



XI
Congresso
Brasileiro de
Geoquímica

21-26
OUT 2007
Atibaia / SP

ANO INTERNACIONAL DO PLANETA TERRA

ISÓTOPOS DE ESTRÔNCIO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DE CORPOS GRANÍTICOS FRATURADOS DA SUÍTE INTRUSIVA DE ITU (SP): PRIMEIROS RESULTADOS

E. Reyes¹; L.S. Marques¹; M. Babinski²

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

2. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo
Rua do Lago, Rua do Lago, 562. CEP: 05508-080. São Paulo-SP.
babinski@usp.br

ABSTRACT

The first results of Sr isotope compositions of groundwaters extracted from 5 deep wells crosscutting fractured granitic rocks from Itu Intrusive Suite are presented. The analysis were carried out on 26 samples, collected monthly during 6 months, in which the concentrations of the main dissolved cations (Al, Ba, Ca, Sr, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni and Zn) were also determined. The data show that the groundwaters from each well have distinct geochemical and isotope characteristics, reflecting their flow in the different granitic host rocks of the suite. The important variations observed in groundwaters from a same well, during the sampling time, indicate the system is not closed. Mixing of groundwaters of different compositions is suggested, since most of the data plot as a straight line in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ diagram.

KEYWORDS: Groundwater, Sr isotopes, Itu Intrusive Suite, Fractured aquifers

INTRODUÇÃO

As razões isotópicas de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) possuem um grande potencial de aplicação ao estudo de águas superficiais e subterrâneas, fornecendo informações fundamentais sobre a proveniência de águas, como também sobre os processos de interação rocha-água (Faure, 1986; Land et al., 2000; Eikenberg, 2001; Ojiambo et al., 2003; Banner, 2004; Gosselin, et al., 2004; Faye et al., 2005; Han et al., 2006). Isto se deve ao fato de que o Sr presente em águas é derivado dos diferentes minerais presentes nas rochas por elas percoladas e lixiviadas, sendo que no processo de mobilização não há fracionamento isotópico. É importante também destacar que, mesmo que o Sr seja removido da água, em consequência de uma precipitação mineral ou por troca de cátions, a sua composição isotópica não será afetada, o que permite, portanto, identificar a fonte que originou os solutos presentes.

Uma vez que os isótopos de Sr podem fornecer um registro integrado de todos os processos de interação rocha-água, que ocorreram na recarga e durante a percolação da água nas rochas do aquífero, estas razões isotópicas estão sendo empregadas para a investigação de águas subterrâneas extraídas de corpos graníticos fraturados da Suíte Intrusiva de Itu (SP). Para uma melhor caracterização desses processos e da proveniência das águas investigadas, foram também determinadas as concentrações de alguns cátions e ânions dissolvidos.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS PROFUNDOS

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. Esta suíte encontra-se intrudida nas rochas metamórficas do Complexo Itapira, sendo que sua região oeste mostra-se parcialmente recoberta pelos sedimentos do Grupo Itararé da Bacia do Paraná (Pascholati, 1990; Galembeck, 1998). As rochas que compõem a suíte são predominantemente sienos monzogranitos de coloração rosada, ocorrendo também em menor abundância monzodioritos, granodioritos e quartzo-monzonitos de coloração acinzentada.

Os poços de onde foram coletadas as águas subterrâneas investigadas neste estudo foram perfurados em diferentes rochas desta suíte, todos utilizados no abastecimento residencial e cadastrados no Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (DAEE), sob os números 239 (Itu-IHND), 109 (Salto-SYVC), 117-1 (Indaiatuba-IBDN-1) e 117-2 (Indaiatuba-IBDN-2) e 005 (Itupeva-ITUP) da folha cartográfica 300. 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 52m de granito rosa; o de Itupeva possui 150m, atravessando granito em toda a sua extensão. O poço 117-1 de Indaiatuba possui 146m de profundidade, seccionando 11m de solo e 135m de granito rosa, enquanto o poço 117-2 possui 200m de profundidade, sendo que deste total 6m são de solo e 194m de granito rosa.

Com o objetivo de investigar a possível contribuição de águas meteóricas para a recarga do aquífero foram feitas amostragens mensais desses cinco poços, cobrindo pelo menos um ano de amostragem, isto é, englobando as quatro estações do ano. 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. Neste trabalho estão sendo apresentados os resultados das concentrações de cátions e ânions e das razões isotópicas de Sr das primeiras coletas de cada poço. Foram analisadas 26 amostras de águas subterrâneas, sendo 6 de Itu (24/10/05 a 29/03/06), 6 de Salto (14/09/05 a 06/03/06), 3 do poço 117-1 e 5 do poço 117-2 de Indaiatuba (14/09/05 a 08/02/06), e 6 de Itupeva (19/12/05 a 29/05/06).

AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS EMPREGADAS

Análises de isótopos de Sr requerem cuidados especiais para evitar processos de contaminação durante as etapas de amostragem e processamento químico. O procedimento analítico adotado foi o mesmo implantado no Centro de Pesquisas Geocronológicas do IGc-USP por Martins et al. (2006). Desta forma, realizou-se um minucioso procedimento de lavagem com detergente e água MilliQ das garrafas de coleta constituídas por polietileno de baixa densidade (PEBD), com capacidade de 500mL. Após a secagem, acrescentou-se água régia 25%, cerca de 100mL em cada frasco, e realizou-se o aquecimento sobre chapa a 40°C por 24 horas, e em seguida efetuou-se novamente a etapa de aquecimento na posição invertida (tampa do frasco para baixo). Em seguida as garrafas foram enxaguadas com água tri-distilada, por pelo menos três vezes, e acrescentaram-se cerca de 100mL de HCl 25% e novamente foram realizados os dois ciclos de aquecimento sobre a chapa. Finalizada esta parte da descontaminação, as garrafas foram novamente enxaguadas com água tri-distilada e preenchidas com HNO₃ (1%) permanecendo com este ácido até um dia antes da coleta, quando foram enxaguadas com água tri-distilada e secadas em temperatura ambiente em capela de fluxo laminar classe 100. No momento de coleta as garrafas foram enxaguadas três vezes com a água da própria amostragem, após 15 minutos de escoamento da água de cada poço, a fim de eliminar a possível água estagnada na tubulação.

No laboratório, as amostras foram submetidas a um processo de filtração. 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 das partículas coloidais. Ambas as etapas de filtração foram efetuadas a vácuo. 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) e armazenadas nas suas próprias garrafas de coletas, para posterior processamento químico e determinação da razão isotópica de Sr dissolvido. Concluído todo este procedimento de coleta e filtração das amostras, os frascos permaneceram em geladeira, sob temperatura de 4 a 10 °C, até o momento de análise para evitar possíveis reações químicas.

A preparação química da amostra envolveu a evaporação de cerca de 100mL da amostra coletada, em bquer de teflon Savillex®, pré-descontaminado, à baixa temperatura (cerca de 80°C). O resíduo restante foi dissolvido com 3mL de HF concentrado e 1mL de HNO₃ concentrado e esta solução foi aquecida a 100°C por 48 horas. Após este período de digestão, a amostra foi totalmente evaporada, e então, foram adicionados 5mL de HCl 6M, aquecendo-se esta nova solução por 24 horas a 100°C. Concluída esta outra fase de digestão, a solução foi percolada em colunas de troca iônica para purificação de Sr, usando resina Sr Spec. Todo o procedimento analítico foi realizado em laboratório limpo classe 10.000, a fim de evitar ao máximo qualquer tipo de contaminação na amostra analisada. Os isótopos de estrôncio foram medidos num espectrômetro de massa VG354 do Centro de Pesquisas Geocronológicas do IGc-USP, sendo que os brancos analíticos de Sr durante o período de análise foram de cerca de 1ng.

Para as determinações da concentração de Sr, de outros cátions (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn) e de PO₄³⁻, as amostras foram coletadas em frascos de polietileno de 250mL, os quais foram previamente lavados com detergente e água destilada, e em seguida acidificados com ácido nítrico diluído (1M) por 24 horas para descontaminação. No laboratório, essas amostras foram filtradas, obedecendo ao mesmo procedimento descrito para a determinação das razões isotópicas de Sr, e aciduladas com HNO₃ concentrado, até a obtenção de pH < 2. As medidas foram realizadas por ICP-OES no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP, sendo que método fornece resultados com precisão da ordem de 2% e com exatidão de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostram que as águas subterrâneas extraídas de cada um dos poços apresentam características químicas e isotópicas bastante distintas, havendo também variações muito significativas nas águas de um mesmo poço

ao longo do período investigado, em torno de 6 meses. De maneira geral, as águas dos poços de Indaiatuba são caracterizadas por apresentarem as maiores abundâncias de Al, Ba, Ca e K, enquanto as de Itu e de Itupeva possuem os teores mais baixos destes mesmos elementos (Fig. 1). Por outro lado, as águas de Salto destacam-se das demais pelas baixas concentrações de K e elevadas concentrações de Sr, cujos valores situaram-se sistematicamente acima de 0,22 mg/L, com maiores teores nos meses de chuva (janeiro e fevereiro de 2006), quando foram obtidas concentrações acima de 0,30 mg/L (Fig. 2). São observadas duas exceções nesse comportamento, sendo que uma amostra de Salto possui baixa concentração de Sr (0,05 mg/L) e uma outra de Itu apresenta abundância deste elemento (0,29 mg/L) bem mais elevada do que as demais desse poço.

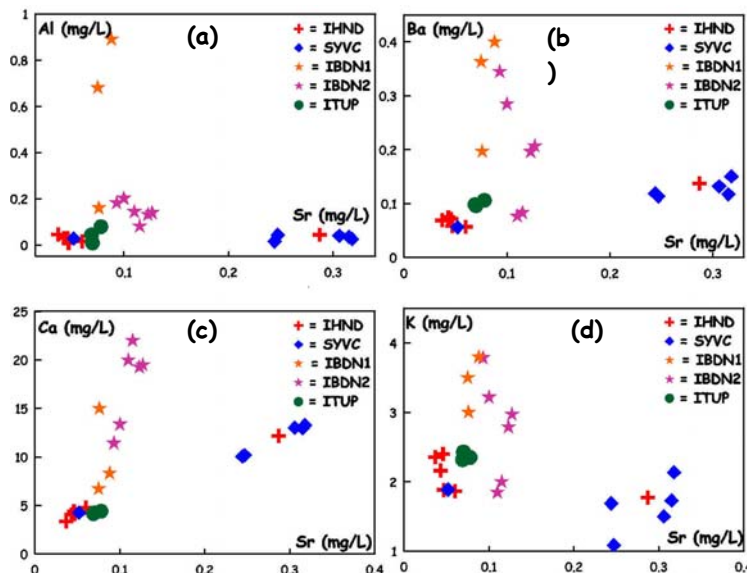


Figura 1 – Concentrações de Al (a), Ba (b), Ca (c) e K (d) em função da concentração de Sr nas águas subterrâneas de Itu-IHND, Salto-SYVC, Indaiatuba-IBDN1 e IBDN-2 e Itupeva-ITUP.

Os diagramas binários de cátions dissolvidos (Fig. 1) permitem distinguir 3 grupos com características distintas, sendo que um deles engloba as águas de Itu e Itupeva, um outro abrange as amostras dos dois poços de Indaiatuba e o terceiro corresponde às amostras de Salto. Os dados obtidos indicam que as águas investigadas percolam rochas com diferentes composições e sugerem também interação de águas com proveniência distinta.

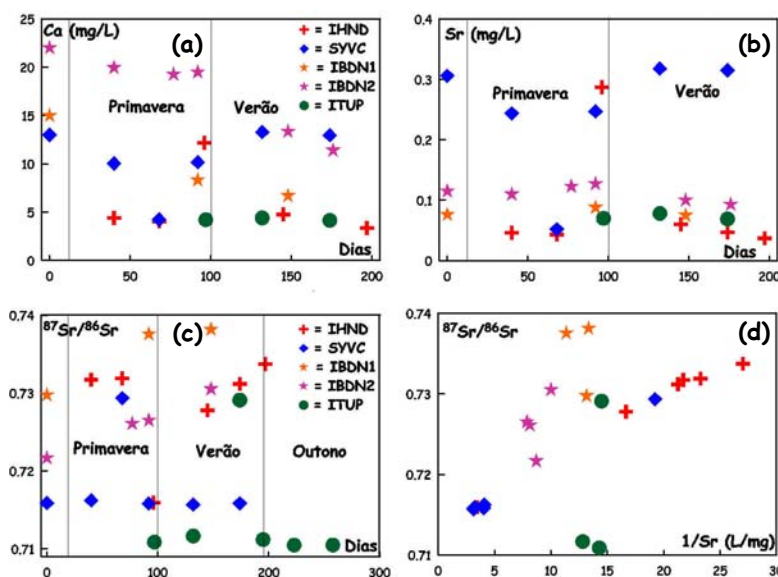


Figura 2 – Concentrações de Ca (a), Sr (b) e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (c) em função do tempo de amostragem, e razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus inverso da concentração de Sr (d) das águas subterrâneas de Itu-IHND, Salto-SYVC, Indaiatuba-IBDN1 e IBDN-2 e Itupeva-ITUP.

Os resultados das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostram também considerável variação, sendo que as razões mais radiogênicas foram observadas nas águas subterrâneas dos poços de Indaiatuba-IBDN1(0,738141) e de Itu (0,733741),

enquanto as composições menos radiogênicas foram verificadas em Itupeva (0,710490). A variação isotópica observada nas águas de um mesmo poço, ao longo do período de amostragem, é também bastante acentuada (Fig.2c), havendo alterações muito significativas nas águas de Itu, Salto e Itupeva de um mês para outro. Estas variações são também acompanhadas por mudanças nas concentrações de Ca, Sr, Ba, K e Al, dentre outros, refletindo mudanças no regime hidrodinâmico. No diagrama da composição isotópica de Sr em função do inverso da concentração deste elemento (Fig. 2d), observa-se que as amostras de Itu e Salto alinham-se em uma reta, sugerindo que em determinadas épocas do ano pode haver a mistura de águas que fluem através de diferentes rochas da Suíte Intrusiva de Itu. A maior parte das amostras de Indaiatuba e Itupeva situa-se fora da reta de mistura, sugerindo uma menor interação com águas de outras fontes. No que se refere a este aspecto é importante destacar que o poço de Indaiatuba-IBDN1, cujas águas apresentam as composições isotópicas mais radiogênicas e as maiores concentrações de Al, Ba e K, secou definitivamente em maio de 2006, indicando ausência de processos de recarga.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à FAPESP pela concessão da bolsa de estudo (04/13222-2) da primeira autora e pelo financiamento deste projeto de pesquisa (03/11793-0). Agradecemos ainda à técnica Solange Souza, do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, pelo grande auxílio durante a parte experimental e à doutoranda Veridiana Martins, pelas informações e ajuda na fase de aprendizagem da metodologia, bem como a todos os proprietários dos poços amostrados. LSM e MB são pesquisadoras do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65: 141-191.
- Eikenberg, J., Tricca A., Vezzu G., Stille P., Bajo S., Ruethi, M. 2001. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope relationships for determining interactions between ground and river water in the upper Rhine valley. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54: 133-162.
- Faure, G. (2ª Ed) 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Willey & Sons, New York, 599pp.
- Faye S., Maloszewski P., Stichler W., Trimborn P., Faye S., Gaye, C. 2005. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Science of the Total Environment*, 343: 243-259.
- Galembeck, T. M. B. 1997. *O Complexo Múltiplo, Centrado e Plurisserial Itu - SP*. Tese de doutoramento, UNESP, Rio Claro, SP, 374p.
- Gosselin D.C, Harvey F.E., Frost C., Stotler R., Macfarlane P.A. 2004. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Applied Geochemistry*, 19: 359-377.
- Han G., Liu C.Q. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, 364: 165-174.
- Land M., Ingri J., Anderson P.S., Öhlander B. 2000. Ba/Sr, Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in soil water and groundwater: implications for relative contributions to stream water discharge. *Applied Geochemistry*, 15: 311-325.
- Martins V. T. S., Babinski M., Ruiz, I.R., Sousa, S.L. Hirata, R. 2006. Pb and Sr isotopic analyses on water samples by ID-TIMS: establishing the analytical procedures. In: V SSAGI, Punta del Este, Uruguay, 20-24.
- Ojiambo S. B., Lyons W. B., Welch K. A., Poreda R. J., Johannesson K. H. 2003. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater-lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Applied Geochemistry*, 18: 1789-1805.
- Pascholati E.M. 1990. *Caracterização geofísica da Suíte Intrusiva de Itu*. Tese de doutorado, IAG-USP, 135p.