na área de mineralização de tório e terras raras (SR-5, SR-7 e SR-8), dois bem longe desse local, representando área não-mineralizada (SR-1 e SR-3) e quatro nas vizinhanças da área mineralizada (SR-2, SR-4, SR-6 e SR-9). A perfuração de SR-8 teve início em 14/09/81 e a sondagem apresentou apenas duas semanas de medidas do nível d'água, permanecendo seca desde então. A instalação de SR-7 ocorreu em novembro de 1981 e a sondagem manteve-se seca desde aquela época.

Os medidores de nível d'água instalados na campanha permitiram caracterizar o comportamento do lençol freático e traçar o mapa piezométrico simplificado ilustrado na figura 3, destinado à amostragem da porção superior da zona saturada. No topo do Morro do Ferro, ocorrem as maiores cargas hidráulicas, posicionando-se o nível d'água no mínimo a 80m abaixo da superfície; junto aos vales dos córregos que drenam a área, verificam-se as menores cargas hidráulicas, situando-se a nível d'água próximo à superfície ou ocorrendo sua descarga como fontes discretas. Dentre outras feições, o mapa evidencia que o divisor de águas subterrâ-

neas com direção NW-SE não coincide com o de superfície e que o fluxo subterrâneo é radial a partir do cume em direção aos córregos que drenam a área, sobretudo, na face sul do Morro do Ferro. Esse padrão foi confirmado pelo mapa esquemático apresentado por Holmes *et al* (1991), no qual constam, além das linhas de fluxo subterrâneo ilustradas na figura 3, mais duas, traçadas a partir dos dados altimétricos, dos níveis d'água em SR-1 e SR-3 e das fontes El, F.2, F.3, F.3A, F.4 e F.5.

A relação entre o nível d'água e a topografia pode ser visualizada na figura 4, construída baseando-se nas seções AB e A'B' representadas na figura 3. Conforme se nota, em linhas gerais, a superfície piezométrica acompanha a topografia, limitando-se a pequena extensão a deformação do nível d'água pela presença dos diques de magnetita na área. A diferença entre os níveis d'água, nas estações de seca e de chuvas, é de ordem de 20 m sob a porção central do Morro do Ferro (Holmes *et al.* 1991), a qual corresponde ao volume de água armazenado, responsável pela recarga do meio aquífero e gradativamente liberado para os córregos como fluxo de base. A alimentação do aquífero ocorre quando as águas pluviais precipitadas sobre a área percolam a zona não-saturada até atingirem o nível d'água.

Na tabela 1, consta resumo dos parâmetros de interesse hidrogeológico, obtidos por IPT (1982), para os furos de sondagem referidos. A maior condutividade hidráulica de SR-5 foi atribuída aos diques de magnetita interceptados e a de SR-6 aos caminhos preferenciais de circulação das águas subterrâneas como fraturas e fissuras. Durante o período chuvoso de outubro de 1981 a janeiro de 1982, efetuaram-se medidas da precipitação e profundidade do nível d'água nos furos de sondagem SR-1 a SR-9. As hidrógrafas de SR-2, SR-5 e SR-6 indicaram respostas rápidas às chuvas, com bruscas ascensões e quedas do nível d'água, as quais foram atribuídas à pequena profundidade do nível d'água em SR-2 e maior condutividade hidráulica em SR-5 e SR-6.

METODOLOGIA Para a aplicação do modelo isotópico de urânio, foram selecionados, para amostragem, os furos de sondagem referidos no item anterior, tendo sido as campanhas de coleta realizadas em períodos de chuva e de seca.

A análise das amostras de águas subterrâneas envolveu a coleta de grande volume de material (cerca de 20 litros). Acidificou-se cada amostra com HCl para diminuir o pH e evitar a precipitação de ferro no recipiente. Após filtragem, introduziu-se quantidade conhecida do traçador U^{232} , em equilíbrio radioativo com Th^{228} , sendo a amostra vigorosamente agitada para difusão completa dos isótopos adicionados.

O procedimento de extração prosseguiu com a co-precipitação de U com $Fe(OH)_3$ por adição de $FeCl_3$ à amostra, e elevação do pH até 7-8, pela adição de solução concentrada de NH_4OH . Então, recuperou-se o precipitado, dissolveu-se em HCl 8M e extraiu-se o Fe^{3+} em igual volume de éter isopropílico. O Th co-precipitou-se juntamente com o U e, para a sua separação, passou-se a solução por resina de troca iônica pré-condicionada em HCl 8M. Os isótopos de U foram retidos na resina e os de tório passaram através dela. O urânio foi eluído por HCl 0,1 M, extraído com Tenoil Tri-Fluoracetone (TTA), diluído em benzeno e depositado em disco de aço inoxidável.

Os isótopos U^{238} e U^{234} são emissores de partículas α , as quais são facilmente absorvidas pela matéria e, por isso, existe a necessidade de preparação de fontes extremamente finas. Além disso, as energias de alguns descendentes das séries do urânio e do tório são próximas e, se não ocorrer a separação do U e Th, o pico do Th^{230} interfere no do U^{234} . Por essas razões, tornou-se necessária a realização do tratamento químico das amostras, o qual envolveu várias

Figura 3 — Mapapiezométrico do Morro do Ferro (IPT 1982)
Figure 3 - Piezometric map of Morro do Ferro (IPT 1982)

etapas desde a separação dos elementos interferentes até a preparação de fontes contendo o material extraído.

Para a obtenção das atividades de interesse, submeteram-se os discos preparados à técnica de espectrometria alfa com detector semicondutor de barreira de superfície de Si (Au) da ORTEC, com 450 mm² de área ativa e 0,3 mm de profundidade de depleção. Registraram-se os espectros em analisador multicanal Norland IT-5300, com 1.024 canais, tendo sido efetuada calibração prévia do sistema espectrométrico utilizado. O nível crítico de decisão Lc (Cume 1968) - para a aceitação de uma medida positiva - foi de 0,00082 cpm, 0,00154 cpm e 0,00225 cpm, respectivamente, nas regiões de energia do ²³⁸U, ²³⁴U e ²³²U. Os dados de concentração de urânio foram obtidos pela técnica de diluição isotópica a partir das taxas de contagem nos picos do ²³⁸U e ²³²U; as razões isotópicas ²³⁴U/²³⁸U foram calculadas com base nas taxas de contagem nos picos do ²³⁴U e ²³⁸U. Na tabela 2, constam os resultados obtidos nas medidas efetuadas para todas as amostras coletadas, não se expressando os erros estatísticos associados a cada parâmetro para

fins de manutenção de clareza na apresentação dos dados (a incerteza analítica empregando um desvio padrão de I_0 é variável, porém, na média, corresponde a 10%).

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES Para avaliação dos modelos isotópicos de urânio, deve-se levar em conta inicialmente o fato de que o teor de U dissolvido sofre influência das precipitações na área estudada. Isto ficou bem caracterizado por Bonotto (1989), ao estudar sistematicamente a variação do teor desse elemento no furo de sondagem SR-5, baseado na pluviometria, no período de junho de 1985 a janeiro de 1986. Além disso, esse autor observou que a elevação no teor de U dissolvido também verificou-se para as águas subterrâneas dos demais furos de sondagem logo no início da estação chuvosa de 1983.

Sobre as razões isotópicas ²³⁴U/²³⁸U, tanto na época de seca quanto de chuva, observa-se que a maioria dos dados expressos na tabela 2 evidencia a ocorrência de enriquecimento de ²³⁴U na fase líquida. O fluxo de água subterrânea

Tabela 1 - Resumo dos parâmetros determinados por IPT (1982), para os furos de sondagem perfurados no Morro do Ferro
Table 1 — Summary of the parameters determined by IPT (1982) for the boreholes drilled at Morro do Ferro

Furo de sondagem	Profundidade do nível d' água (m) ¹	Condutividade Hidráulica ² (x10 ⁻⁵ cms ⁻¹)	Espessura total de argilas (m)	Gradiente topográfico (%)
SR-1	19,16	3,0	24,20	0,25
SR-2	7,97	2,8	9,96	0,22
SR-3	13,56	2,3	21,00	0,15
SR-4	31,59	3,2	34,80	0,57
SR-5	12,05	8,1	15,90	0,22
SR-6	16,44	8,7	19,17	0,28
SR-9	29,22	4,9	31,00	0,25

¹ Medida após encerramento da perfuração

² Determinada por testes de infiltração

Tabela 2 — Teor de urânio e razão de atividade ²³⁴U/²³⁸U em águas subterrâneas do Morro do Ferro
Table 2 - U content and ²³⁴U/²³⁸U activity ratio in groundwaters from Morro do Ferro

Furo de sondagem	Data de amostragem	Massa de amostra (Kg)	Razão de atividade ²³⁴ U/ ²³⁸ U*	U* (µg kg ⁻¹)	U ⁻¹ (µg ⁻¹ kg)
SR-1	04/05/83	18,10	1,19	0,03	28,7
SR-1	27/09/83	17,60	1,09	0,32	3,2
SR-2	04/05/83	19,10	1,06	0,03	34,2
SR-2	28/09/83	19,40	1,15	0,67	1,5
SR-3	04/05/83	19,90	1,70	0,03	29,4
SR-3	27/09/83	19,40	1,01	0,72	1,4
SR-4	04/05/83	18,70	0,94	0,03	31,2
SR-4	27/09/83	17,60	1,08	0,16	6,2
SR-5	28/09/83	17,60	1,00	0,51	1,9
SR-5	29/07/85	20,70	1,20	0,03	31,0
SR-6	04/05/83	18,80	1,27	0,01	66,2
SR-6	28/09/83	17,60	1,27	0,23	4,2
SR-9	04/05/83	17,70	0,97	0,09	10,8
SR-9	27/09/83	17,60	1,20	0,30	3,4

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

Figura 4 - Seções do Morro do Ferro mostrando a localização dos furos de sondagem (IPT 1982)

Figure 4 - Profiles across Morro do Ferro showing the location of the boreholes (IPT 1982)

ocorre radialmente a partir do cume do Morro do Ferro numa velocidade de 1 a 10 cm/dia (IPT 1982), sendo de cerca de 400 m o comprimento máximo de sua trajetória até a descarga (Eisenbud *et al* 1979). Com base nesses dados, é possível estimar um tempo de residência de 11 a 110 anos para essa trajetória e um valor de 0,4 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para a taxa de lixiviação. Andrews & Kay (1983) incorporaram num modelo os efeitos do recuo alfa do ^{234}Th para a fase líquida e da lixiviação diferencial de ^{238}U e ^{234}U , de acordo com o qual os estimados tempos de residência e taxa de lixiviação podem produzir razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maiores que a unidade na fase líquida, apenas como consequência da lixiviação preferencial de ^{234}U . Em virtude da geração dessas razões para o urânio dissolvido nas águas estudadas, seria de se esperar a caracterização de razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ menores que a unidade nos estratos dos aquíferos, o que pode ser constatado no estudo de várias amostras de testemunhos do furo de sondagem 5 (Bonotto 1994).

Assim sendo, tais considerações deveriam ser levadas em conta ao se inserir os resultados obtidos para o urânio extraído das amostras de água, num diagrama com a ordenada representando a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e a abcissa o inverso da concentração de urânio. Para tanto, elaboraram-se os dois gráficos ilustrados nas figuras 5a e 5b, constando, no primeiro, os dados obtidos para as amostras coletadas na época de menor índice pluviométrico e, no segundo, os valores medidos para as amostras coletadas no período de maior pluviometria. A simples inspeção visual dos dois diagramas denota a obtenção de distintas distribuições dos resultados obtidos, confirmando as suposições apresentadas e sugerindo que dentre as campanhas de coleta processadas, aquela realizada em época de maior pluviometria forneceu amostras mais sujeitas à presença de componentes isotópicos composicionais, devido a dissolução do urânio nos estratos dos aquíferos por ocasião da infiltração das águas meteóricas. Em virtude disso, os dados representados na

figura 5b são considerados inadequados para avaliação do emprego do modelo isotópico de urânio na situação estudada, o mesmo não ocorrendo com aqueles inseridos na figura 5a, que apresentam algum significado para a interpretação propiciada pelo modelo.

Figura 5 - Razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função do inversa da concentração de urânio para as águas subterrâneas do Morro do Ferro em períodos (a) de estiagem e (b) de chuvas
Figure 5 - $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio against reciprocal of uranium concentration for groundwaters from Morro do Ferro during (a) dry season and (b) wet season

Dessa forma» quando são considerados os erros estatísticos relacionados com os parâmetros investigados, representados na figura 5a, é possível observar que as águas subterrâneas dos furos de sondagem 1, 2, 4 e 5 possuem concentrações de urânio e razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ similares, sugerindo a possibilidade de se tratar do mesmo sistema aquífero, o que encontra suporte no mapa piezométrico simplificado, traçado por IPT (1982), a partir dos dados disponíveis (Fig. 3).

Uma possibilidade adicional, sugerida pelo modelo isotópico de urânio, é a de existência de mais três sistemas aquíferos distintos, interceptados pelos furos de sondagem SR-3, SR-6 e SR-9, o que também encontra algum suporte no referido mapa piezométrico.

Convém ressaltar que o modelo abre ainda outra perspectiva interessante, referente à estimativa de proporções relativas de distintos sistemas de circulação de águas subterrâneas numa mistura. Para isto, é necessário utilizar valores médios para a concentração de urânio e razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, representativos dos dados obtidos para as amostras dos furos de sondagem SR-1, SR-2, SR-4 e SR-5. Esses valores correspondem a $1,10 \pm 0,23$ - para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ - e $31,2 \pm 4,2 \mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$ - para o inverso da concentração de urânio; os valores foram determinados pela média aritmética simples envolvendo esses parâmetros para as amostras coletadas na época de menor pluviometria, sendo as incertezas avaliadas pela teoria de propagação de erros (Young 1962).

Assim, conforme pode-se notar na figura 5a, uma água subterrânea com esta composição média pode ser considerada como mistura das águas coletadas em SR-6 e SR-9. A estimativa das proporções relativas dos membros na mistura (Eq. 6) indica que a água - representando as amostras de SR-1, SR-2, SR-4 e SR-5 - estaria recebendo contribuição de 22% do sistema de circulação de águas subterrâneas atingido por SR-9, e de 78% do sistema interceptado por SR-6. A reta ajustada aos dados experimentais que permitiu a realização desses cálculos possui bom coeficiente de correlação linear ($r^2 = 0,99$).

Uma questão que poderia ser apresentada refere-se ao fato de o período de amostragem de SR-5 na estação seca (1985) não ser o mesmo que o das outras amostras (1983), o qual poderia comprometer a utilização dos dados obtidos para essa amostra nas estimativas efetuadas.

Sob esse aspecto, ressalta-se que foi muito baixo o rendimento químico de extração de U da amostra de SR-5 coletada em 04/05/83, o que impossibilitou a sua quantificação; porém, em 1985, estudo sistemático foi conduzido nesse furo de sondagem, permitindo avaliar adequadamente o comportamento desse elemento nas estações de seca e de chuva. Os valores de concentração de urânio e razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ representados na tabela 2 para a amostra de SR-5 coletada em 29/07/85, inserem-se perfeitamente no caso daqueles mensurados para amostras coletadas na época de menor precipitação na área, devendo-se a isso o seu emprego no cômputo das médias envolvendo também as amostras de SR-1, SR-2 e SR-4. Convém frisar, ainda, que, se as médias fossem estimadas excetuando-se os dados referidos para SR-5, então, valores correspondentes a $1,06$ e $31,4 \mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$ seriam gerados, respectivamente, para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e inverso da concentração de urânio, os quais são praticamente os mesmos que aqueles obtidos com a inclusão de SR-5 no cálculo da média.

A principal incerteza sobre a aplicabilidade do modelo reside na indisponibilidade de outras sondagens próximas a SR-6 e SR-9, as quais poderiam melhorar a configuração do mapa piezométrico, de forma que pudesse ser evidenciada mais claramente a possibilidade de mistura dos sistemas de circulação de águas subterrâneas. Em que pese esse fato, o trabalho permitiu demonstrar o potencial de uso dos isótopos de urânio como ferramenta adicional em investigações de caráter hidrogeológico, possibilitando constatar que influências pluviométricas devem ser levadas em conta por ocasião do emprego do método, definir águas subterrâneas relacionadas com o mesmo sistema de circulação subsuperficial e calcular as proporções relativas de águas subterrâneas de diferentes procedências numa mistura.

Agradecimentos Ao Prof. Dr. Kenkichi Fujimori (*in memoriam*), pelo apoio dado à realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Aldo C. Rebouças, pelas críticas e sugestões apresentadas ao mapa piezométrico da área. As Dras. Lycia M. M. Nordemann e Maria Szikszay, pelas críticas e sugestões apresentadas na revisão do texto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREWS, J.N. & KAY, R.L.F. 1983. The U contents and activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from some Triassic sandstones in England. *Isotope Geosc.*, 1:101-117.
- BONOTTO, D.M. 1989. The behavior of dissolved uranium in groundwaters of the Morro do Ferro thorium deposit, Brazil. *J. Hydrol.*, 107:155-168.
- BONOTTO, D.M. 1994. *Implications of Groundwater Weathered Profile Interactions to the Mobilization of Radionuclides*. Denver, U. S. Geol. Survey, p. 35. (Circular 1107).
- BUSHEE, J. 1971. *A Geochronological Study of the Alkaline Massif of Poços de Caldas, Brazil*. Berkeley. 145 p. (Ph.D. Thesis, University of California).
- CHALOV, P.I. 1959. Isotopic ratio of U-234/U-238 in some secondary minerals. *Geochem. Int.*, 2:203-210.
- CHAPMAN, N.A.; MCKINLEY, I.G.; SHEA, M.E.; SMELLIE, J.A.T. 1991. *The Poços de Caldas Project: Summary and Implications for Radioactive Waste Management*. Uppsala, SKB-Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 147 p. (Poços de Caldas Project Series, Rep. 15).
- CHERDYNTSEV, V.V. 1969. *Uranium-234*. Jerusalem, Israel Progr. Sci. Transl. 144 p.
- CURRIE, L.A. 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Anal. Chem.*, 40:586-593.
- DOOLEY, J.R.; GRANGER, H.C.; ROSHOLT, J.N. 1966. Uranium-234 fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico. *Econ. Geol.*, 61:1362-1382.
- EISENBUD, M.; COWAN, G.A.; DUGUID, J.O.; KRAUSKOPF, K. 1979. *Findings and Recommendations Concerning the Thorium Deposit of the Morro do Ferro*. New York, NY Univ. Medical Center. 21p.
- ELLERT, R. 1959. *Contribuição à Geologia do Maciço Alcalino de Poços de Caldas*. São Paulo, FFCLH/USP. 64 p. (Boi. 237).
- FLEISCHER, R.L. 1980. Isotopic disequilibrium of uranium: alpha - recoil damage and preferential solution effects. *Science*, 207:979-981.
- GOMES, F.V.M. & CABRAL, F.C.F. 1981. Uso dos isótopos naturais do urânio no estudo das águas subterrâneas do Aquífero Calcário Bambuí (BA). *Rev. Bras. Geoc.*, 11(3):179-184.
- HOLMES, D.C.; PITT, A.E.; NOY, D.J. 1991. *Geomorphological and Hydrogeological Features of the Poços de Caldas Caldera and the Osamu Utsumi Mine and Morro do Ferro Analogue Study Sites, Brazil*. Uppsala, SKB-Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 55 p. (Poços de Caldas Project, Series Rep. 5).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO 1982. *Estudos para a Caracterização do Comportamento de Lençol Freático na Área do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)*. São Paulo, DMGA-IPT. 16 p. (Relatório 16423).
- KIGOSHI, K. 1971. Alpha-recoil Thorium-234: dissolution into water and the Uranium-234/Uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, 173:47-48.
- LEI, W. 1984. *Thorium Mobilization in a Terrestrial Environment*. New York, 414 p. (Ph. D. Thesis, NY Univ. Medical Center).
- OSMOND, J.K.; RYDELL, H.S.; KAUFMAN, M.I. 1968. Uranium disequilibrium in ground-water: an isotope dilution approach in hydrologic investigations. *Science*, 162:997-999.

- OSMOND, J.K.; KAUFMAN, M.I.; COWART, J.B. 1974. Mixing volume calculations, sources and aging trends of Floridan aquifer water by uranium isotopic methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38:1083-1100.
- OSMOND, J.K. & COWART, J.B. 1976. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *At. Energy Rev.*, 14:621-679.
- PARADELLA, W.R. & ALMEIDA FILHO, R. 1976. Condicionamento das mineralizações radioativas no Planalto de Poços de Caldas, baseado em imagens MSS do Landsat. In: CONOR. BRAS. GEOL., 29. Ouro Preto, 1976. *Anais...* Ouro Preto, SBG, v. 3, p.181-190.
- SCHORSCHER, H.D. & SHEA, M.E. 1991. *The Regional Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Poços de Caldas Alkaline Caldera Complex, Minas Gerais, Brazil*. Uppsala, SKB-Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 36 p. (Poços de Caldas Project, Series Rep. 1).
- TOLBERT, G.E. 1955. *Preliminary Report on the Morro do Ferro Thorium Bearing Rare-Earths Deposit, Poços de Caldas Plateau, Brazil*. Rio de Janeiro, Conselho Nacional de Pesquisas. (Relatório Inédito).
- WABER, N. 1991. *Mineralogy, Petrology and Geochemistry of the Poços de Caldas Analogue Study Sites, Minas Gerais, Brazil*. Uppsala, SKB-Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. 110 p. (Poços de Caldas Project, Series Rep. 3).
- YOUNG, H.D. 1962. *Statistical Treatment of Experimental Data*. New York, McGraw-Hill. 172 p.

MANUSCRITO A813

Recebido em 20 de março de 1994

Revisão do autor em 25 de abril de 1995

Revisão aceita em 8 de maio de 1995