



ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS SOB INFLUÊNCIA DE AQUÍFEROS DISTINTOS EM CAMPINAS (SP)

RARE EARTH ELEMENTS AND URANIUM IN GROUNDWATER UNDER INFLUENCE OF DISTINCT AQUIFERS IN CAMPINAS (SP)

Isabella Longhi Bulia¹; Jacinta Enzweiler²

Artigo recebido em: 05/04/2015 e aceito para publicação em: 17/09/2015.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i2.28409>

Resumo: A composição química de águas subterrâneas resulta, em parte, de reações água-rocha nos respectivos aquíferos. Dentre os vários constituintes das águas, os elementos terras raras (ETR) e urânio podem ser traçadores de processos geoquímicos e de fluxos hidrológicos. O principal objetivo deste trabalho foi procurar associações entre as assinaturas químicas de águas subterrâneas extraídas de três sistemas aquíferos distintos (cristalino, sedimentar e diabásio) e suas respectivas rochas hospedeiras. As amostras foram coletadas a partir de quatro poços tubulares do campus da Universidade Estadual de Campinas (Campinas, SP), nas quais foram determinados parâmetros físico-químicos, íons principais e elementos-traço, incluindo os ETR. Os resultados indicam que a água de dois poços (IMECC e IB) é predominantemente influenciada pelos aquíferos cristalino e diabásio, enquanto a dos outros dois (GM e FEF) pelo aquífero sedimentar. Os valores individuais e normalizados dos ETR nos quatro poços são distintos entre si, evidenciando a heterogeneidade da geologia local. A água de um poço (GM) apresentou concentrações de urânio superiores ao valor máximo permitido vigente para água potável. O U na água provavelmente resulta da dissolução oxidativa de fase(s) com U presente(s) no aquífero sedimentar. Entretanto, a modelagem hidroquímica indicou $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ e $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ como as principais espécies de U dissolvidas, as quais são consideradas não tóxicas e não biodisponíveis, conforme dados da literatura.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica. Interação Água-Rocha. Elementos Terras Raras. Urânio. Modelagem de Águas Subterrâneas.

Abstract: The composition of groundwaters results mainly from water-rock reactions within aquifers. Among the various constituents of water, the rare earth elements (REE) and uranium can serve as tracers of geochemical processes and hydrological flow paths. The main objective of this study was to associate the chemical composition of groundwaters extracted from three distinct aquifer systems (crystalline, diabase and sedimentary) with that of the respective hosts rocks. The area of the study is located at the campus of University of Campinas (Campinas, SP). Samples of groundwater collected from four tubular wells were used to determine physico-chemical parameters, major ions and trace elements, including the REE. The results confirm that the water of two wells (IMECC and IB) is predominantly influenced by the crystalline and diabase aquifers, while the other two (GM and FEF) by the sedimentary aquifer. Both the individual and normalized REE values of the four wells are distinct from each other, pointing to the heterogeneity of the local geology. The uranium concentration in the water of one well (GM) exceeded the guideline value for this element in drinking water. The U probably results from the oxidative dissolution of U-bearing phases in the sedimentary aquifer. However, the hydrochemical modeling indicated $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ and $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ as the major U dissolved species, which are considered non-toxic and non-bioavailable according to literature data.

Keywords: Hydrogeochemistry. Water-Rock Interaction. Rare Earth Elements. Uranium. Groundwater Modeling.

1 INTRODUÇÃO

Águas subterrâneas representam a principal fonte de abastecimento hídrico em muitas regiões do mundo, inclusive em alguns municípios no Brasil. A utilização da água subterrânea para esta finalidade depen-

de da sua qualidade, que é definida pelo tipo e concentração dos constituintes químicos dissolvidos e as possíveis relações destes com a saúde humana (FEITOSA, 2000). A composição química das águas subterrâneas tem relação com a mineralogia/litologia do aquífero, bem como o seu tempo de residên-

¹ Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. (isabellalonghi@ige.unicamp.br)

² Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. (jacinta@ige.unicamp.br)

cia (EDMUNDS e SMEDLEY, 2000), clima, distância do oceano, profundidade de circulação das águas dentro do aquífero e, eventualmente, com a contaminação antrópica (BERTOLO *et al.*, 2007).

Vários constituintes dissolvidos em águas permitem rastrear a interação da água com as rochas hospedeiras e contribuir com o entendimento do fluxo das águas subterrâneas. Dentre eles estão os elementos terras raras (ETR), que podem apresentar semelhanças composicionais aos das rochas hospedeiras (SMEDLEY, 1991; ZHOU *et al.*, 2005; HANNIGAN, 2005; JOHANNESSON *et al.*, 2005, TANG e JOHANNESSON, 2005).

Os principais processos que controlam a concentração dos ETR em águas naturais incluem reações de dissolução de minerais primários, sorção em coloides e a complexação com ligantes, as quais dependem da composição química do meio aquoso. Apesar do interesse que os ETR despertam, a sua determinação em águas subterrâneas ainda não é frequente, pois as baixas concentrações desses elementos neste meio implicam no uso de métodos analíticos de elevada sensibilidade e livres de contaminação (SHANNON e WOOD, 2005).

Outro elemento-traço de interesse em águas subterrâneas é o urânio. A concentração típica de urânio em águas subterrâneas potáveis em muitas partes do mundo é menor que 1 µg/L (NRIAGU *et al.*, 2012), enquanto a concentração média mundial de U em águas fluviais é 0,372 µg/L (GAILLARDET *et al.*, 2014). Conforme a Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), o valor máximo permitido (VMP) vigente de U em águas potáveis é 30 µg/L. Este VMP segue a diretriz provisória mais recente da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011).

A presença de U na água decorre da dissolução oxidativa de minerais que contêm este elemento e a complexação do cátion uranila por ligantes como carbonato, sulfato, silicato, hidrogenofosfato, hidróxido e fluoreto, a depender da composição da água. No Brasil, diversos estudos foram realizados sobre urânio em águas subterrâneas e sua

relação com a mineralogia/litologia (REYES e MARQUES, 2008; BONOTTO e SILVEIRA, 2006; BONOTTO e BUENO, 2008; BONOTTO, 2013; SILVA e BONOTTO, 2015). Godoy e Godoy (2006) analisaram 358 amostras de águas subterrâneas do território brasileiro e nenhum valor medido supera o VMP.

Investigações prévias (CANAVEZ, 2012; BULIA, 2013) focaram a composição hidrogeoquímica de águas subterrâneas extraídas de quatro poços tubulares do campus da Unicamp, usados para o abastecimento de água potável local. O interesse na área resulta da sua relativa complexidade geológica por causa da presença de três aquíferos distintos. Dentre os resultados dos estudos mencionados, foi observado que um dos poços sistematicamente apresentava concentração de U até duas vezes superior à recomendada pelas normas de potabilidade.

O objetivo desta pesquisa foi refinar a caracterização geoquímica de águas subterrâneas da Unicamp, com a inclusão da determinação dos ETR para procurar associá-los à composição dos aquíferos locais, e averiguar a natureza química das espécies de urânio dissolvidas.

2 GEOLOGIA REGIONAL E CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO

A área de estudo situa-se no município de Campinas, estado de São Paulo. O terreno (Figura 1) é constituído, a leste, por rochas pré-cambrianas de alto e médio grau metamórfico intrudidas por granitos e, a oeste, por rochas sedimentares do subgrupo Itararé e diabásios da Formação Serra Geral (INSTITUTO GEOLÓGICO, 1993). O campus da universidade encontra-se no distrito de Barão Geraldo. A leste deste há domínio de gnaisses do Complexo Itapira, que se encontram intercalados com os granitos da Suíte Granítica Jaguariúna, enquanto a porção oeste é constituída pela cobertura sedimentar do subgrupo Itararé intercalada e/ou cortada por diques e soleiras de diabásio em algumas porções.

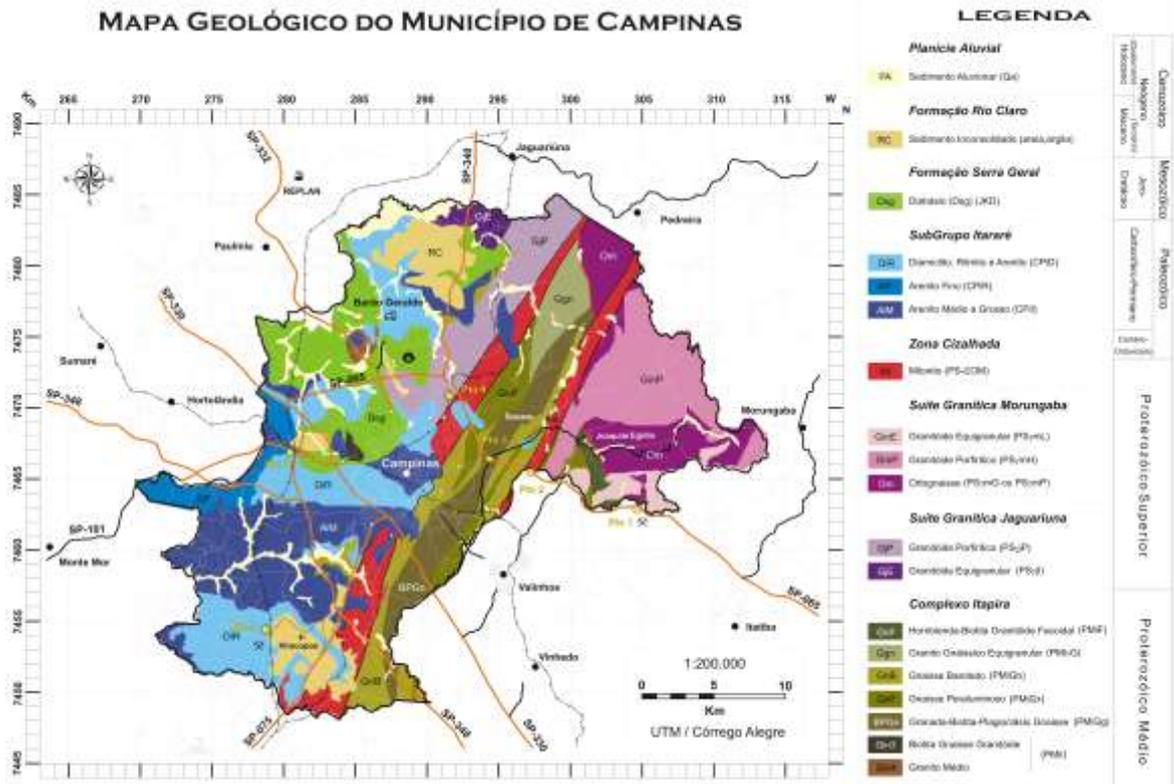


Figura 1 - Mapa geológico simplificado do município de Campinas compilado por Senna e Kazzuo (2010). A área de estudo está identificada pelo logotipo da Unicamp e as coordenadas de localização dos poços encontram-se na Tabela 1

Figure 1 - Simplified geological map of Campinas municipality compiled by Senna and Kazzuo (2010). The study area is identified by the Unicamp logo and the coordinates of the wells location are described in Table 1

O município de Campinas é condicionado por três sistemas aquíferos: Diabásio, Cristalino e Tubarão (INSTITUTO GEOLÓGICO, 1993). O Sistema Aquífero Diabásio (SAD) compreende cerca de 19% da área do município, com ocorrência significativa na parte noroeste, sendo formado por rochas intrusivas básicas correlacionáveis aos basaltos da Formação Serra Geral. O Sistema Aquífero Tubarão (SAT) ocupa cerca de 31% da área do município e ocorre na porção oeste e é constituído por rochas sedimentares do subgrupo Itararé. O Sistema Aquífero Cristalino (SAC), por sua vez, é suportado por rochas do embasamento cristalino, gnaisses do Complexo Itapira e granitos das Suítes Graníticas Jaguariúna e Morungaba, que afloram na porção leste de Campinas e que compõem 50% da área do município (INSTITUTO GEOLÓGICO, 1993; YOSHINAGA-PEREIRA e SILVA, 1997).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas amostragens em quatro poços tubulares do campus da Unicamp (IMECC, IB, FEF e GM), cujas características hidrogeológicas (Tabela 1) estão compiladas por Batello *et al.* (2010). Na época da amostragem, os poços IMECC, IB e FEF eram bombeados diariamente para o abastecimento parcial do campus. O poço GM, temporariamente, não estava sendo usado para esta finalidade.

As amostras para a determinação dos íons principais, elementos-traço e ETR foram coletadas em frascos de polietileno de baixa densidade (LDPE, Nalgene) previamente limpos com solução ácida mista (HNO₃ 0,5 mol/L + HF 0,01 mol/L) e enxaguados com água desionizada (Milli-Q, Millipore) e embalados em sacos plásticos duplos, conforme detalhado em Bulia (2014).

Tabela 1 - Características hidrogeológicas dos poços tubulares estudados (modificado de YOSHINAGA-PEREIRA e SILVA, 1997; BATELLO *et al.*, 2010).**Table 1** - Hydrogeological characteristics of the studied tubular wells (modified from YOSHINAGA-PEREIRA and SILVA, 1997; BATELLO *et al.*, 2010)

Poço	Coordenadas UTM (m)		Profundidade (m)	Sistema aquífero explorado	Nível (m)		
	N	E			Estático	Dinâmico	Piezométrico
IMECC	7.475.415	287.855	192	SAT / SAC	5,1	148	580
IB	7.474.809	287.566	220	SAT / SAC	71,8	137	525
FEF	7.475.664	287.216	171	SAT / SAC	48,5	64,3	532
GM	7.475.477	287.328	200	SAT / SAC	51,8	127	532

O procedimento de amostragem consistiu no bombeamento do poço por alguns minutos para eliminar a água estagnada no encanamento. Em seguida, um recipiente plástico foi ambientado com a água do poço e preenchido por amostra, a qual foi usada para medir os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, potencial redox e condutividade elétrica) por meio de uma sonda Horiba U-52, previamente calibrada. Amostras foram coletadas diretamente do poço e armazenadas em frascos ambientados de 1 e 0,5 L de capacidade, para a determinação dos íons principais, elementos-traço, ETR e alcalinidade. Após a coleta, os frascos foram novamente protegidos com sacos plásticos duplos, acondicionados em recipiente fechado e fresco e levados para o laboratório.

A amostra contida no frasco de 1 L foi filtrada a vácuo num sistema de filtração (Millipore®) de 250 mL com membranas de ésteres de celulose mistos com 0,22 µm de diâmetro de poro. Duas alíquotas do filtrado foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL (TTP) para a determinação dos constituintes dissolvidos. A alíquota destinada à determinação dos elementos-traço foi acidificada à concentração de 1% com ácido nítrico destilado em sub-ebulição (DST-1000, Savillex). A determinação dos elementos-traço foi realizada num espectrômetro de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Thermo® XSeries II), segundo procedimento descrito por Cotta e Enzweiler (2009). A alíquota não-acidificada foi utilizada para determinar ânions e cátions principais por cromatografia líquida (Dionex, ICS 2500), conforme descrito por Vendemiato *et al.* (2007), e carbono orgânico dissolvido (COD) por analisador de carbono (Analytik

Jena, Multi N/C 2100). A amostra filtrada remanescente (~0,9 L) foi acidificada a pH ~1,8 com HCl destilado, dopada com túlio a concentração final de 50 ng/L e usada para pré-concentrar os ETR, por extração em fase sólida com éster de fosfato (BAU e DULSKI, 1996). A determinação da alcalinidade foi realizada por titulação de alíquotas de 50 mL da amostra não filtrada em titulador de pH automático (Mettler Toledo, G20) e com solução de HCl 0,01 mol/L padronizada.

Branco de água desionizada foram preparados nas etapas de campo e de pré-concentração dos ETR e analisados como amostras. Amostras de dois poços (IMECC e GM) foram coletadas e analisadas em duplicata. Materiais de referência certificados (MRC) de água fluvial (SLRS-4 e SLRS-5, NRC, Canadá) foram analisados juntamente com as amostras para avaliar a veracidade dos resultados.

O aplicativo GW_Chart (version 1.23.1.0) foi empregado para classificar as águas conforme os principais íons dissolvidos (PIPER, 1944) e o código PHREEQC (versão 2.18.00) (PARKHURST e APPELO, 1999) com o banco de dados Minteq.v4.dat foi utilizado modelar as espécies químicas dissolvidas de U.

Alguns resultados analíticos obtidos em amostras de rochas similares às hospedeiras dos aquíferos do campus, isto é, granito, gnaiss, diabásio e arenitos (BULIA, 2013), foram utilizados na discussão desta pesquisa. Os valores dos ETR nas rochas normalizados em relação aos dados dos ETR no folhelho pós-arqueano australiano, PAAS (MCLENNAN, 1989), encontram-se plotados na Figura 2 para comparação com os dados dos ETR das águas dos aquíferos investigados.

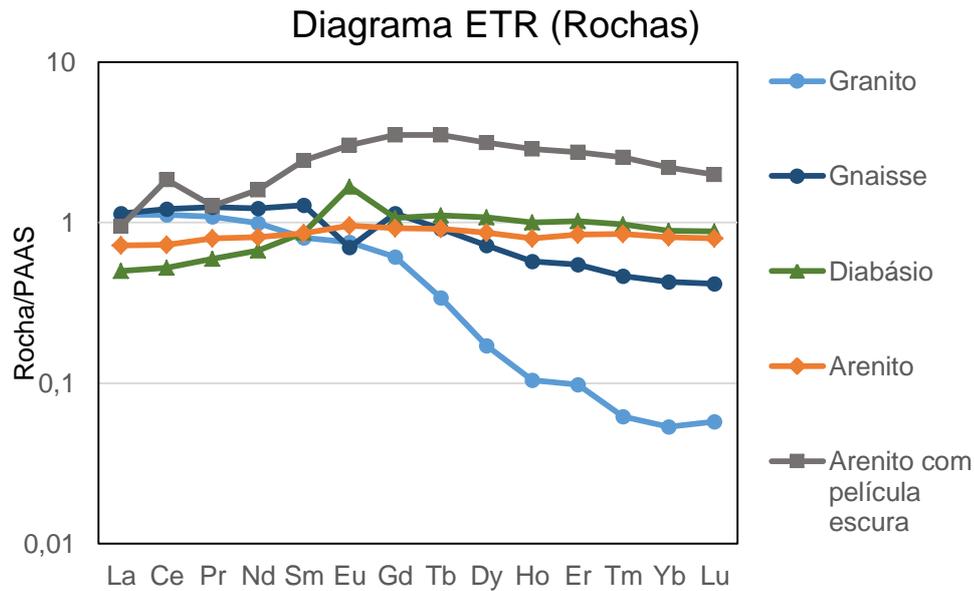


Figura 2 - Frações mássicas dos ETR em amostras de rochas estudadas por Bulia (2013) normalizadas em relação aos seus valores no PAAS (MCLENNAN, 1989)

Figure 2 - PAAS (MCLENNAN, 1989) normalized mass fractions of the REE in rock samples studied by Bulia (2013)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros físico-químicos e principais íons dissolvidos

Os parâmetros físico-químicos medidos durante a amostragem e os resultados dos principais íons determinados em laboratório encontram-se na Tabela 2. A temperatura das amostras oscilou entre 24,7 °C para o poço IMECC e 25,6 °C no poço GM, com média de 25,1 °C. O pH das amostras, ligeiramente alcalino, variou entre 7,3 (IMECC) e 8,1 (FEF). Os valores de Eh oscilaram de 370 mV para os poços FEF e GM a 524 mV para o poço IB, com média de 446 mV, sendo

todos os aquíferos classificados como ambiente oxidante. Os resultados de condutividade elétrica (CE) variaram de 0,205 mS/cm na água do poço IB a 0,283 mS/cm no poço FEF.

Os resultados dos íons NO_2^- , NH_4^+ e Br^- foram omitidos por serem inferiores ou próximos do limite de detecção do método. Os conjuntos dos resultados das duplicatas (IMECC e GM) da Tabela 2 resultam num coeficiente de variação de 2,4%. A determinação da concentração de COD resultou em valores próximos ou abaixo do limite de detecção do método instrumental empregado (0,5 mg/L) e por isso também não são apresentados.

Tabela 2 - Data da amostragem dos poços e valores de temperatura (T), pH, potencial redox (Eh), condutividade elétrica (CE) e principais íons dissolvidos (mg/L) medidos nas águas subterrâneas. *D = Duplicata.***Table 2 -** Sampling date of the wells and temperature (T), pH, redox potential (Eh), electrical conductivity (CE) and major dissolved ions (mg/L) values measured in groundwater. *D = Duplicate*

	IMECC	IMECC D	IB	FEF	GM	GMD
Data	24/4/14		24/4/14	24/4/14	24/4/14	
T (°C)	24,7		24,9	25,0	25,6	
pH	7,3		7,3	8,1	7,9	
Eh (mV)	524		520	370	370	
CE (mS/cm)	0,246		0,205	0,283	0,221	
HCO₃⁻	144,5		125,2	125,7	121,3	
F⁻	0,09	0,09	0,04	0,62	0,23	0,24
Cl⁻	7,28	7,64	5,24	8,70	6,63	6,47
SO₄²⁻-S	1,17	0,91	0,15	5,89	4,54	4,50
NO₃⁻-N	1,75	2,08	1,69	0,02	0,03	0,02
PO₄³⁻-P	0,04	0,04	0,04	<LD	0,37	0,30
Na⁺	12,3	11,6	9,38	25,0	19,2	19,4
K⁺	2,17	2,32	1,94	1,09	1,27	1,29
Mg²⁺	5,97	6,49	7,19	1,72	2,29	2,28
Ca²⁺	31,3	30,6	22,8	24,6	26,2	26,2

Obs.: Os valores de Eh foram corrigidos de acordo com a expressão $Eh = ORP + 206 - 0,7(T - 25)$, onde ORP é o valor do potencial de oxirredução medido pelo sensor e T a temperatura.*

Os resultados do cálculo do balanço iônico indicam que os valores obtidos nas análises das amostras são aceitáveis, com eletro-neutralidade de 2,4% (IMECC), -3,2% (IMECCD), -3,2% (IB), -4,3% (FEF), -2,9% (GM) e -2,5% (GMD), com leve tendência de valores de %EN negativos.

O diagrama dos principais íons (Figura 3) indica que as águas dos quatro poços são bicarbonatadas cálcicas, mas as águas dos poços GM e FEF apresentam tendência para bicarbonatadas mistas. A classificação das amostras segundo o índice de dureza (van der Aa, 2003) mostra que a água é moderadamente dura nos poços IB (1,7), FEF (1,4) e GM (1,5) e dura no IMECC (2,1).

As águas dos poços apresentaram algumas diferenças composicionais. A maior concentração de F⁻ (0,63 mg/L) foi medida na amostra do poço FEF, que superou em três vezes o segundo maior valor (0,24 mg/L), obtido na amostra do poço GM. Valores mais elevados de sulfato foram encontrados para os poços FEF (5,9 mg/L) e GM (4,5 mg/L). A alcalinidade das amostras, expressa em HCO₃⁻, é semelhante nos

quatro poços.

O valor de fosfato (PO₄³⁻-P) nas amostras do poço GM (média de 0,34 mg/L) supera os medidos nos demais poços, cujas concentrações ficaram próximas ou menores que o limite de detecção do método (0,015 mg/L). O valor mais elevado de fosfato (GM) foi atribuído à presença de resíduos do produto de limpeza NO RUST (Maxiágua), formulado à base de fosfato, utilizado para remover incrustações de tubulações e aplicado na limpeza dos poços em janeiro de 2014. Como este poço foi bombeado apenas para a realização da manutenção e de amostragens, ainda apresentava resíduos do produto de limpeza de fosfato, ao passo que os demais poços eram bombeados diariamente. Este fato é corroborado pela comparação com resultados anteriores obtidos em amostras do mesmo poço (Canavez, 2012; Bulia, 2013), quando o poço GM ainda era bombeado diariamente e os valores de fosfato dissolvido eram semelhantes aos encontrados nas águas dos demais poços.

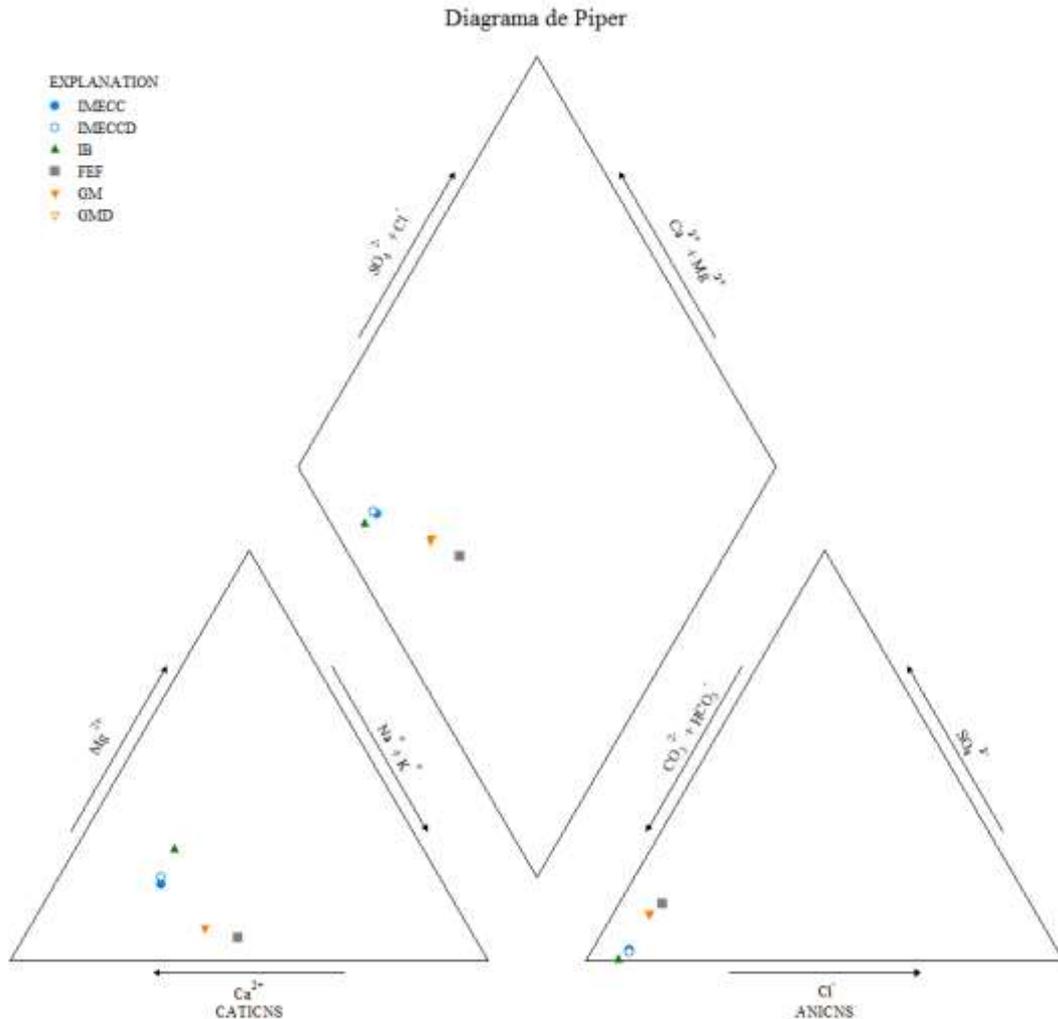


Figura 3 - Diagrama dos principais íons nas amostras de água subterrânea (PIPER, 1944)

Figure 3 - Diagram of major ions in groundwater samples (PIPER, 1944)

As concentrações obtidas dos principais íons dissolvidos contemplados na Portaria N° 2.914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) atendem os padrões de potabilidade vigentes. Apesar disto, as concentrações de nitrato NO_3^- -N nos poços IMECC e IB, respectivamente, de 1,9 mg/L e 1,7 mg/L, superaram o valor de 0,7 mg/L proposto por Cagnon e Hirata (2004) como indicador de contaminação antrópica em águas subterrâneas. A utilização de fertilizantes inorgânicos e orgânicos no meio rural, o descarte ou infiltração de esgoto não tratado em corpos d'água no meio urbano ou o uso inadequado de fossas sépticas e negras são as principais fontes de contaminação de drenagens e de transferência de nitrato para as águas subterrâneas durante a recarga de aquíferos. Batello *et al.*

(2010) sugeriram que os poços IMECC e IB se encontram em área de vulnerabilidade moderada, devido à proximidade com córregos canalizados que poderiam ser uma fonte de contaminação.

4.2 Elementos-traço

Os valores obtidos para alguns elementos-traço nas amostras encontram-se na Tabela 3. As concentrações obtidas para os elementos Ag, Be, Bi, Cd, Fe, Ga, Hf, Nb, Se, Sn, Ta, Th, Y e Zr foram desconsideradas porque seus valores são inferiores ou próximos ao limite de detecção do método. O conjunto dos valores das duplicatas (IMECC e GM) apresentou coeficiente de variação de 5,3%.

A exatidão dos dados foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos para o MRC SLRS-5 e seus valores certificados ou publicados (YEGHICHEYAN *et al.*, 2013; HEIMBURGER *et al.*, 2013). Na Tabela 3 encontram-se os valores médios de dez análises do MRC SLRS-5, obtidos ao longo de alguns meses. As incertezas indicam a precisão e a veracidade combinadas e expandidas

ao fator de abrangência $k=2$ (~95% de confiança). A sobreposição dos valores obtidos e certificados/compilados e respectivas incertezas indica que os resultados são satisfatórios. As incertezas elevadas associadas aos valores de alguns elementos podem ser atribuídas à proximidade destes com os respectivos limites de detecção.

Tabela 3 - Resultados de elementos-traço determinados nas amostras ($D = \text{Duplicata}$) e no material de referência certificado SLRS-5, seus valores certificados e respectivas incertezas (U) expandidas ao nível de confiança de 95%. Os dados de SLRS-5 entre parênteses são da compilação de Yeghicheyan *et al.* (2013) e com * de Heimbürger *et al.* (2013). Valores em $\mu\text{g/L}$, LD = Limite de detecção

Table 3 - Results of trace elements determined in the samples ($D = \text{Duplicate}$) and certified reference material SLRS-5, its certified values and uncertainties (U) expanded to the 95% confidence interval. SLRS-5 data in parenthesis are from Yeghicheyan *et al.* (2013) and (*)Heimbürger *et al.* (2013) compilations. Values in $\mu\text{g/L}$, LD – Limit of detection.

	IMECC	IMECC D	IB	FEF	GM	GMD	SLRS-5		LD
							Obtido $\pm U$	VC $\pm U$	
Al	1,0	0,8	0,6	1,4	3,5	3,0	49 \pm 12	49,5 \pm 5	0,4
As	2,02	1,91	1,59	3,52	4,51	4,44	0,42 \pm 0,08	0,413 \pm 0,039	0,005
B	1,79	1,77	<LD	6,11	2,87	2,95	6,4 \pm 1,4	(6,56 \pm 0,91)	1,2
Ba	8,5	9,6	13,5	37,6	21,4	22,0	14,2 \pm 1,8	14,0 \pm 0,5	0,009
Co	0,03	0,03	0,01	0,03	0,07	0,07	0,06 \pm 0,03	(0,056 \pm 0,054)	0,006
Cr	0,49	0,58	1,37	<LD	<LD	<LD	0,20 \pm 0,08	0,208 \pm 0,023	0,01
Cs	0,35	0,27	0,07	0,13	0,14	0,14	0,004 \pm 0,002	(0,0049 \pm 0,0019)	0,0005
Cu	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	18,3 \pm 2,5	17,4 \pm 1,3	0,05
Ge	0,05	0,05	0,07	0,19	0,07	0,08	0,008 \pm 0,008	(0,0063 \pm 0,0038)*	0,001
Li	9,7	9,2	9,1	9,9	10,0	10,0	0,48 \pm 0,13	(0,45 \pm 0,09)	0,01
Mn	2,6	3,8	0,2	9,3	12,1	12,1	4,44 \pm 0,41	4,33 \pm 0,18	0,03
Mo	1,00	0,83	0,11	3,70	2,19	2,10	0,20 \pm 0,12	0,27 \pm 0,04	0,007
Ni	0,08	0,08	0,06	<LD	0,05	0,04	0,48 \pm 0,10	0,476 \pm 0,064	0,04
Pb	0,024	0,010	0,008	0,082	0,312	0,197	0,078 \pm 0,024	0,081 \pm 0,006	0,002
Rb	2,7	2,2	1,4	2,7	2,6	2,5	1,37 \pm 0,57	(1,24 \pm 0,37)	0,01
Sb	0,10	0,10	0,03	0,03	0,26	0,25	0,30 \pm 0,06	(0,32 \pm 0,03)	0,001
Si	17789	18352	24125	13645	15747	15349	2109 \pm 493	(1922 \pm 165)	913
Sr	128	123	137	175	163	159	53,0 \pm 3,3	53,6 \pm 1,3	0,009
Ti	0,26	0,31	0,21	1,05	0,83	0,73	2,6 \pm 2	(1,86 \pm 0,34)	0,08
Tl	0,027	0,023	0,018	0,018	0,020	0,019	0,004 \pm 0,005	(0,0039 \pm 0,0024)	0,0003
U	2,44	2,12	0,63	7,02	47,9	49,5	0,093 \pm 0,011	0,093 \pm 0,006	0,002
V	4,3	4,0	7,5	0,2	3,0	3,2	0,32 \pm 0,05	0,317 \pm 0,033	0,003
W	0,03	0,02	0,008	0,165	0,096	0,098	0,002 \pm 0,005	(0,014 \pm 0,018)	0,001
Zn	25,3	27,9	13,9	33,9	160	144	0,90 \pm 0,03	0,845 \pm 0,095	0,10

Os resultados da Tabela 3 indicam algumas diferenças composicionais entre as águas dos quatro poços. No poço IMECC, o valor médio de Cs foi de 0,31 µg/L, que é duas vezes maior que os valores obtidos nos poços FEF (0,13 µg/L) e GM (0,14 µg/L). As concentrações de Cr (1,37 µg/L) e V (7,5 µg/L) obtidas na amostra do poço IB são significativamente maiores que as dos demais poços amostrados. Na amostra do poço FEF, as concentrações de B (6,1 µg/L) e Mo (3,7 µg/L) se destacam em relação às amostras dos outros poços. E na água do poço GM se sobressaíram as concentrações de Zn (152 µg/L) e U (48,7 µg/L). Valores e diferenças semelhantes foram obtidos em amostragem realizada em maio de 2013.

Os resultados para elementos-traço foram comparados com os valores de referência estabelecidos pela Portaria Nº 2.914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011). Os elementos-traço mensurados e inclusos na portaria são Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sb, Se, U e Zn. Os resultados da Tabela 3 indicam que as águas analisadas atendem as

normas exigidas, exceto pelo U na amostra do poço GM, que superou em 62% o máximo estabelecido de 30 µg/L.

4.3 Elementos terras raras

Na Tabela 4 encontram-se as concentrações dos ETR obtidas após a sua pré-concentração nas amostras, nos brancos e no MR SLRS-4, bem como no MR SLRS-5 sem pré-concentração. As diferenças entre os valores individuais dos ETR nas duplicatas (IMECC e GM) é de 0 a 20% para quase todos os elementos e elas são consistentes entre as amostras. Os brancos de campo e laboratório mostram que uma pequena quantidade de ETR está sendo introduzida nas amostras. Isto é confirmado pelos resultados obtidos para o MR SLRS-4, que passou pelo mesmo procedimento das amostras e dos brancos. Os valores obtidos tendem a ser maiores do que os publicados, enquanto os resultados do MR SLRS-5, cuja amostra não foi pré-concentrada, tendem a ser um pouco menores que os valores publicados.

Tabela 4 - Resultados dos elementos terras raras determinados nas amostras, brancos de campo (*Bco*) e laboratório (*Bco Lab*) e materiais de referência SLRS-4 (pré-concentrada) e SLRS-5 (sem pré-concentração), comparados com os respectivos valores publicados (Pub) e incertezas ($\pm 2s = 2$ desvios-padrão) e limites de detecção. As amostras IMECC e GM foram processadas em duplicata (D). *= Dados de YEGHICHEYAN *et al.* 2001 e ** de HEIMBURGER *et al.* 2013. Valores em ng/L.

Table 4 - Results (ng/L) of rare earth elements determined in the samples, field (*Bco*) and laboratory (*Bco Lab*) blanks and reference materials SLRS-4 (pre-concentrated) and SLRS-5 (not pre-concentrated), compared with respective published values (Pub) and uncertainties ($\pm 2s = 2$ standard deviation), and limits of detection. The samples IMECC and GM were processed in duplicate (D). *= Data from YEGHICHEYAN *et al.* 2001 and ** HEIMBURGER *et al.* 2013. Values in ng/L

							SLRS-4				SLRS-5		LD
	IMECC	IMECCD	IB	FEF	GM	GMD	Bco	Bco Lab	Obtido	Pub $\pm 2s^*$	Obtido	Pub $\pm 2s^{**}$	
La	3,71	3,33	0,58	1,39	0,44	0,48	0,33	0,38	322	287 ± 16	187	196 ± 11	0,02
Ce	2,10	2,17	0,71	1,58	0,61	0,83	0,57	0,65	453	360 ± 24	226	236 ± 16	0,02
Pr	0,52	0,44	0,088	0,23	0,059	0,069	0,048	0,052	72,7	69,3 $\pm 3,6$	42,6	46,9 $\pm 2,5$	0,006
Nd	2,25	2,04	0,39	1,11	0,24	0,31	0,20	0,21	294	269 ± 28	174	185 ± 20	0,02
Sm	0,32	0,28	0,063	0,26	0,046	0,056	0,040	0,040	58,2	57,4 $\pm 5,6$	28,9	32,4 $\pm 3,3$	0,009
Eu	0,060	0,054	0,016	0,058	0,0073	0,010	0,0075	0,0073	9,27	8,0 $\pm 1,2$	4,39	5,6 $\pm 1,4$	0,004
Gd	0,38	0,35	0,078	0,45	0,049	0,059	0,038	0,039	37,6	34,2 ± 4	24,2	24,9 $\pm 3,3$	0,008
Tb	0,040	0,035	0,010	0,069	0,007	0,008	0,005	0,005	4,84	4,3 $\pm 0,8$	3,08	3,2 $\pm 0,6$	0,003
Dy	0,210	0,201	0,071	0,538	0,041	0,049	0,030	0,028	26,4	24,2 $\pm 3,2$	16,0	18,2 $\pm 2,5$	0,004
Ho	0,040	0,040	0,016	0,126	0,008	0,010	0,005	0,004	4,72	4,7 $\pm 0,3$	2,88	3,6 $\pm 0,5$	0,002
Er	0,125	0,125	0,067	0,485	0,026	0,032	0,014	0,011	15,5	13,4 $\pm 1,2$	9,80	10,5 ± 1	0,003
Tm*	0,0131	0,0146	0,0098	0,0062	0,0043	0,0048	0,0021	0,0018	2,2	1,7 $\pm 0,4$		1,3 $\pm 0,3$	0,004
Yb	0,070	0,084	0,071	0,39	0,035	0,036	0,016	0,015	14,3	12 $\pm 0,8$	9,15	9,3 $\pm 0,7$	0,004
Lu	0,013	0,014	0,012	0,067	0,0080	0,0076	0,0047	0,0040	1,96	1,9 $\pm 0,2$	1,55	1,5 $\pm 0,2$	0,003
ΣETR	9,83	9,16	2,16	6,75	1,57	1,96	1,31	1,44					

As concentrações obtidas dos ETR nas amostras de água subterrânea assemelham-se a resultados publicados para esta matriz (TANG e JOHANNESSON, 2005; SHANNON e WOOD, 2005; HANNIGAN,

2005). Os logaritmos dos valores dos ETR normalizados aos respectivos dados do PAAS (MCLENNAN, 1989) foram plotados em relação ao número atômico (Figura 4).

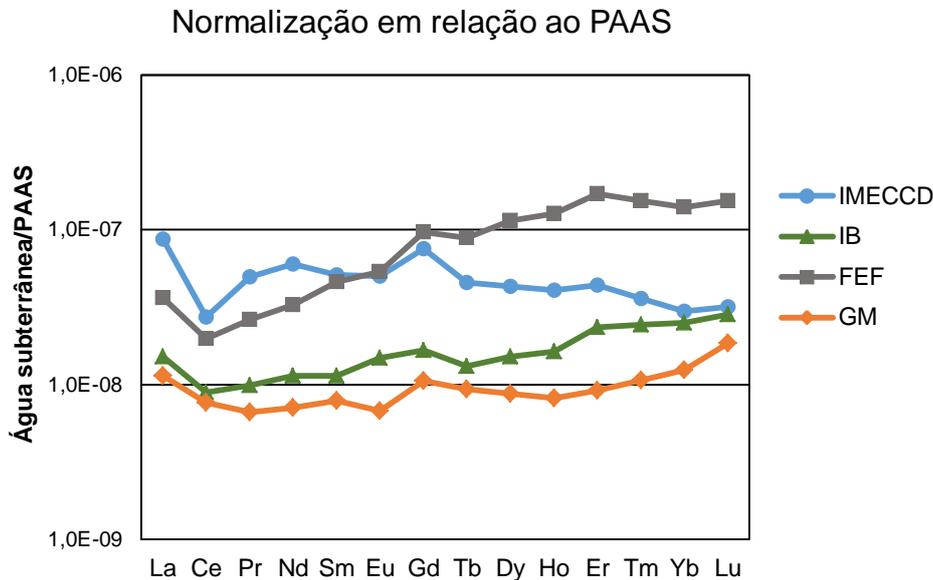


Figura 4 - Concentrações dos ETR nas amostras de água subterrânea normalizadas em relação aos valores do PAAS (MCLENNAN, 1989)

Figure 4 - PAAS (MCLENNAN, 1989) normalized REE concentrations in groundwater samples

Os padrões dos ETR da Figura 4 indicam diferenças entre os quatro poços. A amostra do poço GM apresenta um padrão com um leve enriquecimento dos ETR pesados (ETRP) em relação aos leves (ETRL), com razão $(La/Yb)_N = 0,92$ (o subscrito N indica dados normalizados). Na amostra do poço IB os valores individuais dos ETR são ligeiramente mais elevados e o enriquecimento em ETRP é um pouco maior com $(La/Yb)_N = 0,60$. Para a amostra FEF o enriquecimento em ETRP é mais evidente, com $(La/Yb)_N = 0,26$. Já a amostra do poço IMECC, com razão $(La/Yb)_N = 2,9$, indica enriquecimento em ETRL. Águas em geral, incluindo as subterrâneas, tendem a apresentar enriquecimento em ETRP em relação aos ETRL (TANG e JOHANNESSON, 2005; JOHANNESSON *et al.*, 2005).

A presença de anomalias foi quantificada pelas razões $Gd/Gd^* = Gd_N / (0,33Sm_N + 0,67Tb_N)$ (BAU e

DULSKI, 1996) e $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N * Pr_N)$. Para os quatro poços as razões Gd/Gd^* obtidas foram 1,6 (IMECC) e 1,3 (demais poços). Assume-se que a razão Gd/Gd^* calculada para o poço IMECC indica uma pequena anomalia de Gd. Para os outros poços as razões não permitem indicar anomalias, especialmente porque os valores de ETR na água dos poços IB e GM são baixos, o que prejudica a precisão e o cálculo de anomalias.

Anomalias positivas de Gd são atribuídas à introdução antrópica do elemento, via agentes de contraste, na forma de quelatos, administrados em pacientes submetidos a exames para obter imagens de ressonância magnética (BAU e DULSKI, 1996; STRAUCH *et al.*, 2008; ZHOU e LU, 2013). Os quelatos de Gd são eliminados via urinária e, por serem muito estáveis, persistem no meio aquático (ZHOU e LU, 2013). A indicação da presença de Gd introduzido via antrópica na água do poço IMECC sugere uma

relação hidrodinâmica com as águas superficiais. Este poço, conforme supracitado, se encontra em área avaliada como de vulnerabilidade moderada (BATELLO *et al.*, 2010), pois foi construído próximo a um córrego canalizado que atravessa o campus universitário investigado e deságua num pequeno lago. Campos (2014) obteve valor anômalo elevado de Gd no córrego que se origina a partir da drenagem do lago. A presença de Gd antrópico na água pode estar relacionada à proximidade de dois hospitais na área.

As razões Ce/Ce* calculadas foram 0,41 (IMECC), 0,73 (IB), 0,64 (FEF) e 0,88 (GM). Anomalias negativas de Ce (<1) resultam da sorção preferencial de Ce⁴⁺ às fases sólidas comparativamente aos ETR trivalentes (LEYBOURNE e JOHANNESSON, 2008; NELSON *et al.*, 2003; DIA *et al.*, 2000; NOACK *et al.*, 2014) ou da precipitação como CeO₂ (DIA *et al.*, 2000; NOACK *et al.*, 2014). Johannesson *et al.* (2005) associam anomalias negativas de Ce mais pronunciadas com Eh e pH mais elevados. Na área investigada, a maior anomalia de Ce foi observada para a amostra IMECC, que também apresentou o maior Eh. Este resultado é semelhante ao obtido por Dia *et al.* (2000), que observaram anomalias mais pronunciadas de Ce em amostras com Eh e nitrato mais elevados.

Dos parâmetros físico-químicos medidos, o pH exerce forte influência sobre as concentrações de ETR dissolvidos nas águas. Estas tendem a ser maiores em águas ácidas, enquanto que em águas de pH neutro a básico os ETR tendem a serem sorvidos em óxidos e argilominerais ou co-precipitar com carbonatos e fosfatos (NOACK *et al.*, 2014).

Todavia, na presença de ligantes como CO₃²⁻, SO₄²⁻ e F⁻, os ETR podem ter maior mobilidade mesmo em condições não favoráveis como em pH mais próximo ao neutro (VAN MIDDLESWORTH e WOOD, 1998). A formação de complexos com esses ligantes fortes inibe a sorção de ETRP, que ficam enriquecidos nas águas (JOHANNESSON *et al.*, 2005).

Alguns autores (LEYBOURNE *et al.*, 2000; NÉGREL *et al.*, 2000; WOOD, 1990; NOACK *et al.*, 2014) demonstraram que o carbonato é o complexante dominante dos ETR em águas naturais com pH neutro a alcalino. As águas de três dos poços do campus apresentaram, em diferentes graus, enriquecimento em ETRP, destacando-se o poço FEF. Os valores de pH das águas dos poços estudados tendem a ser levemente alcalinos, o que sugere que os ETR podem estar complexados com carbonato. Adicionalmente, ligantes como SO₄²⁻ e F⁻ podem contribuir para a solubilidade dos ETRP no poço FEF.

4.4 Influência da rocha hospedeira

Os resultados analíticos obtidos foram usados para estabelecer relações composicionais entre os litotipos hospedeiros e as águas subterrâneas extraídas dos quatro poços (HOUNSLOW, 1995). A relações das concentrações equivalentes de íons principais e sílica (Tabela 5) foram comparadas às de águas minerais envasadas (BERTOLO *et al.*, 2007) de alguns contextos aquíferos representativos do Escudo Sudeste (granitos e gnaissees do tipo 1 e 2) e Bacia do Paraná (Grupo Tubarão e Formação Serra Geral tipo 1).

Tabela 5 - Razões entre concentrações equivalentes calculadas para os constituintes dissolvidos (HOUNSLOW, 1995)

Table 5 - Equivalent concentration ratios calculated for major dissolved constituents (HOUNSLOW, 1995)

	Na/ (Na+Cl)	Ca/ (Ca+SO ₄)	SiO ₂ / (Na+K-Cl)	(Na+K-Cl)/ (Na+K-Cl+Ca)	Mg/ (Mg + Ca)	HCO ₃ / SiO ₂
IMECC	0,71	0,96	1,58	0,19	0,25	4,1
IB	0,73	0,99	2,49	0,21	0,34	2,7
FEF	0,82	0,77	0,50	0,41	0,10	4,7
GM	0,82	0,82	0,72	0,34	0,13	4,0

Alguns dos índices da Tabela 5 assemelham-se aos calculados com os dados compilados por Bertolo *et al.* (2007). As diferenças devem-se à complexidade da geologia local, que compreende quatro tipos litológicos distintos, e possivelmente ao uso de valores médios por Bertolo *et al.* (2007). Os índices das relações molares dos poços IMECC e IB aproximam-se dos calculados para aquíferos formados por granito/gnaiss e diabásio (BULIA, 2013). Já os índices calculados para as amostras dos poços FEF e GM apresentaram valores que indicam influência predominante da rocha sedimentar.

As concentrações de vários elementos-traço nas águas dos poços (Tabela 3) apresentam variações que puderam ser comparadas às das rochas analisadas por Bulia (2013). Ba, Mn, Mo, Pb, Sb, U e W são mais abundantes nos poços GM e FEF, à semelhança dos arenitos amostrados e analisados por Bulia (2013). A concentração de V mais elevada no poço IB reforça a proposta da influência do aquífero diabásio neste poço.

Alguns autores (ZHOU *et al.*, 2005; HANNIGAN, 2005; JOHANNESSON *et al.*, 2005, TANG e JOHANNESSON, 2005) observaram que o padrão ETR das rochas dos aquíferos assemelha-se aos das águas por elas armazenadas. Dessa forma, os ETR seriam potenciais rastreadores da interação água/rocha. Contudo, estudos anteriores (JOHANNESSON e HENDRY, 2000; LEYBOURNE *et al.*, 2000; JOHANNESSON *et al.*, 1999) também mencionam padrões ETR de águas distintos de suas hospedeiras. Neste caso, as águas apresentam padrões ETR altamente fracionados, isto é, tipicamente enriquecidos em ETRP (JOHANNESSON *et al.*, 2005) comparados aos de seus respectivos litotipos hospedeiros. Portanto, a concentração dos ETR em águas subterrâneas é controlada pela composição dos litotipos hospedeiros, mas pode ser modificada em função da complexação, da solubilidade dos minerais e de reações de adsorção e precipitação (JOHANNESSON e LYONS, 1994; JOHANNESSON e ZHOU, 1999, TWEED *et al.*, 2006). Durante a lixiviação das rochas, os ETRL liberados sorvem a mi-

nerais secundários (argilominerais), enquanto os ETRP dissolvidos tendem a formar complexos estáveis que os mantêm em solução (JOHANNESSON *et al.*, 2005). Estes processos resultam no fracionamento dos ETR em águas.

A comparação dos padrões das rochas estudadas por Bulia (2013) (Figura 2) com os obtidos para as águas subterrâneas coletadas nos poços do campus (Figura 4) indica algumas semelhanças dentro dos limites impostos pelo fracionamento e, também, dada a possibilidade de a água ter contato com mais de um litotipo. O padrão dos ETR obtido para a água do poço GM assemelha-se ao padrão observado para o arenito da Figura 2. O padrão desta rocha é um pouco mais retilíneo do que o da água do poço GM, que apresenta um sutil enriquecimento em ETRP. Da mesma forma, o padrão para a água do poço FEF é enriquecido em ETRP, assim como o arenito com uma película escura de óxido de manganês aderida, o que sugere que a água extraída nesse poço tem contato com rocha sedimentar. Já o padrão obtido para a água do poço IB, que também é enriquecido em ETRP em relação ao ETRL, é semelhante ao do diabásio, exceto pela anomalia positiva de Eu deste. Tal resultado suporta a proposta da influência do aquífero diabásio na composição da água deste poço. Esse enriquecimento dos ETR também pode estar associado ao fracionamento dos ETR na água.

O padrão dos ETR da água do poço IMECC indica enriquecimento em ETRL assim como as amostras de granito e de gnaiss analisadas por Bulia (2013), apesar deste enriquecimento em águas não ser comum. Smedley (1991) e Janssen e Verweij (2003) atribuíram padrões enriquecidos em ETRL à presença de coloides nas amostras filtradas. Rönnback *et al.* (2008) estudaram o fracionamento dos ETR águas superficiais e subterrâneas e encontraram padrões enriquecidos em ETRL em amostras de águas subterrâneas coletadas na zona saturada. Em águas superficiais é comum encontrar-se material coloidal (partículas com dimensão entre 1 e 1000 nm) e alguns autores (KULAKSIZ e BAU, 2007; DIA *et al.*, 2000) estimam que

até 90% dos ETR “dissolvidos” em águas superficiais estão associados aos coloides. Assim, supõe-se que o enriquecimento em ETRL observado para a água do poço IMECC pode ser resultado da interação com as águas superficiais, o que está de acordo com a presença de uma pequena anomalia de Gd e os valores de nitrato mensurados na mesma amostra.

4.5 Urânio

As concentrações de U obtidas nas amostras dos poços IB, IMECC, FEF e GM foram de 0,63 µg/L, 2,3 µg/L, 7,0 µg/L e 49

µg/L, respectivamente. A concentração elevada encontrada no poço GM confirma resultados de amostragens e análises anteriores (Figura 5) iniciadas em 2011 e compiladas por Bulia (2014). A série indica que a concentração de U no poço GM permaneceu acima do VMP de 30 µg/L (BRASIL, 2011) para água potável em todas amostragens realizadas. Os demais poços não apresentaram mudanças significativas nas concentrações de U. Um valor isolado, de 36,8 µg/L obtido em jan/14 no poço FEF, foi atribuído à influência de produtos utilizados na limpeza do poço.

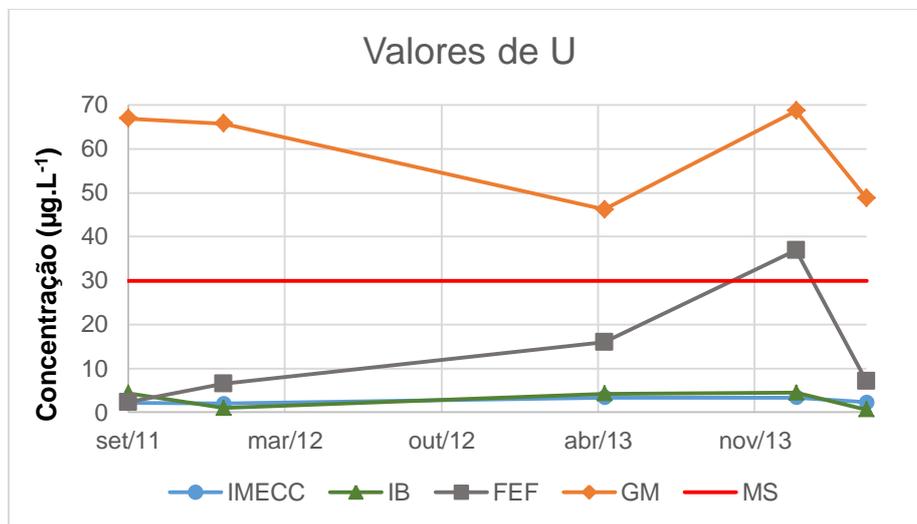


Figura 5 - Série de dados de U obtidos nos poços para amostragens realizadas entre 2011 e 2014. A reta MS indica o valor máximo permitido para U em água potável, segundo a Portaria N° 2.914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011)

Figure 5 - Series of U data obtained in four wells sampled between 2011 and 2014. The straight line (MS) indicates the guideline value for U in drinking water according to the Brazilian regulation (Brasil, 2011)

Bulia (2014) amostrou cinco outros poços da região e a mediana dos resultados foi de 0,20 µg/L. A partir desses dados é possível inferir que o valor elevado de U no poço GM é local e não possui maior abrangência. Bulia (2013) sugere o aquífero sedimentar como fonte do U para a água, pois as amostras de arenito da área apresentaram valor de U (2,3 mg/kg) mais elevado do que outros litotipos locais.

Pesquisa realizada por Bonotto (2013) corrobora com a proposta de que o arenito é o litotipo preponderante em contato com as

águas com maiores concentrações de U. Bonotto (2013) investigou três diferentes aquíferos da Bacia do Paraná: dois sedimentares, Bauru e Guarani, e um fraturado, Serra Geral. A partir dos resultados, foi concluído que a dissolução de U é menor de rochas ígneas fraturadas quando em comparação com rochas sedimentares porosas. Entre as evidências para esta conclusão, o autor utiliza o “coeficiente de mobilidade” (BONOTTO, 1998), que é maior para U em rochas sedimentares porosas do que para rochas ígneas fraturadas. Utilizando os valores obtidos para

os poços IB e GM para exemplificar a propo-
sição, uma vez que estes dois poços são os
mais representativos de influência do SAD e
do SAT, respectivamente, mais os dados ge-
oquímicos das rochas estudadas por Bulia
(2013), os valores calculados do “coeficiente
de mobilidade” foram de $1,3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (IB)
e $2,1 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ (GM). Estes valores são
maiores que os calculados por Bonotto
(2013), pois as concentrações de U na água
das amostras dos poços investigados são
maiores e sugerem a existência de mistura de
água dos SAD e SAT na área de estudo.

Uma pequena variabilidade composi-
cional local do SAT poderia explicar um va-
lor de U sete vezes mais elevado encontrado
no poço GM em comparação ao poço FEF.
Diferenças composicionais são mais frequen-
tes entre formações distintas, como os areni-
tos Pirambóia e Bauru, com valores de U de
 $5,89 \text{ } \mu\text{g/g}$ e $0,01 \text{ } \mu\text{g/g}$, respectivamente
(BONOTTO, 2013). Mas rochas de uma
mesma classificação possuem uma variabili-
dade natural, em especial as sedimentares.
Dessa forma, sugere-se que o aquífero sedi-
mentar do poço GM é mais enriquecido em
U e que as condições locais favorecem a sua
dissolução.

Ainda não há consenso entre a relação
da dose ingerida de U e efeitos deletérios à
saúde humana, uma vez que a maior parte
dos estudos epidemiológicos sobre níveis de
U em água potável empregaram grandes in-
tervalos de níveis de exposição (ATSDR,
2013). Dentre os elementos naturais, o urânio
é o único caso cuja diretriz provisória de
concentração química em águas potáveis
aumentou de $2 \text{ } \mu\text{g/L}$ em 1998 para $30 \text{ } \mu\text{g/L}$
em 2011 (ANSOBORLO *et al.*, 2015).

Alguns estudos sugerem que o urânio
é potencialmente carcinogênico e causaria
disfunções renais (NRIAGU *et al.*, 2012;
ATSDR, 2013). No entanto, segundo a Co-
missão Internacional de Proteção Radiológi-
ca, pelo menos 98% do U ingerido em for-
mas solúveis é descartado nas fezes. A ab-
sorção no trato intestinal é baixa e apenas 0,1
a 2% do U solúvel ingerido é transferida para
o sangue. Deste, 66% é eliminado com a uri-
na em 24 h. O U retido pelo organismo é

distribuído e estocado nos rins (12-25%),
ossos (10-15%) e uma porção menor nos
tecidos moles (PRAT *et al.*, 2009). Ainda
assim, podem haver intervenções legais
quando concentrações anômalas de U são
encontradas em água.

O U migra nas águas superficiais e
subterrâneas na forma do cátion uranila
(UO_2^{2+}), que se complexa com ânions dissol-
vidos disponíveis. Em águas naturais, os
principais complexos de uranila ocorrem com
fluoreto (em condições ácidas), fosfato (em
condições quase neutras) e carbonato (em
condições neutras a alcalinas) (LANGMUIR,
1978; BONOTTO e SILVEIRA, 2006) ou
moléculas orgânicas com funções oxigena-
das. O carbonato tende a ser o ligante mais
forte de U.

No estudo de Prat *et al.* (2009), reali-
zado em área da Finlândia cuja população se
abastece de água subterrânea com valores
elevados de U, a ausência de efeitos adversos
à saúde dos habitantes foi atribuída à especi-
ação deste elemento na água. As investiga-
ções revelaram que as espécies de urânio
solúveis presentes eram $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ e
 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, consideradas não tóxicas e
não biodisponíveis. Em contraposição,
 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ e $\text{UO}_2\text{Cit}_2^{2-}$ são indicadas como
espécies citotóxicas. A formação dos com-
plexos de carbonato de uranila e cálcio de-
pende da composição do meio.

A especiação do U nas amostras dos
poços investigados foi calculada com o códi-
go PHREEQC (versão 2.18.00,
PARKHURST e APPELO, 1999) e o banco
de dados Minteq.v4.dat. As constantes de
equilíbrio de espécies de uranila com carbo-
nato e metais alcalinos terrosos fornecidas
por Guillaumont *et al.* (2003) e Dong e Bro-
oks (2006), também utilizadas por Prat *et al.*
(2009), foram inseridas manualmente junto
com os dados dos parâmetros físico-químicos
e de composição química das amostras. A
especiação de U obtida na modelagem (Tabe-
la 6) indica que praticamente todo o U dis-
solvido na água dos quatro poços se encontra
complexado como carbonatos de uranila e
cálcio, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ e $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$.

Tabela 6 - Distribuição (%) das espécies de U obtidas na modelagem hidrogeoquímica da composição das águas subterrâneas dos quatro poços**Table 6** - Distribution (%) of U species obtained for the hidrogeochemical modeling of the groundwater composition of the four wells

	IMECC	IB	FEF	GM
$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	57	49	52	54
$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	40	45	46	44
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	<1	<1	<1	<1
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	1,8	3	<1	<1
$\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$	<1	<1	-	1
$\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	<1	2	<1	<1

Com base nos resultados obtidos na modelagem geoquímica, pode-se apontar que os valores elevados de U no poço GM não representam risco, pois as principais espécies de U modeladas na água são as consideradas não tóxicas (PRAT *et al.* 2009). Segundo estes autores, a presença de Ca dissolvido em concentrações superiores a 0,5 mmol/L é suficiente para a formação preferencial dos complexos de carbonato de uranila e cálcio. Em todas as amostragens realizadas nos poços investigados, a concentração de cálcio superou 0,5 mmol/L, donde se infere que a especiação do U na água subterrânea é relativamente constante.

A proporção da espécie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, indicada como uma das mais tóxicas, é menor do que 1% dentre as espécies obtidas por meio da modelagem. A Universidade não tem usado a água do poço GM para o abastecimento, mas os resultados deste estudo permitem sugerir que ela poderia ser usada, especialmente se misturada a dos demais poços. Esta prática era adotada antes da constatação da presença de valores relativamente elevados de U na água do poço GM e contribuiria para atender a demanda de suprimento de água potável no campus universitário.

5 CONCLUSÃO

A composição química das águas subterrâneas amostradas nos quatro poços tubulares foi relacionada à dos aquíferos locais. A classificação das águas e as razões molares de principais íons dissolvidos assemelham-se

aos valores conhecidos para aquíferos fraturados e porosos de ocorrência regional. As águas de dois poços (IMECC e IB) provêm principalmente dos SAC e SAD, enquanto os poços FEF e GM apresentaram influência predominante do SAT. Estes resultados confirmam as informações hidrogeológicas sobre os aquíferos locais.

Os ETR mensurados nas águas apresentaram valores individuais e normalizados distintos entre os quatro poços. Os padrões dos ETR nas águas apresentaram semelhanças com os de rochas da área, especialmente os dos poços FEF e GM, com amostras de arenito previamente estudados, enquanto os padrões de ETR dos poços IB e IMECC guardam semelhanças com os de amostras de diabásio e gnaisse/granito, respectivamente. O padrão enriquecido em ETRL e a pequena anomalia de Gd na água do poço IMECC suportam a proposta da vulnerabilidade deste poço. A variabilidade hidroquímica observada nos poços estudados guarda relação com a complexa geologia e aquíferos locais.

A amostra do poço GM apresentou valor anômalo de U, que supera o limite máximo proposto pelo critério de potabilidade vigente e confirma resultados anteriores para o mesmo poço. A anomalia foi atribuída à dissolução oxidativa de constituintes da rocha sedimentar, mas a modelagem hidrogeoquímica indicou que as principais espécies de urânio na água são dois complexos de carbonatos de uranila e cálcio, considerados não tóxicos e não biodisponíveis.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Proc. 2012/05024-2) e ao CNPq pelos auxílios concedidos. À Profa. Sueli Yoshinaga Pereira pelas informações e su-

gestões ao longo do trabalho. À equipe da Prefeitura do Campus da Unicamp pelo auxílio durante a realização das amostragens e informações fornecidas.

REFERÊNCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profile for Uranium**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2013 Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=440&tid=77>>. Acessado em: 31/mar/2014.

ASBORLO, E.; LABARON-JACOBS, L.; ORAT, O. Uranium in drinking-water: A unique case of guideline value increases and discrepancies between chemical and radiochemical guidelines. **Environment International**, v. 77, p.1-4, 2015.

BATELLO, E. R.; DOS SANTOS J. L.; SOUZA, M.; STOLFI, C. **Caracterização hidrogeológica da região onde está localizada a UNICAMP**. Campinas, São Paulo, Brasil. Trabalho para a disciplina de mestrado GA-117 (Gestão de Recursos Hídricos Subterrâneos). Universidade Estadual de Campinas. 31 p. 2010.

BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1-4, p. 245-255, 1996.

BERTOLO, R. A.; HIRATA, R. C. A.; FERNANDES, A.J. Hidrogeoquímica das águas minerais emvasadas do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 3, p. 515-529, 2007.

BONOTTO, D. M. Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 11, n. 4, p. 389-405, 1998.

BONOTTO, D. M.; BUENO T. O. The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 66, p. 1507-1522, 2008.

BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G. da. **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo: Editora UNESP. 2006.

BONOTTO, D. M. A comparative study of aquifer systems occurring at the Paraná sedimentary basin, Brazil: U-isotopes contribution. **Environmental Earth Sciences**, v. 68, n.5, p. 1405-1418, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, p. 43-45, 14.dez.2011, seção 1.

BULIA, I. L. **Caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da UNICAMP**. Campinas, São Paulo, Brasil. Relatório de Iniciação Científica. Universidade Estadual de Campinas, (inédito), 2013.

BULIA, I. L. **Caracterização hidrogeoquímica das águas subterrâneas de aquíferos de Barão Geraldo, Campinas (SP)**. Campinas, São Paulo, Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Campinas, 2014.

CAGNON, F.; HIRATA, R. Source of nitrate in the groundwater of Adamantina aquifer in Urânia, SP - Brazil. In: International Association of Hydrogeologists, IAH Congress, 33 / ALHSUD, 7, Zacatecas, México, *Atas*, CD. 2004.

CAMPOS, F. F. **Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do rio Atibaia e ribeirão Anhumas (SP)**. Campinas, São Paulo, Brasil. Tese (Mestrado em Geoquímica Analítica). Universidade Estadual de Campinas, 2014.

CANAVEZ, F.C. **Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas do campus da UNICAMP**. Campinas, São Paulo, Brasil. Relatório de Iniciação Científica. Universidade Estadual de Campinas, (Inédito), 2012.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 10, p. 1406-1413, 2009.

DIA, A.; GRUAU, G.; OLIVIÉ-LAUQUET, G.; RIOU, C.; MOLÉNAT, J.; CURMI, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 24, p. 4131-4151, 2000.

- DONG, W.; BROOKS, S. C. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 15, p. 4689-4695, 2006.
- EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P. L. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 6, p. 737-752, 2000.
- FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 2. ed., Fortaleza: CPRM: REFO, LABHID-UFPE, 2000.
- GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace Elements in River Waters. In: DREVER, J. I. (Ed). **Treatise on Geochemistry**, 2.ed., v. 5, Elsevier, 2014.
- GODOY, J. M.; GODOY, M. L. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 85, n. 1, p. 71-83, 2006.
- Graphical User Interface for MODFLOW (GW_Chart), versão 1.23.1.0. Winston, R.B. 2000. U.S. Geological Survey.
- GUILLAUMONT, R.; FANGHÄNEL, T.; FUGER, J.; GRENTHE, I.; NECK, V.; PALMER, D. A.; RAND, M. H. **Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium**. Amsterdam: Elsevier B.V, vol. 5. p. 919, 2003.
- HANNIGAN, R. E. Rare earth, major, and trace elements geochemistry of surface and geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, North Island New Zealand. In: JOHANNESSON, K. H. **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Dordrecht: Springer, 2005.
- HEIMBURGER, A.; THARAUD, M.; MONNA, F.; LOSNO, R.; DESBOEUF, K.; NGUYEN, E. B. SLRS-5 Elemental Concentration of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Rations. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 37, n. 1, p. 77-85, 2013.
- HOUNSLOW, A. **Water Quality Data: Analysis and Interpretation**. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- INSTITUTO GEOLÓGICO. **Subsídios do meio físico-geológico ao planejamento do município de Campinas (SP)**. São Paulo. Relatório Técnico IG, 3 v. 1993.
- JANSSEN, R. P. T.; VERWEIJ, W. Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, The Netherlands. **Water Research**, v. 37, n. 6, p. 1320-1350, 2003.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B. The rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. **Chemical Geology**, v. 119, n. 1, p. 209-223, 1994.
- JOHANNESSON, K. H.; ZHOU, X. Origin of middle rare earth elements enrichments in acid Waters of a Canadian High Arctic lake. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 1, p. 153-165, 1999.
- JOHANNESSON, K. H.; HENDRY, M. J. Rare earth elements geochemistry of groundwater from a thick tell and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 9, p. 1493-1509, 2000.
- JOHANNESSON, K. H.; FARNHAM, I. M.; GUO, C.; STETZENBACH, K. J. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 8, p. 2697-2708, 1999.
- JOHANNESSON, K. H.; CORTÉS, A.; LEAL, J. A. R.; RAMÍREZ, A. G.; DURAZO, J. Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwaters from a Rhyolite Aquifer, Central México. In: JOHANNESSON, K. H. **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Dordrecht: Springer, 2005.
- KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. **Earth Planetary Science Letters**, v. 362, p. 43-50, 2007.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 547-69, 1978.
- LEYBOURNE, M. I.; GOODFELLOW, W. D.; BOYLE, D. R.; HALL, G.M. Rapid Development of Negative Ce Anomalies in Surface Waters and Contrasting REE Patterns in Groundwaters Associated with Zn-Pb Massive Sulfide Deposits. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 6, p. 695-723, 2000.
- LEYBOURNE, M. I.; JOHANNESSON, K. H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 24, p. 5962-5983, 2008.

- MCLENNAN, S.M. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks; Influence of Provenance and Sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 169-200, 1989.
- NELSON, B. J.; WOOD, S. A.; OSIENSKY, J. L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1, p. 51-56, 2003.
- NÉGREL, P. H.; GUERROT, C.; COCHERIE, A.; AZAROUAL, M.; BRACH, M.; FOUILLAC, C. H. Rare Earth Elements, Neodymium and Strontium Isotopic Systematics in Mineral Waters: Evidence from the Massif Central, France. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 9, p. 1345-1367, 2000.
- NOACK; C. W.; DZOMBAK, D. A.; KARAMELIDIS, A. K. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 8, p. 4317-4326, 2014.
- NRIAGU, J.; NAM, D.; AYANWOLA, T. A.; DINH, H.; ERDENECHIMEG, E.; OCHIR, C.; BOLORMAA, T. High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 722-726, 2012.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQC** (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p, 1999.
- PETELET-GIRAUD, E.; KLAVER, G.; NEGREL, P. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. **Journal of Hydrology**, v. 369, n. 3, p. 336-349, 2009.
- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **American Geophysical Union Transactions**, v. 25, p. 914-923, 1944.
- PRAT, O.; VERCOUTER, T.; ANSOBORLO, E.; FICHET, P.; PERRET, P.; KURTTIO, P.; SALONEN, L. Uranium speciation in drinking water from drilled wells in Southern Finland and its potential links to health effects. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 3941-3946, 2009.
- 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**, v. 66, p. 1531-1542, 2008.
- RÖNNBACK, P.; ASTRÖM, M.; GUSTAFSSON, J.-P. Comparison of the behavior of rare earth elements in surface Waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 1862-1880, 2008.
- SENNA, J.; KAZZUO, C. **Mapa Geológico Simplificado do Município de Campinas**. Biblioteca Digital de Ciências, 24 nov. 2010. Disponível em: <<http://www2.ib.unicamp.br/lte/bdc/visualizarMaterial.php?idMaterial=1187&idiomaMaterial=pt&alterarIdioma=sim&novodioma=en#.VfP-4UUsFU>>. Acessado em 10 de janeiro de 2015.
- SHANNON, W. M.; WOOD, S. A. The analysis of picogram quantities of rare earth elements in natural waters. In: Johannesson, K. H. (Ed). **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Dordrecht: Springer, 2005.
- SILVA, M. L.; BONOTTO, D. M. Uranium isotopes in groundwater occurring at Amazonas State, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 95, p. 24-33, 2015.
- SIVRY, Y.; SONKE, J. E. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 37, n. 4, p. 449-467, 2013.
- SMEDLEY, P. L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis área, southwest England. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.55, n. 10, p. 2767-2779, 1991.
- STRAUCH, G.; MÖDER, M.; WENNRICH, R.; OS-ENBRÜCK, K.; GLÄSER, H-R.; SCHLADITZ, T.; MÜLLER, C.; SCHIRMER, K.; REINSTORF, F.; SCHIRMER, M. Indicators for assessing anthropogenic impact on urban surface and groundwater. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, n. 1, p.23-33, 2008.
- TANG, J.; JOHANNESON, K. H. Rare Earth Concentration, Speciation, and Fractionation along Groundwater Flow Paths: the Carriozo Sand (Texas) and Upper Floridan Aquifers. In: JOHANNESON, K. H. (Ed). **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Dordrecht: Springer, 2005.
- TWEED, S. O.; WEAVER, T. R.; CARTWRIGHT, I.; SCHAEFER, B. Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifer: An exemple from the Dandenong Ranges, Southeast Australia. **Chemical Geology**, v. 234, p. 291-307, 2006.

- VAN DER AA, N. G. F. M. Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards. **Environmental Geology**, v. 44, n. 5, p. 554-563, 2003.
- VAN MIDDLESWORTH, P. E.; WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 7, p. 861-884, 1998.
- VENDEMIATTO, M. A.; ENZWEILER, J.; PEREIRA, S. Y.; BATISTA FILHO, J. J. Análise de ânions em água por cromatografia de íons – controle de qualidade. In: XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2007, Atibaia, São Paulo. CD-ROM, v.1-4.
- WHO, 2011. **Guidelines for Drinking-water Quality** (4ed.) World Health Organization, p. 1–564, 2011.
- WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements e yttrium: 1. Review of the available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation in natural waters. **Chemical Geology**, v. 82, p. 159-186, 1990.
- YEGHICHEYAN, D.; CARIGNAN J.; VALLADON M.; BOUHNİK LE COZ M.; LE CORNEC F.; CASTREC-ROUELLE M.; ROBERT M.; AQUILINA L.; AUBRY E.; CHURLAUD C.; DIA A.; DEBERDT S.; DUPRÉ B.; FREYDIER R.; GRUAU G.; HÉNIN O.; DE KERSABIEC A.-M.; MACÉ J.; MARIN L.; MORIN N.; PETITJEAN P.; SERRAT E. A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). **Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v. 25, n. 2-3, p. 465-474, 2001.
- YEGHICHEYAN, D.; BOSSY, C.; LE COZ, M. B.; DOUCHET, C.; GRANIER, G.; HEIMBURGER, A.; LACAN, F.; LANZANOVA, A.; ROUSSEAU, T. C. C.; SEIDEL, J.-L.; THARAUD, M.; CANDAUDAP, F.; CHMELEFF, J.; CLOQUET, C.; DELPOUX, S.; LABATUT, M.; LOSNO, R.; PRADOUX, C.; SIVRY, Y.; SONKE, J. E. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). **Geostandards and geoanalytical research**, v. 37, n. 4, p. 449-467, 2013.
- YOSHINAGA-PEREIRA, S.; SILVA, A. A. K. Condições de ocorrência das águas subterrâneas e do potencial produtivo dos sistemas aquíferos na região metropolitana de Campinas. **Revista do Instituto Geológico**, v. 18, n. 1-2, p. 23-40, 1997.
- ZHOU, Z.; STETZENBACH, K.; YU, Z.; JOHANNESON, K. H. Origin of rare earth elements signatures in groundwaters of South Nevada, USA: implications from preliminary batch leach test using aquifer rocks. In: JOHANNESON, K. H. (Ed). **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Dordrecht: Springer, 2005.
- ZHOU, Z.; LU, Z.-R. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 5, n.1, p. 1-18, 2013.