

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ANÁLISES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS E RAZÕES
ISOTÓPICAS Sr E Pb EM SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO – SP**

Bruno de Oliveira Calado

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF – 2004/02)**

**SÃO PAULO
2004**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Análises Químicas de Metais Pesados e Razões
Isotópicas de Sr e Pb em Sedimentos do Município
de Cubatão - SP**

Bruno de Oliveira Calado

Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Colombo Tassinari _____

Profa. Dra. Marly Babinski _____

Prof. Dr. Ian McReath _____

São Paulo

2004

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

DEDALUS - Acervo - IGC



30900016375

**ANÁLISES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS E RAZÕES
ISOTÓPICAS Sr E Pb EM SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO – SP**

Bruno de Oliveira Calado



Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF – 2004/02)**

**SÃO PAULO
2004**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ANÁLISES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS E RAZÕES
ISOTÓPICAS DE Sr E Pb EM SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO – SP**



Bruno de Oliveira Calado

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF – 2004/02)**

**SÃO PAULO
2004**

TF
CM1
BO.02

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ANÁLISES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS E RÁDIOISÓTOPOS DE S³⁴ E Pb EM SEDIMENTOS DO LITORAL DE
CUBATÃO - SP



Barra do Oliveira, Cubatão

Organizado por Dr. Roberto Carlos Costa Junior

MONITORIA DE TRABALHOS DE PESQUISA

(75 - 2000)

2000

100

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Maria Xirlei dos Reis, por criar um sobrevivente deste capitalismo,...

...a oportunidade em vida de poder desfrutar dos prazeres da ciência conhecida como geologia,...

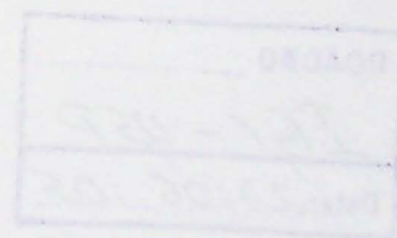
...ou mesmo, ter convivido com pessoas loucas e carismáticas durante os cinco anos da graduação...

...além dos bons momentos, preservados na memória, em viagens das mais variadas e lugares antes nunca visitados, que mantêm a chama geológica.

Agora formalmente, agradeço aos diversos doutores, mestres e funcionários do Instituto de Geociências, em especial, ao orientador e financiador deste projeto Prof. Dr. Colombo C.G. Tassinari, obrigado pelo auxílio durante os anos de graduação. A prof.dra. Marly Babinski pelas orientações pertinentes ao tema. Entre outros, meu obrigado!

Agradeço ao Vasco, grande técnico da separação mineral do CPGeo –USP, que muito ajudou em todas as etapas de trabalho e domina os porões da Geocron..., também a Solange (Soso) e Isabel (Isabelita), pelo incentivo e tratamento das amostras no laboratório químico, ... a Verinha pela paciência de sempre...ao Artur, que sem ele tudo pode parar no CPGeo,...a Mitsi, Kei Sato e Rodrigo pela paciência de sempre nos espectrômetros de massa e àqueles funcionários que foram personagens destes resultados.

Em fim, agradeço a todos os amigos e colegas da GEOLOGIA, as repúblicas Panapia, Covil e Ilha Quadrada pelas baladas e a todos os demais seres vivos. E fica a dívida com a sociedade que banca os impostos e que deverão receber em troca, antes de tudo, conhecimento geológico.



ACORDAMENTO

Apresento a Vossa Excelência, para a apreciação e aprovação, o projeto de lei de criação do Instituto de Estudos e Pesquisas em Física (IEPF), órgão de pesquisa e ensino, subordinado ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

O projeto de lei de criação do IEPF tem por objetivo a criação de um órgão de pesquisa e ensino, subordinado ao Departamento de Física da UFSCar, com a finalidade de promover a pesquisa e o ensino em Física, bem como a divulgação da ciência e da tecnologia.

O IEPF será criado no âmbito do Departamento de Física da UFSCar, com sede no campus da UFSCar, em São Carlos, Estado de São Paulo.

O IEPF será dotado de personalidade jurídica própria, com patrimônio próprio, e será regido pelo Estatuto do IEPF, aprovado pelo Conselho de Administração do IEPF.

O IEPF será responsável pela execução das atividades de pesquisa e ensino, bem como pela divulgação da ciência e da tecnologia.

O IEPF será subordinado ao Departamento de Física da UFSCar, e o seu funcionamento será regido pelo Estatuto do IEPF.

O IEPF será criado no âmbito do Departamento de Física da UFSCar, com sede no campus da UFSCar, em São Carlos, Estado de São Paulo.

O IEPF será dotado de personalidade jurídica própria, com patrimônio próprio, e será regido pelo Estatuto do IEPF.

O IEPF será responsável pela execução das atividades de pesquisa e ensino, bem como pela divulgação da ciência e da tecnologia.

O IEPF será subordinado ao Departamento de Física da UFSCar, e o seu funcionamento será regido pelo Estatuto do IEPF.

DOAÇÃO

IGI-USP

Data: 27/06/05

RESUMO

As análises químicas de metais pesados (Pb, Sr, Cu, Cr, Ni, Zn) e razões isotópicas de Pb e Sr em sedimentos do município de Cubatão têm como objetivo um estudo inicial sobre a aplicação dos isótopos de Pb e Sr em áreas contaminadas.

Como partida, a área escolhida foi a região do município de Cubatão, que representa o maior pólo industrial brasileiro, e envolveu a amostragem de sedimentos flúvio-lagunares e de baías (areia e argila) com sedimentos de mangue e de pântano associados (areias e argilas), que representam a porção já sedimentada das margens dos rios Cubatão, Perequê, Mogi e Jurubatuba, e rochas gnáissicas-migmatíticas do Complexo Costeiro para comparação.

Os isótopos de Pb têm sido largamente aplicados como traçadores de contaminação antropogênica, uma vez que, o Pb antropogênico apresenta, em geral, razões isotópicas menos radiogênicas em comparação com as rochas silicáticas, substrato rochoso da região em estudo.

No entanto, as composições isotópicas dos poluentes do pólo industrial de Cubatão não foram caracterizadas, e, portanto, as comparações das razões isotópicas dos sedimentos contaminados ou não por metais pesados, segundo critérios da Cetesb, foram realizadas entre as razões isotópicas das rochas regionais, e os estudos prévios, que caracterizaram as razões isotópicas de gasolina, álcool, fuligem de escapamento e emissões industriais.

Para os isótopos de Sr, poucos estudos tratam da sua aplicação como traçadores de contaminação antropogênica, sendo assim, pretende-se analisar o seu comportamento isotópico frente às mesmas condições de sedimentos contaminados ou não pelo pólo industrial de Cubatão.

ABSTRACT

The chemical analyses of heavy metals (Pb, Sr, Cu, Cr, Ni, Zn) and Pb and Sr isotopic ratios in sediments in the municipality of Cubatão have as objective an initial study about Pb and Sr isotopes application in contaminated areas.

Starting, the chosen area was the region in the municipality of Cubatão, which represents the largest industrial pole, and it involved sampling of fluvial-lagoon sediments and of bays (sand and argils), with associated mangrove swamp sediments (sands and argils), representing the portion already sedimented of Cubatão, Pereque, Mogi and Jurubatuba margins and the gneissic-migmatitic rocks of the Costeiro Complex for comparison.

Pb isotopes have been largely applied as tracers to anthropogenic contamination, since the anthropogenic Pb shows, in general, isotopic ratios, which are less radiogenic, as compared to silicate rocks, rocky substrate of the study region.

Nevertheless, the pollutants isotopic compositions of the industrial pole of Cubatão were not characterized and therefore only comparisons were performed in isotopic ratios of contaminated sediments or not by heavy metals in accordance with CETESB criteria, in isotopic ratios of regional rocks and previous studies, which characterized isotopic ratios of gas, alcohol, exhaust soot and industrial emissions.

Few studies question about Sr isotopes application as tracers to anthropogenic contamination. Thus, this study objective is to analyze its isotopic behavior in comparison to the same conditions of contaminated sediments or not by the industrial pole of Cubatão.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

1.2 Objetivos

2 TRABALHOS PREVIOS

2.1 Geral

2.1.1 Computação Gráfica

2.1.2 Simulação de Interferência de Ondas Sonoras

2.2 Acústica

2.2.1 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

2.2.2 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

2.2.3 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

2.2.4 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

3 METODOLOGIA DE TRABALHO

3.1 Ferramentas Utilizadas

3.2 Procedimentos

3.2.1 Modelagem do Ambiente

3.3 Implementação

3.4 Resultados

3.4.1 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

3.4.2 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

3.4.3 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

3.4.4 Simulação de Campos Acústicos por Elementos Finitos

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 Conclusões

4.2 Recomendações

4.3 Referências

4.4 Anexos

4.5 Bibliografia

4.6 Glossário

4.7 Índice

4.8 Apêndice

4.9 Referências

4.10 Anexos

4.11 Bibliografia

4.12 Glossário

4.13 Índice

4.14 Apêndice

4.15 Referências

4.16 Anexos

4.17 Bibliografia

4.18 Glossário

4.19 Índice

4.20 Apêndice

4.21 Referências

4.22 Anexos

4.23 Bibliografia

4.24 Glossário

4.25 Índice

4.26 Apêndice

4.27 Referências

4.28 Anexos

4.29 Bibliografia

4.30 Glossário

4.31 Índice

4.32 Apêndice

4.33 Referências

4.34 Anexos

4.35 Bibliografia

4.36 Glossário

4.37 Índice

4.38 Apêndice

4.39 Referências

4.40 Anexos

4.41 Bibliografia

4.42 Glossário

4.43 Índice

"Dedico este trabalho a minha família e à
minha vó Isaura Batista Pereira (1912-2005)"

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Área de Estudo	2
1.2 Objetivos	2
2 TRABALHOS PRÉVIOS	3
2.1 Geologia	3
2.1.1 Complexo Costeiro	3
2.1.2 Ambiente Sedimentar da Baixada Santista	4
2.2 Geomorfologia	6
2.3 Histórico de Contaminação por Pb em Cubatão	8
2.4 Isótopos de Pb nas Ciências Ambientais	12
2.5 Isótopos de Sr nas Ciências Ambientais	15
2.6 Mobilidade de Pb e Sr no Ambiente Supergênico	16
3 MÉTODOS DE TRABALHO	17
3.1 Levantamento Bibliográfico	17
3.2 Pontos de Amostragens	17
3.2.1 Método de Amostragem	20
3.3 Preparação das Amostras	20
3.4 Análises Laboratoriais	21
3.4.1 Análises por Fluorescência de Raios - X	21
3.4.2 Tratamento Químico para Separação de Sr e Pb	21
3.4.3 Análises Isotópicas por Espectrometria de Massa	23
3.5 Método na Interpretação dos Resultados	23
4 RESULTADOS OBTIDOS	25
4.1 Análises Químicas	25
4.1.1 Rio Cubatão	25
4.1.2 Rio Perequê	29
4.1.3 Rio Mogi	32
4.1.4 Rio Jurubatuba	35
4.2 Análises Isotópicas	37
4.2.1 Chumbo	37
4.2.1.1 Rio Cubatão	37
4.2.1.2 Rio Perequê	40
4.2.2 Estrôncio	43
4.2.2.1 Rio Cubatão	43
4.2.2.2 Rio Mogi	44
4.2.2.3 Rio Jurubatuba	45
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	46
5.1 Análises Químicas	46
5.1.1 Chumbo	46
5.1.2 Cobre	47
5.1.3 Cromo	48
5.1.4 Níquel	48
5.1.5 Zinco	49
5.1.6 Estrôncio	50
5.1.6 Flúor	50
5.2 Análises Isotópicas	50
5.2.1 Chumbo	50
5.2.2 Estrôncio	51
6 CONCLUSÕES	52
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXO A – Fotos das Etapas de Campo	57
ANEXO B – Mapa Topográfico 1:50.000 IBGE com a localização dos pontos analisados neste estudo	59
ANEXO C – Resultados das análises isotópicas de Pb e Sr	60

1 INTRODUÇÃO

Os estudos da variabilidade da composição isotópica de chumbo em solos e sedimentos têm demonstrado que estes isótopos são bons indicadores de processos de contaminação antropogênica, quando a contaminação é produzida por agentes que contenham este elemento, permitindo a detecção de níveis bem mais baixos de contaminação do que normalmente seria detectado por metais pesados (Gulson, et.al., 1981; Hansmann, et.al, 2000; Rosman & Chisholm, 1996). Esta vantagem permite a detecção precoce da dispersão dos agentes contaminantes.

Neste sentido, serão aplicadas as análises isotópicas de Pb em amostras das áreas consideradas contaminadas a partir dos dados obtidos por Lourenço (2001) e CETESB (2001b) em sedimentos da Baixada Santista, que demonstraram que em algumas localidades as concentrações de Pb são superiores ao valor de alerta 100 ppm, o que é considerado pela Cetesb, através de valores orientadores para solos, como concentração muito acima do valor de referência que considera o solo como limpo (CETESB, 2001a).

A área escolhida para este estudo abrange o município de Cubatão que contém uma concentração de indústrias relacionadas à petroquímica, a siderurgia, de cimento e fertilizantes, que podem produzir algum tipo de contaminação antropogênica nos sedimentos situados ao longo das drenagens que cortam a região e em solos próximos aos locais de armazenagem das matérias primas, de rejeitos ou de possíveis descartes de efluentes.

Além das análises isotópicas de Pb, será também aplicado as análises isotópicas de Sr, a fim de verificar a possibilidade de sua utilização na identificação dos ambientes que contenham uma contaminação de Sr antropogênico, provocados principalmente pelas indústrias de cimento e de fertilizantes que normalmente utilizam matérias primas com altos teores de Sr.

Considerando que os materiais geológicos possuem assinaturas isotópicas características, e muitas vezes distintas dos agentes poluidores, os isótopos podem, por exemplo, delimitar a área que foi afetada por uma pluma de contaminação, e suas possíveis fontes quando as composições isotópicas do material contaminante forem conhecidas. Neste sentido, os estudos isotópicos podem ser uma ferramenta útil na monitorização de ambientes com possibilidade de produzir contaminações, como por exemplo, barragens de rejeito de minérios ou industriais, aterros de resíduos domésticos e industriais, entre outros.

Para uma perfeita caracterização isotópica de uma área sujeita a contaminação é necessário medir as composições isotópicas de Pb e Sr das matérias primas utilizadas e dos

produtos gerados pelas indústrias, das rochas e sedimentos regionais isentos de contaminação e dos solos e sedimentos a serem estudados.

Neste trabalho, devido ao curto prazo para sua execução não foi possível a amostragem dos materiais utilizados e gerados pelas indústrias, neste sentido, no presente estudo as composições isotópicas obtidas nos sedimentos das áreas próximas às indústrias serão comparadas com amostras de rochas regionais e com sedimentos coletados fora da área de interferência direta das atividades industriais, a não ser por atividades eólicas. Além disto, as composições isotópicas obtidas serão também comparadas aos conteúdos de metais pesados medidos neste trabalho e trabalhos anteriores da cetesb, e composições isotópicas de poluentes caracterizados por Aily (2001).

1.1 Área de Estudo

A área de estudo está situada na Baixada Santista, especificamente no município de Cubatão, Estado de São Paulo, onde foi realizada a coleta de amostras de sedimento das principais margens dos rios que drenam o pólo industrial de Cubatão e de um rio situado fora da área de influência direta do pólo industrial.

A delimitação da área de estudo seguiu critérios elaborados a partir de uma primeira viagem realizada a Cubatão, percorrendo as principais indústrias, pátios armazenadores de matéria prima e descarga de efluentes, e juntamente, a partir de trabalhos prévios de dosagem de metais pesados, feitos por Lourenço (2001) e Cetesb (1978, 1981).

1.2 Objetivos

O objetivo maior deste trabalho é caracterizar a variação das composições isotópicas de Pb e Sr em perfis de sedimentos de 50 cm de profundidade, tanto na área do pólo industrial como fora dela. Em adição pretende-se também comparar as variações isotópicas obtidas entre si e com teores de metais pesados obtidos nos mesmos perfis e os disponíveis para a região na literatura, e com as composições isotópicas de outros materiais poluentes disponíveis na literatura. As rochas regionais, como granitos, gnaisses, e migmatitos, reservatório natural destes elementos, também foram amostradas para comparação.

Para isto foram realizadas análises químicas por Fluorescência de Raios-x (FRX) para cada amostra coletada, e a partir dos resultados obtidos se verificou a contaminação ou não dos sedimentos, por critérios estabelecidos pela CETESB.

A partir da constatação de contaminação antropogênica por metais pesados, foram realizadas análises isotópicas de Pb e Sr. Apesar das assinaturas isotópicas ser uma

importante ferramenta na identificação de fontes poluidoras, salienta-se que, neste trabalho, não foram amostrados os materiais industriais e efluentes, que são as possíveis fontes de contaminação, e caracterizá-los isotopicamente para comparação. Sendo assim, a fim de mostrar a viabilidade da aplicação destes isótopos na identificação de sedimentos contaminados os resultados foram comparados com poluentes já caracterizados por Aily (2001), e anomalias de Sr causadas pelas indústrias de fertilizantes e de cimento.

2 TRABALHOS PRÉVIOS

2.1 Geologia

Dois ambientes geológicos distintos são característicos na região da Baixada Santista. Um formado por rochas magmáticas e metamórficas e denominado Complexo Costeiro por Hasui et alii (*apud* IPT, 1981) e descritos conforme Sadowski (1974), e o segundo, composto por ambiente sedimentar costeiro e de estuário, que compreendem os sedimentos e depósitos do quaternário (holocênico e pleistocênico) da planície costeira, conforme Suguio (1978) FIGURA 1.

2.1.1 Complexo Costeiro

O Complexo Costeiro é uma unidade bastante heterogênea, em que as litologias distinguidas não têm ainda bem esclarecidas as suas relações. As rochas sofreram metamorfismo de fácies anfibolito a granulito, bem como migmatização e granitização em graus variáveis (IPT, 1981).

Segundo Sadowiski (1974), a compartimentação tectônica do Complexo Costeiro apresenta-se cortado por dois grandes lineamentos: a Zona de Falhamentos de Cubatão e a faixa cataclástica Jurubatuba, sendo que o Lineamento de Cubatão separa dois blocos, norte e sul, distintos na litologia e na estrutura. O bloco sul é composto essencialmente por migmatíticos oftalmíticos de paleossoma gnáissico, com eixos de dobramentos mergulhando para NE, além de granitos pós-tectônicos. O bloco norte também é composto por migmatitos, porém essencialmente estromatíticos com freqüentes sinais de retrometamorfismo e paleossomas xistosos, e seus eixos mergulham para SW.

A área desta pesquisa está inserida dentro do bloco sul, ou bloco litorâneo, e portanto, será dada maior ênfase às principais litologias que foram mapeadas por Sadowski (*op.cit*) e descritas a seguir:

O Complexo Costeiro, bloco sul, é quase que exclusivamente composto por migmatitos, e entre eles, distinguimos aqueles com neossoma alcali-cálcico, com predomínio de plagioclásios, daqueles com neossoma alcalino, com domínio de microclíneo, além de granitóides concentrados nos espigões vizinhos ao falhamento de Cubatão.

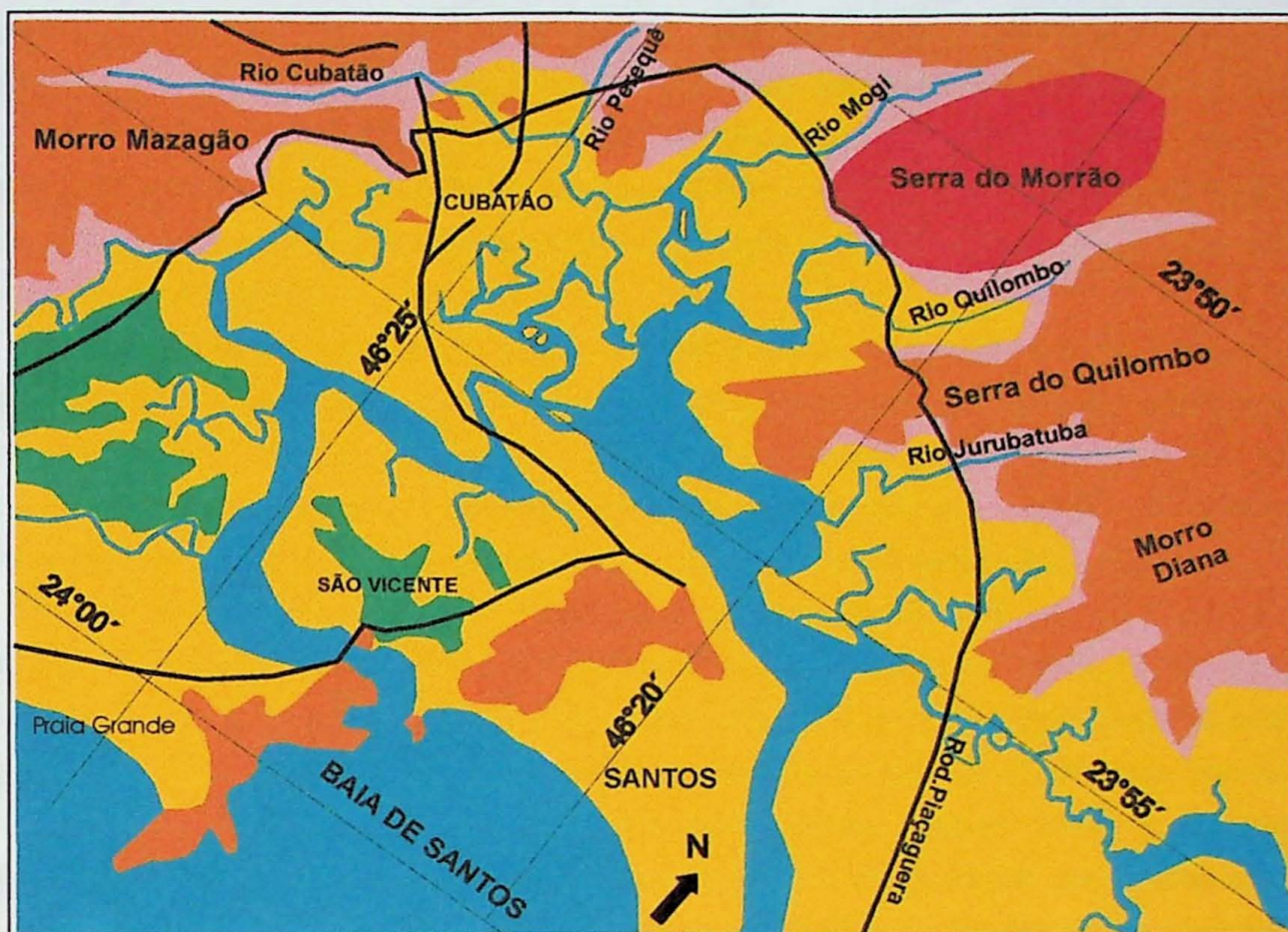
Vários corpos granitóides ocorrem no Bloco Litorâneo. Na área estudada aflora apenas o stock granítico do vale do Quilombo, na Estrada Piaçaguera-Quilombo (Serra do Morrão), e constitui-se essencialmente por quartzo plagioclásio e microclíneo, secundariamente biotita, muscovita e anfibólio. Acessórios comuns são zircão, apatita, opacos, clorita carbonatos e, raramente, allanita.

Diques e sills de diabásio provavelmente mesozóicos foram constatados na Serra da Mãe Maria, nas serras do Quilombo, Jurubatuba, na Ilha de Santo Amaro e em Santos. São constituídos essencialmente por augita, labradorita e vidro; apatita e minerais opacos são acessórios.

2.1.2 Ambiente Sedimentar da Baixada Santista

O segundo ambiente geológico compreende os depósitos sedimentares resultantes dos processos marinhos e supérgeos. O intemperismo é o processo dominado pelas modificações físicas e químicas das rochas cristalinas, que surgem em resposta às necessidades de equilíbrio nas condições do ambiente superficial. O processo começa com a progressiva desintegração e decomposição do material rochoso *in situ* produzindo uma mistura de minerais, primários resistentes e neoformados, que são estáveis no novo ambiente (Licht, 1998).

Os processos da dinâmica externa ou de superfície, principalmente os erosivos, de transporte e deposicionais, condicionam a dispersão das partículas sedimentares, inclusive a dispersão de poluentes. As serras, escarpas e planícies são formas modeladas na superfície terrestre por uma combinação de processos erosivos e deposicionais, tendo como substrato não apenas grãos, mas rochas de diferentes naturezas (Giannini, et alii, 2000). A atuação dos processos geológicos que condicionam as formas deposicionais: o intemperismo, a erosão, o transporte e a deposição apresentam-se inter-relacionados em função de domínios geográficos, como por exemplo, na Serra do Mar os processos erosivos predominam francamente sobre a deposição, diferentemente ocorrem nas planícies, na qual os processos de sedimentação são predominantes.



LEGENDA – ESCALA 1:100.000

- Quaternário continental indiferenciado: sedimentos continentais areias e argilas
- Holoceno Marinho e Lagunar: sedimentos de mangue, pântano, flúvios-lagunares e marinhos
- Pleistoceno Marinho (Formação Cananéia): areias marinhas litorâneas retrabalhadas em superfície pelo vento
- Pré-Cambriano: granito Serra do Morráo (vermelho) e Migmatitos essencialmente oftalmíticos de composição gnássica a granítica (laranja)

Fonte: modificado de Suguio, 1978 e Sadowiski, 1974.

Figura 1 - Mapa Geológico da Região da Baixada Santista.

Os cursos naturais de água doce na região são produtos de processos fluviais, ou processos aluviais, que compreendem a erosão, transporte e sedimentação em leques aluviais, rios e leques deltáicos (Suguio, 1969). São estes os principais componentes das bacias de drenagem, e estas podem, inclusive, ser separadas de bacias vizinhas por um divisor de águas. Neste caso, na área em estudo, a Serra do Quilombo é um divisor de águas natural, onde as águas e sedimentos dos rios Jurubatuba e Diana estão fora da ação dos efluentes do pólo industrial.

Todos os rios numa bacia de drenagem têm por destino o seu nível de base, que pode ser definido como o local de menor elevação em relação ao qual um rio pode erodir seu próprio canal (Riccomini, et al, 2000). Assim, o transporte sedimentar que se encontra hoje na escarpa da Serra do Mar fornece os sedimentos para o mar, por esta razão, costuma-se denominá-lo área-fonte e as rochas nele existentes, rochas-fontes (Giannini et al., 2000).

No vale do rio Cubatão, de um modo geral, parecem predominar rochas de menor resistência à erosão como micaxistos e filitos, embora os gnaisses de vários tipos sejam representados com maior frequência entre os seixos, calhaus e matacões transportados pelo rio. A crista em frente à escarpa é composta de migmatitos e gnaisses quartzíticos, rochas duras que devem, portanto ter retardado o recuo das escarpas (Suguio, 1969). A rede de drenagem na região do rio Cubatão abrange o padrão paralelo desenvolvido nas regiões com declividade acentuada, como também, arranjo retangular em função de planos de fraqueza ortogonais, este tipo é condicionado pela falha de Cubatão e seus tributários paralelos entre si. É possível notar que os rios Jurubatuba, Quilombo e Diana, em geral se orientam em direção NE condicionado pela estruturação regional.

Segundo o mapa realizado por Suguio (1978), o município de Cubatão está inserido na interface entre sedimentos flúvio-lagunares e de baías (areia e argila) com sedimentos de mangue e de pântano associados (areias e argilas). Em suma, a sedimentação quaternária da baixada litorânea é representada por sedimentos fluviais dos rios que descem das encostas das serras, principalmente os rios Quilombo, Cubatão, Mogi, Jurubatuba, Perequê e Branco; por sedimentos lagunares e marinhos, localizados nos estuários de Santos e São Vicente, e pelas manchas de solos coluvionares e talus das encostas da serra (FIGURA 1).

2.2 Geomorfologia

Segundo Almeida (1974) o relevo paulista é dividido em Províncias Geomorfológicas, que correspondem às grandes divisões de sua geologia. A área em estudo situa-se na Província Costeira, segundo o citado autor, e corresponde ao encontro de duas zonas: uma descontínua,

e denominada de Baixadas Litorâneas; e outra contínua, denominada Serranias Costeiras, que são sub-divididas em Serra do Mar e Serra de Paranapiacaba.

A Baixada Santista abrange os municípios de Bertioga, Guarujá, Santos, São Vicente, Cubatão, Praia Grande, Monguaguá, Itanhaém e Peruíbe, que se constituem um verdadeiro golfo, fechado por duas importantes ilhas, a de Santo Amaro e a de São Vicente, que são estreitamente ligadas ao continente. Apresenta superfícies aplainadas por agradação ligadas à atuação de processos litorâneos que refletem, com maior ou menor intensidade, a influência da ação construtiva do mar em sua gênese e o papel da ação fluvial, que não pode ser menosprezada, de tal modo que os sistemas resultantes são em certos casos produtos mistos destes agentes.

Em Cubatão, as planícies costeiras constituem as superfícies aplainadas por agradação e são terrenos mais ou menos planos, de distribuição descontínua ao longo da orla marítima. Estes se situam a altitudes baixas, próximas ao nível do mar, com drenagem de baixa densidade, padrão meandrante, pois os rios encontram-se na porção final de seus cursos. Em certos locais se reconhecem padrões do tipo anastomosado ou difuso, como no caso dos mangues, sujeitos à oscilação das marés e com vegetação e sedimentação típica.

Ao mesmo tempo, as escarpas da Serra do Mar sofrem a ação contínua dos processos de denudação pela ação intempérica, com predomínio do transporte de sedimentos em detrimento de sua deposição, salientando relevos de degradação como: relevo de morros e relevo montanhoso (IPT, 1981). Os relevos de morros predominam declividades médias a altas e amplitudes locais de 100 a 300 metros. No geral, ocorrem na forma de morros isolados com topos arredondados e vertentes ravinadas de perfis convexos a retilíneos. Apresentam drenagens de média a alta densidade, padrão dentrítico, vales fechados ocorrendo de forma isolada nas planícies costeiras. Exemplos na área em estudo são os morros Mazagão, Guarapá e Piaçaguera. Já os relevos montanhosos, predominam declividades médias a altas, amplitudes locais acima de 300 metros, e apresentam a forma de serras alongadas com topos angulosos, vertentes ravinadas com perfis retilíneos, por vezes abruptos. Drenagem de alta densidade, padrão paralelo e vales fechados. Exemplos destes relevos em Cubatão são: a Serra do Quilombo e Morro da Diana.

O Planalto Atlântico, caracterizado por alta energia e intensa atuação de processos de degradação, são em geral expressivos com escarpas que predominam altas declividades e amplitudes maiores que 100 metros. Apresenta escarpas desfeitas em anfiteatros separados por espigões, topos angulosos, vertentes com perfis retilíneos e com drenagens de altas densidades, padrão subparalelo a dentrítico e com vales fechados. Exemplos destes relevos

são a Serra de Cubatão, Serra do Morrão e Serra do Quilombo, ambas sub-unidades da Serra do Mar como macroestrutura.

2.3 Histórico de Contaminação por Pb em Cubatão

O chumbo geralmente está associado à indústria de extração, beneficiamento e fundição do metal, indústrias de acumuladores, tintas, em formulação de pesticidas, em soldas e aditivos, e ocorre como contaminante em efluentes de indústrias de refino de petróleo, petroquímicas e siderúrgicas, entre outras.

Em águas do fundo do mar, a concentração normal de chumbo é cerca de $0,3\mu\text{g/L}$. Em águas superficiais esta concentração é bem maior devido ao transporte desse metal pela atmosfera, resultando em altas concentrações. Estudos realizados em 1974/75 e 1976 na região da Baixada Santista, pela Cetesb (1978) mostraram teores de chumbo dentro dos limites recomendados para a proteção do ambiente marinho. De uma maneira geral, o chumbo apresenta teores médios baixos, porém em comparação com os limites recomendados para a proteção da vida aquática, observa-se que estes resultados estão próximos àqueles limites ou mesmo superam o valor de $0,05\text{ mg/L}$ fixado como limite de segurança. Isto determina um provável efeito nocivo ao meio ambiente por parte do Pb.

Outro relatório elaborado pela Cetesb (*apud* Cetesb, 1981) apresenta algumas informações acerca de alguns metais pesados detectados nos efluentes de indústrias. Por exemplo, a Fábrica de Fertilizantes Fafer lançou até $0,04\text{ mg/L}$ de Pb no rio Cubatão, a Refinaria Presidente Bernardes (Petrobrás) lançou no rio Cubatão teores variáveis de chumbo (até $132,8\text{g/h}$) e a Cia. Brasileira de Estireno lançou 2106g/h de chumbo no rio Cubatão. Tais informações foram obtidas no período de 1979 a março de 1980.

Os teores médios de chumbo detectados nas águas dos estuários e baía de Santos variaram de $0,004$ a $0,01\text{ mg/L}$ nas águas de superfície e de $0,006$ a $0,021\text{ mg/L}$ nas águas de fundo. Estes valores são comparáveis aos teores observados nas águas do Pacífico e Mediterrâneo anterior à industrialização ($0,020$ e $0,035\text{ mg/L}$), evidenciando que os estuários e baía de Santos apresentam ausência de contaminação por chumbo. Em sedimentos verificaram-se valores mais elevados nos estuários, onde se localiza o complexo industrial de Cubatão, evidenciando que, pelo menos, alguma quantidade de chumbo é introduzida por essas indústrias (Cetesb, 1981).

Comparando com os teores em 1976/77 o Pb apresentou um quadro similar e mostra que a situação está estacionária sem aumento perceptível de contaminação por chumbo na área.

O ambiente natural da Serra do Mar sofreu e ainda sofre diversas alterações decorrentes de ocupação humana. É possível afirmar que o maior impacto sobre a vegetação da Serra do Mar em Cubatão foi, sem dúvida, aquele provocado às plantas em decorrência da ação de poluentes tóxicos emitidos pelas indústrias instaladas na região (Cetesb, 1990). Um estudo da caracterização de aerossóis no centro da cidade de Cubatão forneceu como as principais fontes formadoras de partículas totais em suspensão, a poeira de rua (35,01%), os veículos (21,76%) e sulfato de amônio (15,60%). Os metais tóxicos tais como cádmio, chumbo, mercúrio, etc., se encontraram em níveis muito baixos ou mesmo abaixo do limite de detecção (Cetesb, 1991).

Na Baixada Santista as principais fontes potenciais de poluição podem ser reunidas em cinco grandes grupos: despejos industriais, esgotos domésticos, portos, descarga da Billings e agricultura/pecuária. Segundo Cetesb (1981) o chumbo foi pesquisado em quatro campanhas, e seus resultados, com exceção da campanha de dezembro de 1979, mostraram teores no geral dentro dos limites recomendados para a proteção do ambiente marinho. Os resultados foram confrontados com concentrações *background* de metais em sedimentos costeiros, baseado numa média de cinco áreas da Califórnia.

Concluiu-se que nas campanhas de março e julho de 1980 houve uma distribuição uniforme de chumbo no estuário e na baía com valores em geral inferiores a 6 μ g/g, com exceção do rio Casqueiro que apresentou 8 μ g/g. Em novembro de 1980, algumas concentrações aumentaram atingindo 48 μ g/g, muito superior ao valor de referência, não sendo encontrada a causa deste aumento.

Os sistemas estuários de Santos e São Vicente representam os mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros. A região abriga o maior porto da América Latina (o Porto de Santos) e o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão. Esta atividade industrial, de alto potencial poluidor, fez dos estuários de Santos e São Vicente grandes receptores de resíduos tóxicos e efluentes líquidos contaminados (Cetesb, 2001b).

Em relatório sobre o sistema estuário Santos-São Vicente, elaborado pela Cetesb (2001), disponível no site da Cetesb, a legislação ambiental brasileira não dispõe de critérios de qualidade de sedimento e também não existem dados de valores basais das substâncias químicas em sedimentos da região de estudo. Considerando estes fatos e a presença indiscutível de diversas fontes de contaminação na Baixada Santista, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense (ENVIRONMENT CANADA, 1999a) e FDEP (1994), que apresentam dois níveis de classificação: TEL ("Threshold Effect Level") (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos

aquáticos) e PEL ("Probable Effect Level") (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos), veja na TABELA 1.

A concentração média de chumbo nos sedimentos coletados em 1979 pela Cetesb (1981) variou de 8,3 a 17,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 37,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no estuário de Santos, de 0,3 a 11,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 28,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no estuário de São Vicente e de 2,2 a 12,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 25,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$) na baía de Santos. Em 1989, observaram-se níveis máximos de 26,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos sedimentos do estuário de Santos e de 41,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rios em Cubatão. Em 1999, as concentrações máximas de chumbo nos sedimentos foram de 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rios de Cubatão, 295 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (na Cosipa), 66 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (no rio Santo Amaro) e 26 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o restante do estuário de Santos.

Dado de 1999 no estuário de São Vicente apresentou o nível de chumbo no sedimento de 36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e, no ambiente marinho, 35 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Estes dados indicam a presença de uma contaminação por chumbo nos sedimentos de todos os ecossistemas aquáticos da região, sobretudo próximo às principais fontes do poluente.

O lançamento de poluentes, mesmo que temporariamente ou definitivamente suspenso, contribuiu para a contaminação do sistema hídrico, já que existe uma tendência de acumulação nos sedimentos e nos organismos aquáticos. Outro aspecto a ser considerado é que na maior parte dos casos em que foram encontrados os poluentes nos efluentes controlados, estes se encontraram dentro dos padrões legais de lançamento. Assim, pode-se inferir que os resultados de contaminação observados na área de estudo são devidos a um lançamento contínuo de poluentes, de diferentes fontes, que vão sendo acumulados nos diferentes compartimentos dos ecossistemas atingidos (Cetesb, 2001).

A represa Billings representou uma outra fonte potencial de poluição para o sistema estuarino. Até 1988, a represa recebia contaminação por esgotos e efluentes industriais de praticamente toda a Região Metropolitana de São Paulo, situada na bacia do alto Tietê, devido à reversão do fluxo do Rio Pinheiros. Os poluentes eram transferidos para o rio Cubatão pelas águas utilizadas na geração de energia elétrica pela Usina Henry Bordeen e contribuíram para a poluição do estuário de Santos. A partir de 1992, a Billings teve reduzido drasticamente a contribuição de águas poluídas devido à suspensão do bombeamento das águas do rio Pinheiros.

Tabela 1- Critérios de qualidade de sedimentos segundo Environment Canada e FDEP(*), extraído de CETESB, 2001b.

Poluentes (ug/g)	Environment Canada (1999)			
	Água Doce		Água Salobra / Salina	
	TEL	PEL	TEL	PEL
Arsênio	5,9	17	7,24	41,6
Cádmio	0,6	3,5	0,7	4,21
Chumbo	35	91,3	30,2	112
Cobre	35,7	197	18,7	108
Cromo	37,3	90	52,3	160
Mercúrio	0,17	0,486	0,13	0,696
Níquel	18*	35,9*	15,9*	42,8*
Zinco	123	315	124	271

TEL-Threshold Effect Level -concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL-Probable Effect Level - concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

As principais fontes industriais detectadas pela Cetesb são a RPBC-PETROBRÁS e a Ultrafertil-CB, que lança seus efluentes no rio Cubatão. As concentrações de chumbo encontrados nos efluentes da primeira serem até 100 vezes superiores às encontradas na segunda. Já os efluentes da Cosipa e da Dow Química são lançados diretamente no estuário de Santos. Como outras fontes potenciais, existem o Lixão de Pilões, o canal de fuga da Usina Henry Borden e a DTCS-Cubatão. Esta última possui resíduos de chumbo enterrados de forma irregular em área próxima ao terminal, sendo ainda desconhecidos os riscos para o solo e as águas subterrâneas (CETESB, 2001).

Relatório sobre o sistema estuário Santos – São Vicente (Cetesb, 2001) mostra que houve uma redução significativa do lançamento de metais pesados industriais de Cubatão nos rios e estuários. Passou de 1.467 ton/ano em 1984 para 44 ton/ano no ano 1994.

2.4 Isótopos de Pb nas Ciências Ambientais

O Chumbo ocorre na natureza em quatro isótopos, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb e ^{204}Pb , sendo este último, o único não formado pelo decaimento radioativo, portanto com valores que são constantes na natureza e assim considerados como isótopos de referência para o cálculo de razões isotópicas. Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são produtos finais da série de decaimento radioativo: $^{238}\text{U} \Rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \Rightarrow ^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th} \Rightarrow ^{208}\text{Pb}$, com meias-vidas de, $4,5 \times 10^9$, $0,71 \times 10^9$ e $14,1 \times 10^9$ anos, respectivamente.

A evolução dos isótopos de chumbo em rochas e depósitos minerais, ao longo do tempo geológico, é complexa. Desta forma, a evolução dos isótopos de chumbo em uma rocha se dá desde a cristalização (no caso de uma rocha ígnea) e depende de suas razões U/Pb e Th/Pb; quanto mais altas forem, mais radiogênicos serão as composições isotópicas de chumbo medidas, hoje, na rocha. No entanto, as galenas, principal mineral dos depósitos de chumbo, não contêm quantidades significativas de urânio e tório em sua estrutura cristalina e suas razões U/Pb e Th/Pb são baixas e não ocorrerá a produção de chumbo radiogênico após a sua formação. Conseqüentemente as galenas guardam a composição isotópica de chumbo da época da sua formação. Por esse motivo, cada depósito mineral de chumbo possui composições isotópicas distinta, conhecidas como assinatura isotópica, que varia em função da idade do depósito e da fonte dos fluidos mineralizantes (Faure, 1986).

No caso de estudos ambientais, como os fenômenos estudados são atuais e não há tempo suficiente para que a mudança isotópica ocorra por desintegração radioativa, os isótopos de Pb portam-se como isótopos estáveis.

Poucos estudos com isótopos de chumbo ligados aos processos de contaminação antropogênica foram realizados aqui no Brasil. Salientam-se os estudos realizados por Aily (2001), Moura et al. (2002) e Gíorgia et al. (2004).

Aily (2001) caracterizou as razões isotópicas das fontes de Pb antropogênico, como por exemplo, gasolina, álcool, fuligem de escapamento, emissões industriais, rocha e partículas de poeira de rua, e comparou com os valores encontrados para a atmosfera da região metropolitana de São Paulo (água de chuva e aerossóis).

Percebeu-se que as razões isotópicas de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinadas em aerossóis e água da chuva são semelhantes e podem indicar que partículas finas, em suspensão na atmosfera, são carregadas durante a precipitação (Aily, 2001).

A correlação positiva entre as razões isotópicas de material particulado e água da chuva se mantêm, em diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, que define uma reta que deve representar a mistura de componentes, em proporções variadas, com diferentes assinaturas

isotópicas provenientes de fontes distintas, cujas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ podem variar, entre 0,780 e 0,900 (Aily, op cit.).

A mesma autora verifica que composições mais radiogênicas podem ser provocadas por massa de ar, ou fontes industriais locais, além do que, as concentrações de Pb variam em função da sazonalidade, onde os maiores teores de Pb foram determinados no inverno (média $60,56 \pm 43,38$ ng/m³) e os menores no verão (média $36,14 \pm 37,80$ ng/m³) evidenciando a função das condições meteorológicas na dispersão dos poluentes.

As concentrações de Pb são menores na gasolina em comparação com etanol, as razões mais radiogênicas são dos filtros industriais e lingotes de Pb, e a queima de madeira também é fonte emissora significativa de Pb para a atmosfera, comprovada pela festa junina ocorrida no Instituto de Geociências da USP em 2000, com teor de 179,41ng/m³ em relação ao dia anterior que apresentou 45,44ng/m³. As composições isotópicas de Pb geogênico (padrão de composição isotópica de Pb dos materiais naturais isentos de contaminação antropogênica), obtidas em rocha total e em feldspatos são as mais radiogênicas comparadas às demais amostras analisadas por Aily (2001).

Moura et al. (2002) aplicou os isótopos de Pb como ferramenta para o estudo de metais pesados no meio ambiente na região metropolitana de Belém, PA. O autor nota mudanças nas razões isotópicas de sedimentos em relação à proximidade de indústrias desativadas, rodovias e áreas urbanizadas, quando comparadas às partes mais afastadas. Chegam a valores significativamente distintos, como acontece, por exemplo, com a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, que assume valor de 1,145 para uma amostra de sedimento do fundo da lagoa de estabilização de um aterro sanitário, em comparação com o valor de 1,202 em uma amostra de solo coletado nas imediações do aterro. É possível distinguir dois conjuntos de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, uma nas áreas com atividade industrial ou com clara influência antropogênica, que apresentam razões isotópicas menos radiogênicas 1,16, muito semelhantes às encontradas em aerossóis em cidades brasileiras (Belém - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15$; Recife - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,141$; Rio de Janeiro - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,162$; São Paulo - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,168$ – citado por Moura *et al.* 2002), e diferem significativamente das áreas ainda livres de contribuição antropogênica, que apresentam razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,19$.

Góia et al. (2004) estudaram sedimentos depositados no Lago Paranoá, um reservatório artificial em Brasília, criado a 44 anos. As composições isotópicas de Pb nos sedimentos foram obtidas em três diferentes frações de amostras: lixiviada, residual e total. A fase lixiviada se mostrou a mais eficiente para distinguir entre composições de origem antropogênica e natural. É reconhecida uma importante fonte de contaminação por descarga de esgoto tratado gerando elevadas concentrações de Pb (máx. de 37.68 ppm) e modificações significativas na

composição isotópica de Pb, comparativamente ao *background* geogênico regional. A contaminação nos sedimentos ocasionada por atividade antrópica produziu composições isotópicas de Pb menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15-1,17$) em relação à composição natural da região ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,19-1,25$).

Este tema no Brasil ainda cria raízes e estudos internacionais confirmam que os poluentes, no geral, apresentam composições isotópicas de Pb distintas das composições isotópicas dos materiais naturais (Hansmann et al., 2000).

É possível contrastar em perfis de solo que as concentrações de Pb e razões isotópicas, com o aumento da profundidade, mostram diferenças significativas, possibilitando a distinção de ambientes poluídos daqueles não poluídos (Hansmann et al., op. cit.). Existem variações nas concentrações de Pb em profundidade, e uma influência marcante na proximidade de rodovias em comparação com áreas distantes destas.

Existem poucas variações das razões isotópicas de Pb entre diferentes amostras de incineradores industriais. Entre 1975 a 1993, os resíduos de incineradores industriais apresentaram composições radiogênicas entre os poluentes analisados ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,95$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37,8$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1,15$) e são muito similares aos determinados pelos incineradores industriais na França e Alemanha (Hansmann, et al. 2000). Outra semelhança são as amostras coletadas em túneis e escapamentos de carros que apresentam razões isotópicas similares aos usados para a produção de Pb tetraetileno usado na gasolina. Além do que, os aerossóis apresentam uma provável mistura entre os derivados do tráfico de veículos e dos incineradores industriais. Contudo, a composição isotópica do tráfico de veículos são as menos radiogênicas entre as principais fontes de poluição (Hansmann, et al. op.cit.).

As razões isotópicas de Pb realizadas em neve, na Antártida e na Groelândia, são semelhantes aos derivados das emissões pela queima da gasolina, e sugerem como fonte, as emissões pelos Estados Unidos, Eurásia e hemisfério sul. Os contaminantes teriam sido transportados e depositados pela ação dos ventos (Rosman & Chisholm, 1996), mostrando a grande capacidade de transporte de Pb por ação eólica.

Gulson et al. (1981) estudaram perfis de solo em áreas urbanas e rurais, na região de Adelaide, no sul da Austrália, e constataram que os perfis, em diferentes distâncias em relação à Adelaide, possuem diferentes concentrações em Pb. Normalmente, as concentrações de Pb para os primeiros 10cm do perfil do solo são mais altas e as composições isotópicas tornam-se mais radiogênicas em maiores profundidades, mostrando a diminuição de contaminação antropogênica à medida que aumenta a profundidade.

Investigações utilizando razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em filtros de ar, líquens, resíduos de incineradores e gasolina em Helsinki, Finlândia, possibilitaram a distinção de assinaturas isotópicas para cada material analisado. Assim, investigações das concentrações de Pb na atmosfera da região central de Helsinki indicaram que as principais fontes de emissão de Pb atmosférico são provenientes do tráfego de automóveis, combustão de escória em incineradores e fundição de chumbo (Jaakkola et. al. 1983).

2.5 Isótopos de Sr nas Ciências Ambientais

Quando as rochas ígneas ou metamórficas são expostas às condições de superfície e aos processos intempéricos, desagregam-se e são química e fisicamente alteradas. Os minerais portadores de Sr (plagioclásio, piroxênios, anfibólios e calcita) são mais facilmente alterados, tornando este elemento livre para novas trocas. Enquanto isso, micas e K-feldspatos (portadores de Rb) são mais resistentes, preservando sua composição. Isto é demonstrado pela tendência ao progressivo aumento da razão Rb/Sr em perfis de intemperismo, acompanhando o aumento do grau de alteração (Faure, 1984).

As águas superficiais refletem o conteúdo de Sr dos minerais solúveis que compõem as rochas regionais. Em geral, para rochas antigas compostas de minerais silicáticos, o intemperismo resulta em soluções que contêm baixas concentrações de Sr e altas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comparadas com as rochas carbonáticas e evaporitos. Esta relação possibilita o uso de Sr como um natural traçador em estudos de drenagens com influência de diferentes tipos de rochas ou mesmo para reconhecimento dos movimentos das águas subterrâneas (Faure, 1986).

Um exemplo deste potencial traçador da fonte de Sr é o estudo realizado por Naftz et al. (1997), que utilizou valores de $\delta^{87}\text{Sr}$. Estes valores significam a divergência da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as amostras de água subterrânea e os valores encontrados para as águas marinhas, que apresentam composições dissolvidas de Sr globalmente uniformes (0,70920).

Assim, para determinar a fonte da salinidade do aquífero Navajo, localizado na área de Greater Aneth Oil Field, Utah – USA, que sugeria sua salinidade associada à produção de óleo e sua possível re-injeção no aquífero de Navajo, foram pesquisadas as diferenças significativas da composição de $\delta^{87}\text{Sr}$. As amostras de água subterrânea do sudeste de Utah foram usadas para determinar se a salmoura do campo de óleo ou as águas provenientes do aquífero do Paleozóico Superior seriam as possíveis fontes da salinidade do aquífero de Navajo. Assim, os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ para a salmoura do campo de óleo são negativos em comparação aos valores encontrados para o aquífero Navajo, o que indica que o campo de

óleo não é a fonte de salinidade do aquífero de Navajo. Assim, os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ do aquífero do Paleozóico Superior mostraram a média das composições isotópicas muito similares aos valores para a maior salinidade do aquífero Navajo (Naftz, et al. 1997).

Em geral, os isótopos de Sr em questões ambientais foram mais utilizados nos estudos de contaminações de água, por efluentes ou por meio da interação da água com rochas percoladas, especialmente carbonatos (Faure, 1986; Naftz, et al. 1997). Entretanto, estes estudos já demonstram o potencial da utilização da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, para detectar contaminações provenientes de materiais enriquecidos em Sr, como indústrias de fertilizantes, que utilizam fosfatos, ou indústrias cimenteiras, que operam com materiais de composição carbonática, ricos em Sr. Para isto, é conveniente a amostragem dos resíduos das indústrias cimenteiras e de fertilizantes para comparar suas razões isotópicas com as composições encontradas nos sedimentos.

Um estudo do comportamento de Sr em solos contaminados por metais pesados realizado por Steinmann et al. (1997) indicou a não distinção entre Sr antropogênico e solos derivados de rochas silicáticas. As amostras de solo analisadas foram lixiviadas em quatro etapas a fim de detectar o Sr antropogênico, porém o resíduo das etapas de lixiviação das amostras foram comparados com o resíduo de filtro de ar industrial, e para este caso em especial, apresentaram composições isotópicas similares não sendo possível sua distinção.

Assim, a justificativa para utilização dos isótopos de Sr é que estes poderão identificar contaminações nos locais que recebem os produtos lixiviados de pilhas de matéria prima ou de rejeito das indústrias de fertilizantes e de cimento, cujos materiais possuem alto teor de Sr, com composições isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ claramente distintas das composições isotópicas de Sr das rochas e sedimentos regionais, além de outros resíduos, como os domésticos e industriais que contenham concentrações menores de Sr.

2.6 Mobilidade de Pb e Sr no Ambiente Supergênico

A mobilidade de um elemento pode ser definida como a facilidade com que ele se move em um certo ambiente, e pode ser dividida em química e mecânica. Um guia aproximado para a mobilidade é dado pelo potencial iônico, que é o quociente da carga iônica pelo raio iônico. Neste caso, o Sr^{+2} e Pb^{+2} são cátions móveis, entretanto o Pb^{+4} é considerado um cátion imóvel (Licht, 1998).

O pH é um dos fatores mais importantes na mobilidade e na mobilização dos elementos em solução. Os elementos como Cu, Pb e Zn são móveis apenas em condições ácidas, já que o pH de hidrólise são 5,3, 6,0 e 7, respectivamente. Em valores de pH menos ácidos ou alcalinos, a adsorção de íons em argilas e óxidos é maior. Em condições ambientais redutoras

o Pb apresenta-se muito pouco móvel. Outro fator importante na mobilidade é a presença de matéria orgânica que apresenta uma capacidade de troca de cátions muito superior à capacidade de troca pelas argilas (Licht, *op.cit.*).

O Pb^{+2} apresenta maior afinidade de adsorção para óxidos amorfos de Fe, goetita, óxidos de Al amorfos e substâncias húmicas. Para Sr^{+2} as afinidades de adsorção são com óxidos de Mn, óxidos amorfos de Fe e óxidos de Al amorfos, porém com menor afinidade quando comparados a outros elementos.

As argilas desempenham um papel importante na mobilidade dos elementos no ambiente superficial. Isto está relacionado à capacidade de troca de cátions desse grupo de minerais. As unidades estruturais dos argilominerais são os fatores determinantes pela quais diferentes argilominerais apresentam capacidades de troca de cátions mais elevadas que outros. Por exemplo, as unidades estruturais da caolinita não permitem a entrada de H_2O ou cátions, e, diferentemente, as unidades estruturais da esmectita facilitam a movimentação em suas unidades estruturais. O pH também desempenha papel importante na determinação da capacidade de sorção das argilas. As esmectitas, por exemplo, têm uma pequena capacidade de íons em ambientes ácidos, visto que o H^+ é preferencialmente adsorvido, deixando os outros cátions liberados para migração (Licht, 1998).

3 MÉTODOS DE TRABALHO

3.1 Levantamento Bibliográfico

Os recursos disponíveis para o levantamento bibliográfico foram disponibilizados pela internet e pela consulta de acervos das bibliotecas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, Centro Paulista de Estudos Geológicos - CEPEGE e da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - CETESB.

Os estudos abrangeram a pesquisa sobre aplicação de isótopos radiogênicos em ciências ambientais, sobre a geologia e geomorfologia da área em estudo e do histórico de contaminação em Cubatão.

3.2 Pontos de Amostragens

A amostragem envolveu um total de nove pontos de coleta, seis dos quais são constituídos por sedimentos das margens dos rios Cubatão, Perequê e Mogi, que constituem os corpos receptores dos efluentes industriais do município e das águas contaminadas do Sistema AltoTietê (Região Metropolitana de São Paulo), via canal de fuga da Usina Hidrelétrica

Henry Borden, e os rios Jurubatuba e Diana que estão fora do contexto dos efluentes do pólo industrial. Em geral, são corpos de água doce com pequena ou nenhuma influência da cunha salina. As demais amostras são das rochas metamórficas e graníticas regionais localizadas na antiga Pedreira do morro Mazagão, e em afloramentos na Serra do Quilombo e Serra do Morrão (FIGURA 2), visando a caracterização de Pb e Sr geogênico.

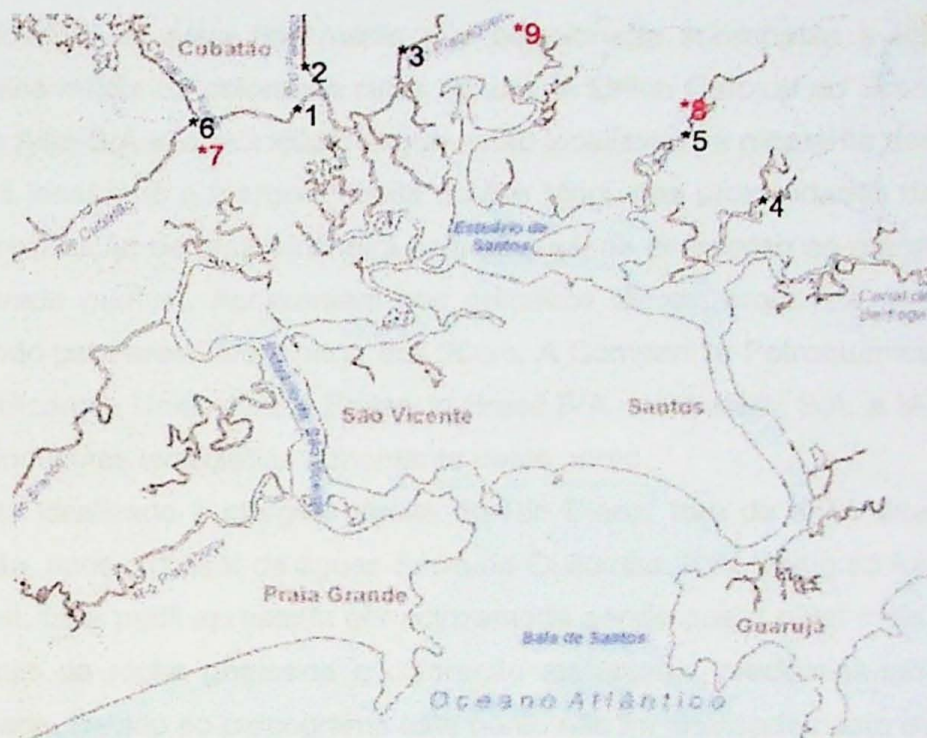


Figura 2 - Mapa de Localização das amostras (perfil de sedimento em preto e rochas regionais em vermelho)

As coletas das amostras de sedimentos e rochas cristalinas da área em estudo foram efetuadas em três etapas de campo. A primeira consistiu do reconhecimento da área e da seleção dos pontos de amostragem. A segunda, realizada em setembro, coletou amostras de sedimento num total de seis pontos de coleta. A terceira, e última etapa de campo coletaram três pontos correspondentes às rochas cristalinas. A seguir serão descritos em maior detalhe cada ponto de coleta (as fotos estão apresentadas no ANEXO A).

Ponto 1 - está localizado na margem direita do Rio Cubatão, nas proximidades do centro da cidade. Neste ponto, foi realizada uma trincheira de 50cm de profundidade (FOTO 1), que em geral, apresentou areia fina média de cor marrom em até aproximadamente 40cm, com poucas intercalações centimétricas mais arenosas e acinzentadas, sendo que, a partir dos 40cm, apresenta-se mais arenoso e acinzentado do que os horizontes superiores. A Companhia Santista de Papel, o Canal de Fuga da Usina Henry Borden, a Fábrica de

Fertilizantes FAFER e a Refinaria Presidente Bernardes PETROBRAS são as indústrias que estão localizadas a montante deste ponto.

Ponto 2 - está localizado na margem esquerda do Rio Perequê, nas proximidades da trilha do trem. Foi realizado uma trincheira de 40 cm de profundidade com o restante (10cm) coletado com trado manual (FOTO 2). Neste perfil é possível distinguir dois horizontes de sedimento, o primeiro horizonte é superficial, tem aproximadamente 10cm e apresenta cor marrom, com predomínio de areia fina média mal selecionada sobreposta a um segundo horizonte de areia fina média de coloração cinza escura. A Union Carbide do Brasil S/A e as Indústrias Químicas Alba S/A são as indústrias que estão localizadas a montante deste ponto.

Ponto 3 - está localizado a margem direita do Rio Mogi, nas proximidades da COSIPA. Não foi possível a realização de uma trincheira pela dificuldade de acesso às margens do rio, sendo utilizado o trado manual. Apresentam nos primeiros 20 cm areia fina, média e mal selecionada passando para areia fina a partir dos 20cm. A Companhia Petroquímica Brasileira COPEBRAS, a Fertilizantes União S/A, a Bayer do Brasil S/A, a Ultrafertil S/A, a IAP Ltda e a Manah S/A são as indústrias localizadas a montante deste ponto.

Ponto 4 - está localizado a margem direita do Rio Diana, fora da ação direta do pólo industrial de Cubatão, após o divisor de águas Serra do Quilombo. Este ponto só foi possível o uso de trado manual. Este perfil apresenta cor acinzentada sendo que o nível mais superficial apresenta fragmentos de rocha gnaissica e coloração alaranjada, predominando areia fina média mal selecionada. Devido ao cronograma este ponto não foi analisado neste estudo.

Ponto 5 - está localizado a margem direita do Rio Jurubatuba, fora da ação direta do pólo industrial de Cubatão, após o divisor de águas denominado Serra do Quilombo. Foi realizado uma trincheira de 30 cm de profundidade com o restante (20cm) coletado com trado manual. Este perfil apresenta cor cinza escuro, com predomínio de areia fina média mal selecionada.

Ponto 6 - está localizado na margem direita do Rio Cubatão, nas proximidades da Usina Henry Bordeen. Foi realizada uma trincheira de 50cm de profundidade na margem do rio (FOTO 3). Este perfil apresenta cor marrom clara nos primeiros 30 cm passando para cinza, com predomínio de areia fina-média e grossa mal selecionada em todo o perfil. Devido ao cronograma este ponto não foi analisado neste estudo.

Ponto 7 - está localizado na Pedreira desativada do Morro Mazagão sendo distintos dois litotipos principais, um constituído de gnaisses-migmatitos de estrutura oftalmítica e um sericita quartzo xisto de granulação média-grossa, no qual foram amostrados (FOTO 4).

Ponto 8 - está localizado na Serra do Quilombo, aproximadamente 500m do ponto 4 e corresponde a um biotita-gnaiss de estruturas estromatíticas com feldspatos porfiróides e sigmoidais (FOTO 5).

Ponto 9 - está localizado na Serra do Morrão, aproximadamente 500m na estrada vicinal de acesso ao Sítio Quilombo, onde afloram matacões expressivos de rocha granitóide equigranular leucocrática, denominada de Granito Serra do Morrão (FOTO 6).

3.2.1 Método de Amostragem

Para cada drenagem selecionada o procedimento de amostragem dos sedimentos consistiram da execução de trincheira com a exposição de um perfil de 50 cm de profundidade na margem da drenagem. A coleta foi realizada em intervalos regulares em profundidades de 0-5cm, 5-10cm, 10-20cm, 20-30cm e 40-50cm. Para isto foram utilizados os seguintes materiais:

- enxada e trado manual para execução de sondagens e trincheiras;
- álcool para descontaminação dos materiais para cada intervalo de coleta;
- sacos plásticos para acondicionamento das amostras coletadas.

As rochas regionais que constituem o substrato rochoso dos sedimentos estudados foram amostradas na pedreira desativada do Morro Mazagão, nas proximidades da rodovia Anchieta, e, nos afloramentos da Serra do Morrão e Serra do Quilombo.

3.3 Preparação das Amostras

Os sedimentos coletados foram tratados conforme os itens a seguir:

- (a) homogeneizados e separados duas alíquotas;
- (b) secadas em estufa de 40°C;
- (c) uma alíquota peneirada em malha de 2mm de diâmetro para a retirada de impurezas e detritos (rocha total) e outra alíquota peneirada e retirada a fração <150mesh (fração fina);
- (d) separadas três alíquotas, respectivamente, para análises isotópicas de Pb, Sr, e análises químicas por fluorescência de raios-X;

As amostras de rochas cristalinas foram pulverizadas em moinho de bola e separadas três alíquotas. Encaminhadas, respectivamente, para análises isotópicas de Sr, Pb e análises químicas por Fluorescência de Raios-X.

3.4 Análises Laboratoriais

Foram realizadas análises químicas por fluorescência de Raios-X (FRX) com a finalidade de medir os teores de metais pesados como Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, e Sr e F, para cada intervalo de coleta dos sedimentos e das rochas regionais da área em estudo. A finalidade é constatar ou não a contaminação antropogênica por metais pesados nos sedimentos dos rios Cubatão, Perequê, Mogi e Jurubatuba.

Também foram realizadas análises isotópicas que consistiram de medidas por espectrômetro de massa das composições isotópicas de Sr e Pb. Todas as análises laboratoriais foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo-USP.

3.4.1 Análises por Fluorescência de Raios - X

As alíquotas previamente separadas para esta finalidade foram moídas, microionizadas em moinho de ágata e prensadas em pastilhas padrões para posterior encaminhamento ao laboratório químico de FRX da Universidade de São Paulo.

3.4.2 Tratamento Químico para Separação de Sr e Pb

O procedimento laboratorial para análise isotópica de Pb, seguiu critérios desenvolvidos pelo Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo-USP), e está sumarizado a seguir:

- Pesar 150 mg de amostra;
- Adicionar 3 mL de uma mistura de HCl 3N + HNO₃ 3,5N;
- Aquecer por 30 min em chapa;
- Deixar 24 horas de repouso para decantação;
- Centrifugar a solução;
- Separar fase líquida – L1;
- Passar resíduo do savillex para o tubo de ensaio adicionar H₂O;
- Centrifugar e juntar solução com L1;
- Passar resíduo do tubo de ensaio para o savillex;
- Secar resíduo;
- Pesar – massa dissolvida em L1;
- Adicionar 1 mL de HNO₃ + 3 mL de HF ao resíduo;
- Transferir solução + resíduo para bomba tipo Parr;
- Deixar em estufa a 150 °C por 3 dias;
- Evaporar solução;

- Adicionar 6 mL de HCl 6N;
- Deixar em estufa por 24 horas;
- Transferir solução para savillex - L2;
- Fazer alíquota diluição isotópica (DI) do L1 e L2;
- 10 % da solução e 20 μ L de spike – USP # 1A;

Após as soluções de L1 e L2:

- Evaporar soluções;
- Adicionar ~ 1mL de HBr 0,7N;
- Passar soluções em coluna Biorad modificada por 2X;
- Adicionar 5 μ L H_3PO_4 ;
- Evaporar solução;
- Depositar em filamento de rênio para espectrometria de massa.

Para as análises de Sr o procedimento se baseia em Steinmann et al. (1997) e será sumarizado a seguir:

- Pesagem de 0,5g de amostras;
- Adicionar 4mL de HAc 1 N por 45min;
- Centrifugar a solução;
- Separar fase líquida – L1;
- Passar resíduo do tubo de ensaio para o savillex;
- Secar resíduo;
- Adicionar 4 mL de HCl 1N por 30 min;
- Centrifugar a solução;
- Separar fase líquida – L2;
- Adicionar 4 mL de HNO_3 1N por 30 min;
- Centrifugar a solução;
- Separar fase líquida – L3;
- Adicionar 4 mL HNO_3 + 3 mL de HF ao resíduo;
- Transferir solução + resíduo para bomba tipo Parr;
- Deixar em estufa a 150 °C por 3 dias;
- Evaporar solução;
- Adicionar 6 mL de HCl 6N;
- Deixar em estufa por 24 horas;
- Transferir solução para savillex - Resíduo;

Após as soluções de L1, L2, L3 e Resíduo:

- Evaporar soluções;
- Adicionar 5 μL H_3PO_4 1N;
- Evaporar solução;

Depositar em filamento de Ta para espectrometria de massa.

3.4.3 Análises Isotópicas por Espectrometria de Massa

As análises espectrométricas foram realizadas nos espectrômetros de massa VG354, um deles dotado de 5 coletores e detectores tipo Faraday, e o outro com monocolletor.

A reprodutibilidade analítica para o método Rb-Sr, no Centro de Pesquisas Geocronológicas, é controlada pela repetição de análises do padrão internacional NBS-987 (carbonato de estrôncio), cujo valor médio na época das análises é de $0,710280 \pm 0,00003$ (1σ).

As composições isotópicas de Pb obtidas foram corrigidas para o fracionamento de massa, em função dos valores obtidos em várias determinações do padrão NBS 981.

3.5 Método na Interpretação dos Resultados

Os resultados químicos pela técnica da FRX, principalmente os metais pesados Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, foram comparados com teores medidos em estudos prévios realizados pela CETESB (2001b).

Em seguida comparou-se com critérios da CETESB (2001a) que definiu valores orientadores para solo e propõe três níveis: (i) *valor de referência* de qualidade, que indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo; (ii) *valor de alerta*, que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo e quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle; (iii) *valor de intervenção*, que indica o limite de contaminação acima do qual, existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais, visando a minimização das vias de exposição como a restrição do acesso de pessoas à área e a suspensão do consumo de água subterrânea (Tabela 2).

Estes critérios se basearam em estudos da agência ambiental canadense (ENVIRONMENT CANADA, 1999a) e FDEP (1994) *apud* CETESB (2001a), que apresentam dois níveis de classificação: TEL ("Threshold Effect Level"), concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos, e PEL ("Probable Effect Level"),

concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

Tabela 2: Valores orientadores de solos estabelecidos pela Cetesb (2001)

VALORES ORIENTADORES				
Substância	Solos (mg.kg-1)			
	Referência	Alerta	Intervenção	
			Residencial	Industrial
Chumbo	17	100	350	1200
Cobre	35	60	500	700
Cromo	40	75	700	1000
Níquel	13	30	200	300
Zinco	60	300	1000	1500

No presente estudo analisam-se sedimentos holocênicos, conforme mapa de Suguio (1978), e sendo assim, as comparações a fim de identificar ou não contaminações antropogênicas, visa antes de tudo, à sua toxicidade frente à biota aquática.

Para os perfis que foram identificados como contaminados, pelos critérios acima descritos, foram realizadas análises isotópicas de Pb e Sr e os dados tratados como normalmente são representados pelas pesquisas de isótopos aplicados às ciências ambientais. As razões isotópicas medidas para o elemento Pb são geralmente representadas como $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, normalizadas para o elemento não radiogênico ^{204}Pb , e foram realizadas em duas alíquotas: a primeira, denominada de Lixiviado com (L1) e Resíduo; e, a segunda, pelo Sedimento Total (sem lixiviação).

As razões entre os três isótopos radiogênicos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são vistas em gráficos que relacionam a profundidade e diagramas de dispersão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ que foram comparados com estudos ambientais prévios, principalmente Aily (2001), que apresenta composições isotópicas de gasolina, álcool, fuligem de escapamento e emissões industriais (fontes potenciais de Pb antropogênico). As composições isotópicas do Pb geogênico é aqui representada pelas rochas regionais, compostas de gnaiss-migmatitos e granitóides, e também foram comparadas.

As análises isotópicas de Sr são representadas por razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ realizadas em duas alíquotas: uma para três lixiviados: L1 em HAc; L2 em HCl; L3 em HF+HNO₃; e o Resíduo; e, outra alíquota de sedimento total sem etapa de lixiviação. Os resultados são comparados com a profundidade e teores de Sr, a fim de verificar a existência de assinaturas isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distintas para intervalos anômalos. As composições isotópicas do Sr geogênico, representado pelas rochas regionais, também são comparadas.

Os dados isotópicos obtidos poderão ser separados em grupos, de acordo com os conteúdos de Pb e Sr total e com as proximidades das indústrias de cada tipo consideradas neste estudo (petroquímica, siderúrgica, fertilizantes, cimenteira e química).

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Análises Químicas

Os teores de metais, como Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, foram comparados com os dados obtidos em estudos prévios da CETESB (2001a, 2001b), a fim de comprovar ou não a contaminação dos sedimentos. Para o elemento Sr, de interesse nesta pesquisa, as comparações apenas se efetuaram em relação às rochas regionais, reservatório natural de Sr, e ao elemento F, que são elementos que se apresentam na estrutura cristalina dos minerais do grupo dos fosfatos, utilizados pelas indústrias de fertilizantes.

Nos itens a seguir são apresentados os resultados destas comparações para cada ponto de coleta.

4.1.1 Rio Cubatão

Os dados químicos de FRX para os elementos Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn são apresentados na tabela 2. As rochas regionais consideradas como possíveis áreas fonte dos sedimentos são gnaisses do Morro Mazagão (veja localização dos pontos na folha topográfica no ANEXO B).

Tabela 2: Dados de Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn em ppm para o Rio Cubatão.

N.Campo	Amostra	Cr	Cu	F	Ni	Pb	Sr	Zn
P1 0-5	sedimento	85	40	1047	39	36	81	138
P1 5-10	sedimento	78	39	1052	35	44	74	114
P1 5-10	sedimento	80	36	1651	33	44	76	105
P1 10-20	sedimento	76	36	986	34	33	87	106
P140-50	sedimento	79	38	811	34	43	53	99
P1A (ff)	sedimento	91	56	1085	43	38	85	141
P1B (ff)	sedimento	98	60	825	44	42	91	167
P1DE (ff)	sedimento	112	89	434	39	41	65	141
P - 7A	gnaisse	20	6	1180	10	31	408	44
P - 7B	gnaisse	17	9	731	14	22	412	52

(ff): fração fina (>150 mesh)

No rio Cubatão os teores de Pb dos sedimentos variaram de 33 a 44 ppm, superiores aos gnaisses e xistos (média de 26 ppm), área-fonte dos sedimentos e reservatório natural. Supera o valor de referência da Cetesb (17 ppm), porém não atingem valores superiores ao considerado como de alerta (100 ppm). São equivalentes e pouco acima do limite TEL, no qual se espera efeitos adversos sobre a biota aquática (FIGURA 4a).

Os teores de cobre dos sedimentos do rio Cubatão variaram de 36 a 89 ppm e comparados com as rochas regionais (média de 8ppm) reservatórios naturais, apresentaram teores significativamente superiores. Nota-se um pequeno aumento em relação ao valor de referência (35 ppm) e são superiores ao considerado como de alerta (60 ppm) para os intervalos 10-20 e 40-50 cm na fração fina. Os teores superam o limite TEL no qual podem ocorrer efeitos sobre a biota aquática (FIGURA 4b).

Para cromo os teores variaram de 76 a 112 ppm, muito superiores ao encontrado para as rochas regionais (média de 18 ppm), e superiores ao valor de alerta pela Cetesb (75 ppm) para todo o intervalo de profundidade. Na fração mais fina (<150mesh) do sedimento os teores superaram o limite no qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos (PEL), conforme visualizado na FIGURA 4c.

Os teores de níquel variaram de 34 a 44 ppm muito superiores ao medido nas rochas regionais (média de 12 ppm) e aos valores de referência (13 ppm) e alerta (30 ppm) da Cetesb, sendo que nos intervalo 0-5 cm e na fração fina do sedimento os teores superaram o limite acima do qual ocorrem efeitos adversos e severos sobre a biota aquática (FIGURA 4d).

Zinco mostrou teores que variaram 99 a 167 ppm, elevados comparados às rochas regionais (média de 48 ppm) e muito abaixo daqueles considerados como de alerta pela Cetesb (300 ppm), em geral, os valores se mostraram equivalentes ou mesmo superiores ao TEL com aumento dos teores nas frações mais fina do sedimento, conforme FIGURA 4e.

Flúor variou de 434 a 1351 ppm e mostrou valores equivalentes ao medido na rocha total da região (955 ppm), apenas ocorre um pequeno aumento de teor no intervalo 5-10 cm e decréscimo em profundidade. O estrôncio variou de 53 a 91 ppm com valores bem baixos em comparação com a rocha total (410 ppm) e sem variações em todos os intervalos de profundidade, apenas uma pequena diminuição no intervalo 40-50 cm, conforme FIGURA 4f.

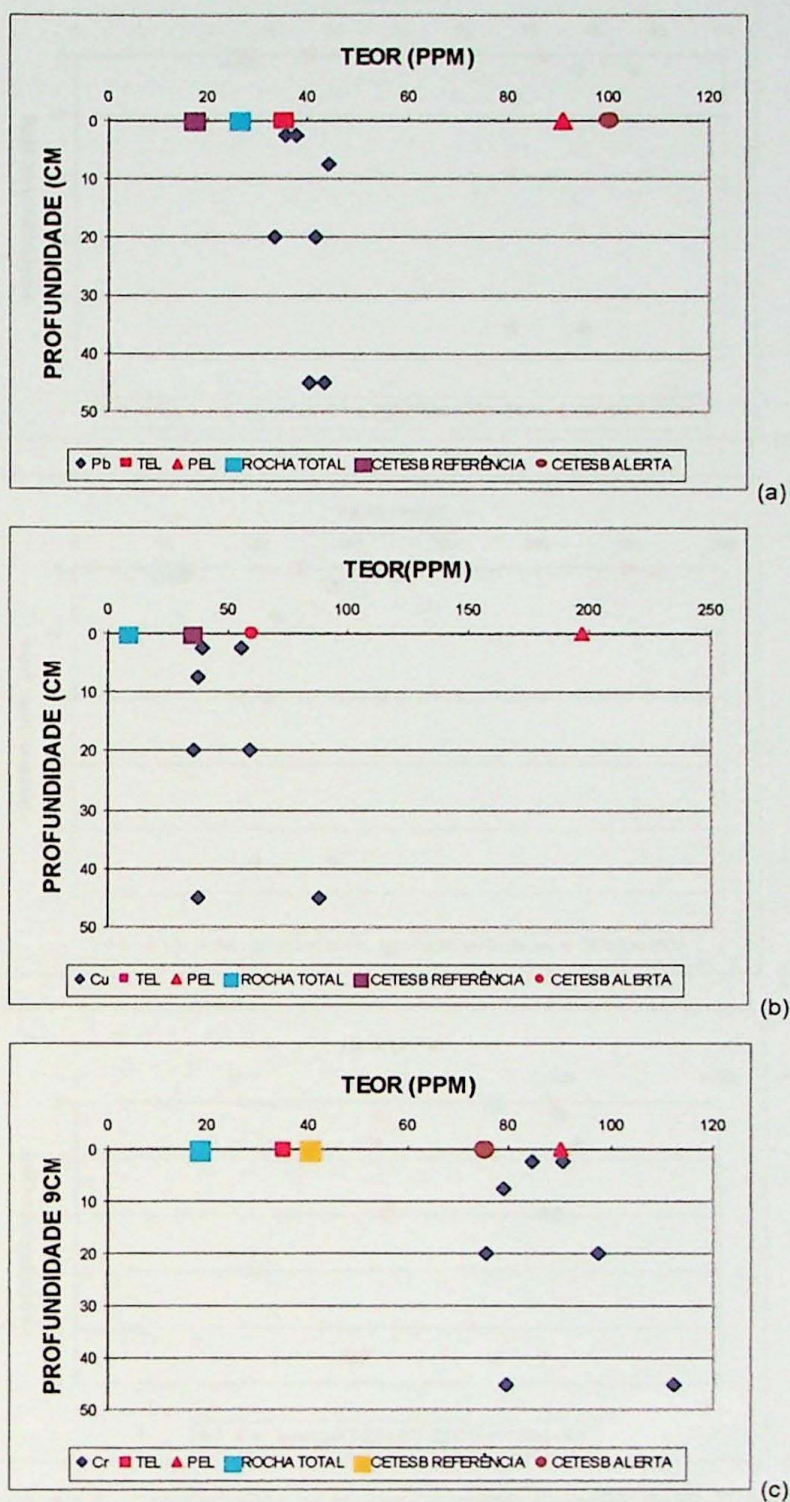


Figura 4 - Comparações de teores de metais pesados do rio Cubatão e critérios da Cetesb (2001b). TEL ("Threshold Effect Level"): concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL ("Probable Effect Level"): concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

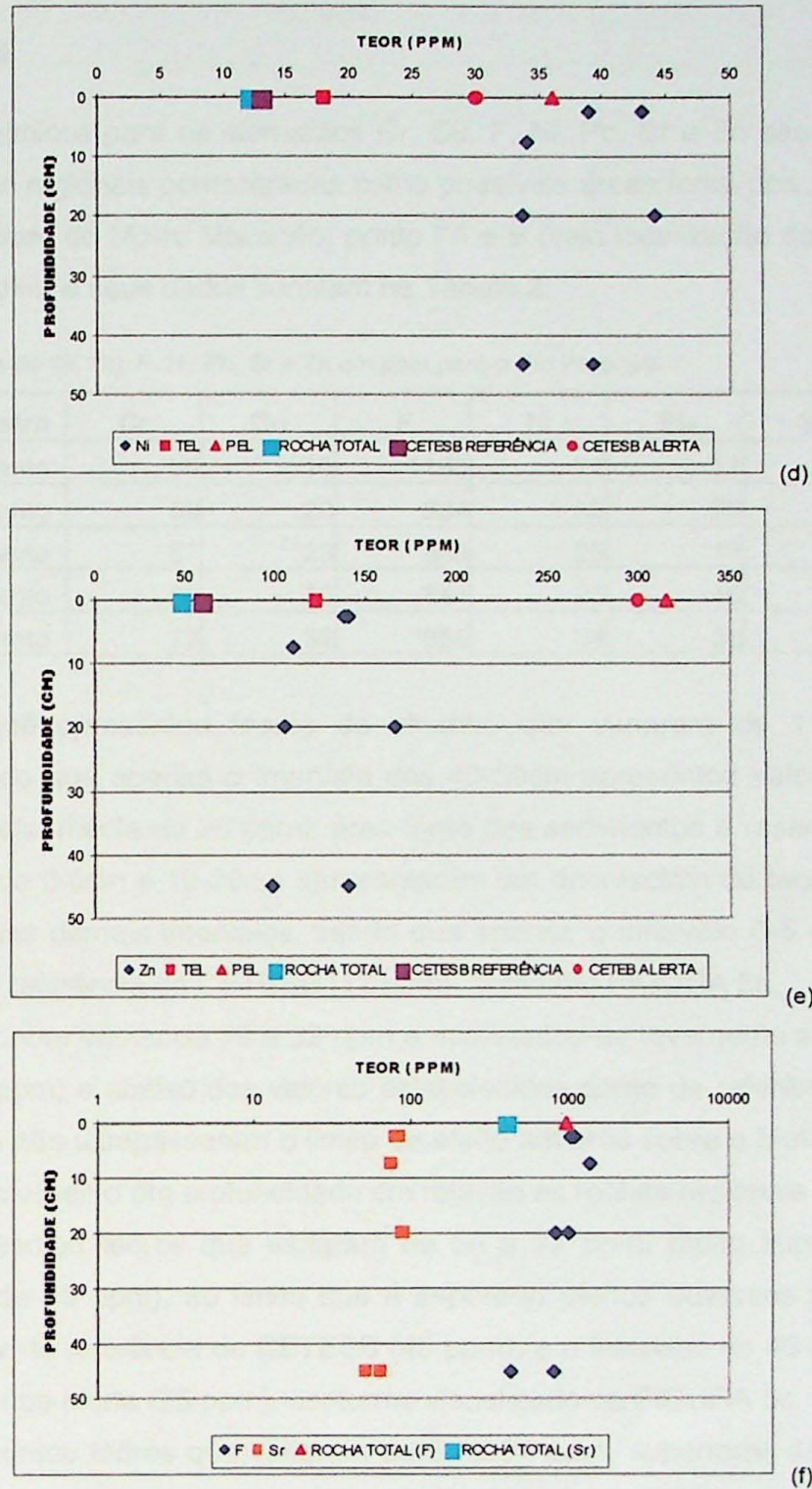


Figura 4 – continuação - Comparações de teores de metais pesados do rio Cubatão e critérios da Cetesb (2001b). TEL ("Threshold Effect Level"): concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL ("Probable Effect Level"): concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

4.1.2 Rio Perequê

Os dados químicos para os elementos Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn são apresentados na tabela 3. As rochas regionais consideradas como possíveis áreas fonte dos sedimentos do rio Perequê são gnaisses do Morro Mazagão, ponto 7A e B (veja localização dos pontos na folha topográfica em anexo) e seus dados constam na Tabela 2.

Tabela 3: Dados de Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn em ppm para o Rio Perequê.

N.Campo	Amostra	Cr	Cu	F	Ni	Pb	Sr	Zn
P2 0-5	sedimento	59	19	1168	21	11	27	70
P2 5-10	sedimento	56	20	834	23	23	27	77
P2 10-20	sedimento	57	23	838	25	17	33	85
P2 10-20	sedimento	60	26	841	25	16	33	85
P2 40-50	sedimento	77	32	855	34	36	44	97

O rio Perequê apresentou teores de chumbo que variaram de 11 a 36 ppm em profundidade, sendo que apenas o intervalo dos 40-50cm apresentou valores superiores ao das rochas regionais (média de 26 ppm), área-fonte dos sedimentos e reservatório natural de Pb. Os intervalos de 0-5cm e 10-20cm apresentaram um decréscimo de teor em média de 15 ppm em relação aos demais intervalos, sendo que apenas o intervalo 0-5 cm apresentou-se abaixo do valor de referência da CETESB (17 ppm), conforme FIGURA 5a.

O elemento cobre variou de 19 a 32 ppm e apresentou-se levemente superior ao teor da rocha regional (9 ppm) e abaixo dos valores estabelecidos como de referência pela CETESB (35 ppm), também não ultrapassaram o limite de efeito adverso sobre a biota aquática e nota-se um pequeno incremento em profundidade em relação as rochas regionais (FIGURA 5b).

Cromo apresentou teores que variaram de 56 a 77 ppm, muito superiores às rochas regionais (média de 18 ppm), ao limite que é esperado efeitos adversos sobre organismos aquáticos, ao valor de referência da CETESB (40 ppm), e o intervalo de 40-50 cm apresentou teor acima do valor de alerta (75 ppm), conforme visualizado na FIGURA 5c.

Níquel apresentou teores que variaram de 21 a 34 ppm, superiores às rochas regionais (média de 12 ppm) e acima do limite de referência da CETESB (13 ppm). Seus teores aumentam com a profundidade, sendo que no intervalo de 40-50 cm, o teor está acima do valor estabelecido como de alerta pela CETESB (75 ppm), conforme FIGURA 5d.

Zinco apresentou teores que variaram de 70 a 97 ppm, superiores ao valor de referência estabelecido pela CETESB (60 ppm) e às rochas regionais (48 ppm), com um pequeno incremento em profundidade (FIGURA 5e).

Flúor apresentou teores que variaram de 834 a 1168 ppm, com valores entre aos encontrados para a rocha regional (955 ppm). Apenas nos primeiros 5 cm do perfil superam às rochas regionais e diminuiu em profundidade mantendo-se constantes. O estrôncio mostra teores que variaram de 27 a 44 ppm, significativamente baixos em comparação com seu reservatório natural (rochas regionais com 410 ppm) e um pequeno incremento a medida em que aumenta a profundidade (FIGURA 5f).

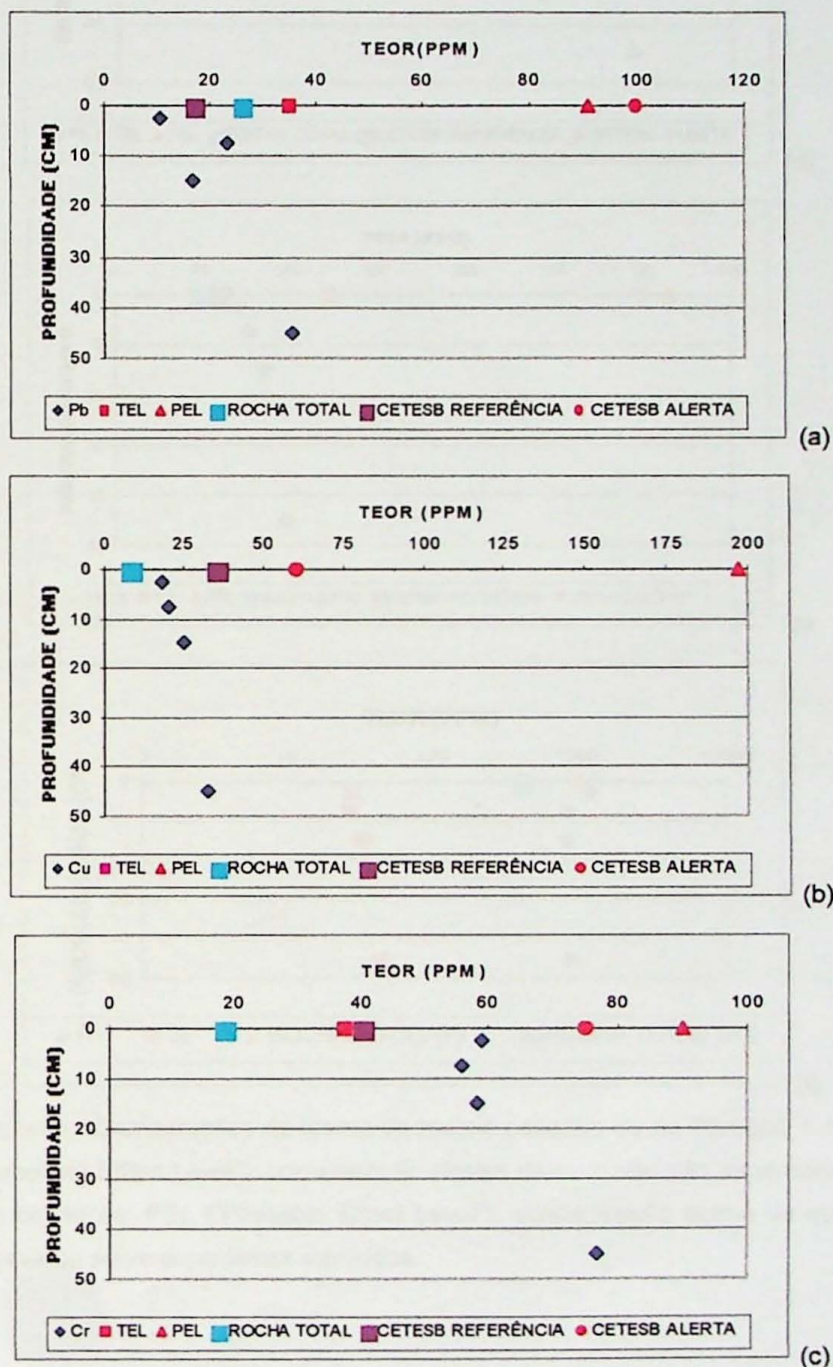


Figura 5 - Comparações de teores de metais pesados do rio Perequê e critérios da Cetesb (2001b).

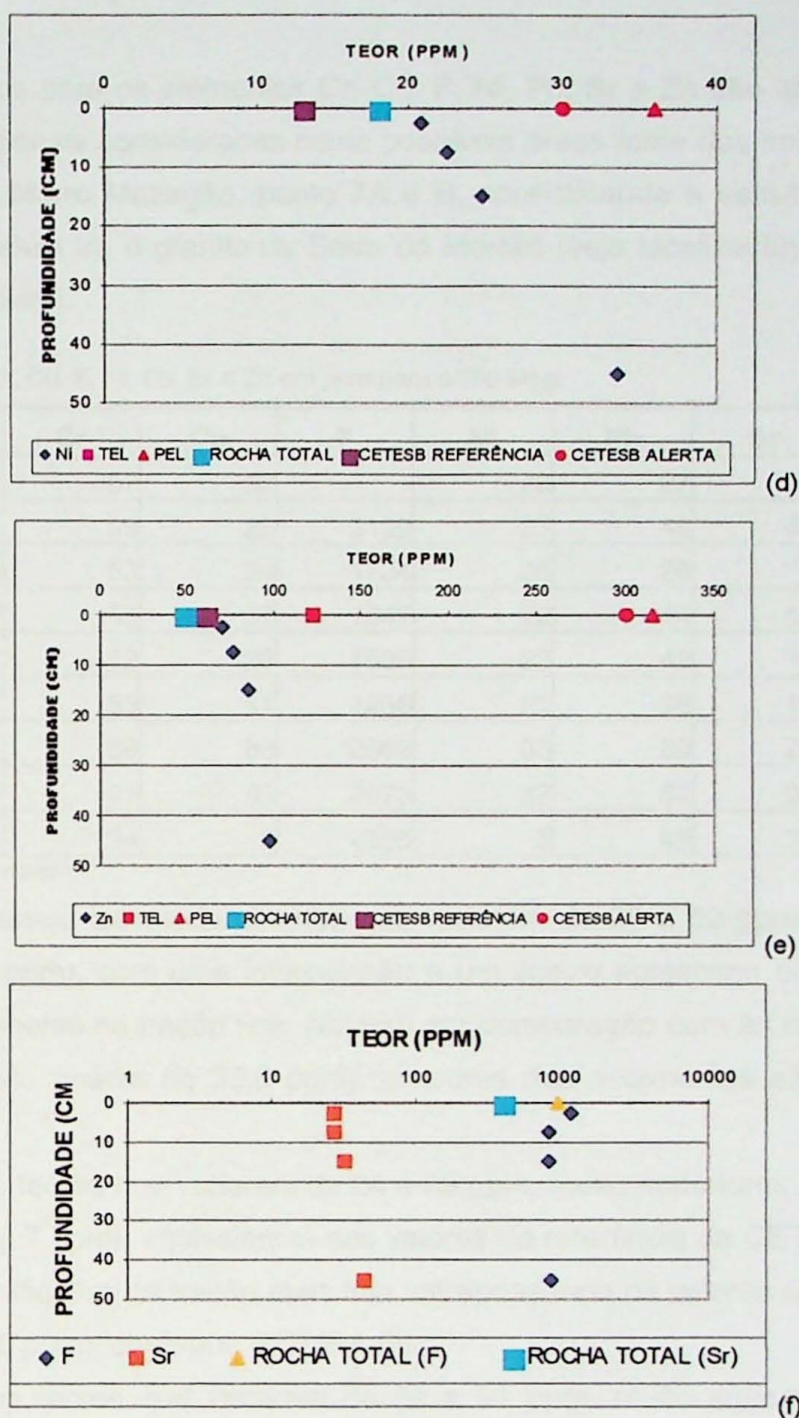


Figura 5 – continuação - Comparações de teores de metais pesados do rio Perequê e critérios da Cetesb (2001b). TEL ("Threshold Effect Level"): concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL ("Probable Effect Level"): concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

4.1.3 Rio Mogi

Os dados químicos para os elementos Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn são apresentados na tabela 4. As rochas regionais consideradas como possíveis áreas fonte dos sedimentos do rio Mogi são gnaisses do Morro Mazagão, ponto 7A e B, considerando a estruturação NE-SW regional (citados na Tabela 2), e granito da Serra do Morrão (veja localização dos pontos na folha topográfica em anexo).

Tabela 4: Dados de Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn em ppm para o Rio Mogi.

N.Campo	Amostra	Cr	Cu	F	Ni	Pb	Sr	Zn
P3 0-5	sedimento	57	32		26	27	387	100
P3 5-10	sedimento	53	28	3139	27	40	433	92
P3 10-20	sedimento	53	24	1734	20	26	96	87
P3 40-50	sedimento	53	27	1847	22	44	105	111
P3 40-50	sedimento	52	26	1500	23	42	104	113
P3 A (ff)	sedimento	53	41	1256	22	36	117	107
P3 B (ff)	sedimento	68	83	2662	33	39	289	152
P3 E (ff)	sedimento	91	89	2573	37	52	224	273
P-9	Granito	24	5	<355	5	42	368	27

(ff): fração fina (>150 mesh)

O rio Mogi apresentou teores de chumbo que variaram de 26 a 52 ppm, superiores ao teor de referência (17 ppm), com uma intercalação e um ligeiro acréscimo em 40-50 cm de profundidade, principalmente na fração fina. Nota-se em comparação com as rochas regionais como gnaisses e granito (média de 35,6 ppm) os teores dos sedimentos são semelhantes (FIGURA 6a).

Cobre apresentou teores que variaram de 24 a 89 ppm, muito superiores comparados às rochas regionais (média 7 ppm), equivalentes aos valores de referência da CETESB (35 ppm), com um acréscimo significativo na fração mais fina, ultrapassando os valores considerados de alerta pela CETESB (60 ppm), conforme FIGURA 6b.

Cromo apresentou teores que variaram de 52 a 91 ppm, muito superiores às rochas regionais (média de 20 ppm), com teores equivalentes em todos os intervalos de profundidade e ultrapassam o valor de referência da CETESB (40 ppm), sendo que, na fração mais fina, superam os teores de alerta pela CETESB (75 ppm) e são equivalentes ao limite acima do qual ocorrem efeitos adversos e severos sobre a biota aquática (PEL – 90 ppm), conforme visto na FIGURA 6c.

Níquel apresentou teores que variaram de 20 a 37 ppm, muito superiores em relação às rochas regionais (média de 10 ppm) e próximos ao valor estabelecido pela CETESB (30 ppm)

como de alerta para os intervalos de 0-5 e 5-10 cm, sendo que para a fração mais fina ocorrem teores acima dos estabelecidos como de alerta pela CETESB (30 ppm), e equivalente ao limite acima do qual ocorrem efeitos adversos e severos sobre a biota aquática (PEL – 36 ppm), conforme visto na FIGURA 6d.

Zinco apresentou teores que variaram de 87 a 273 ppm, muito superiores às rochas regionais (24 ppm) e ao limite de referência da CETESB (60 ppm), sendo que, na fração fina, em profundidades acima de 10 cm, apresentou um aumento significativo dos teores, chegando em 40-50 cm a teores próximos ao de alerta estabelecido pela CETESB (300 ppm), conforme visto na FIGURA 6e.

O rio Mogi apresentou comportamento distinto para flúor e estrôncio, quando comparados com os rios Cubatão e Perequê. Ambos os elementos mostraram um acréscimo dos teores apenas nos intervalos 0-5 e 5-10 cm de profundidade com teores constantes nos demais intervalos. Este aumento também é significativo na fração mais fina do sedimento conforme FIGURA 6f:

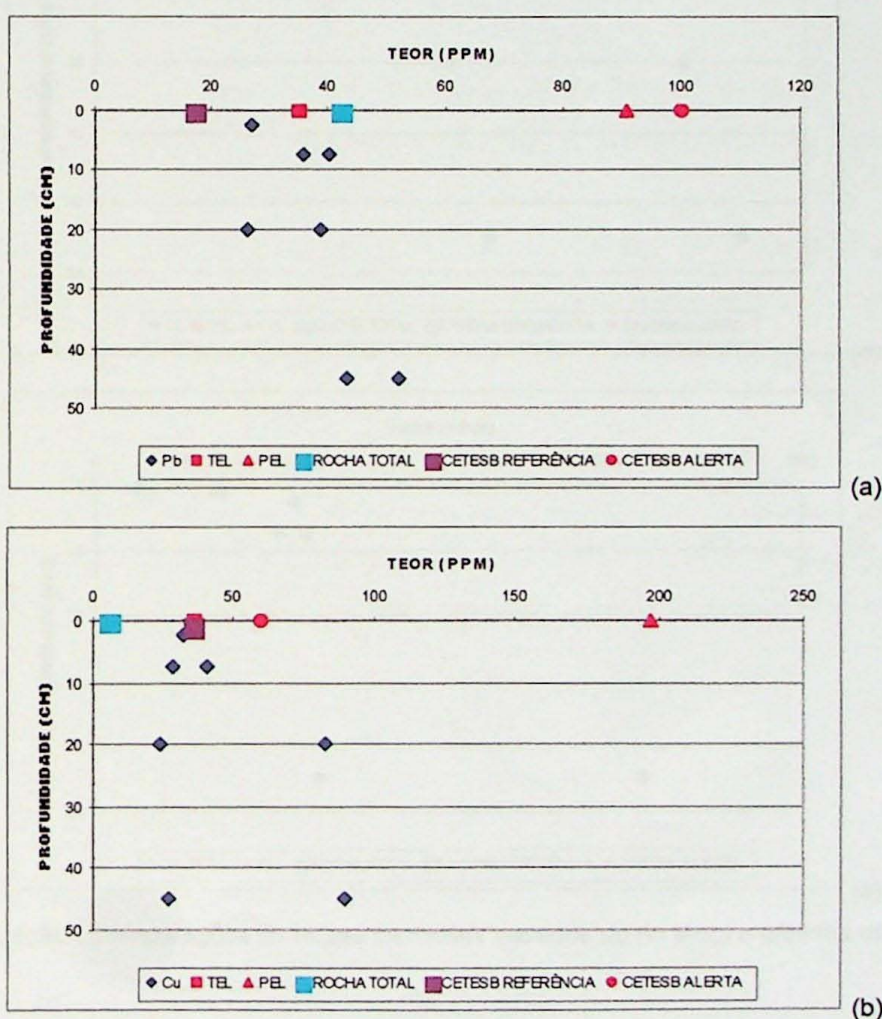
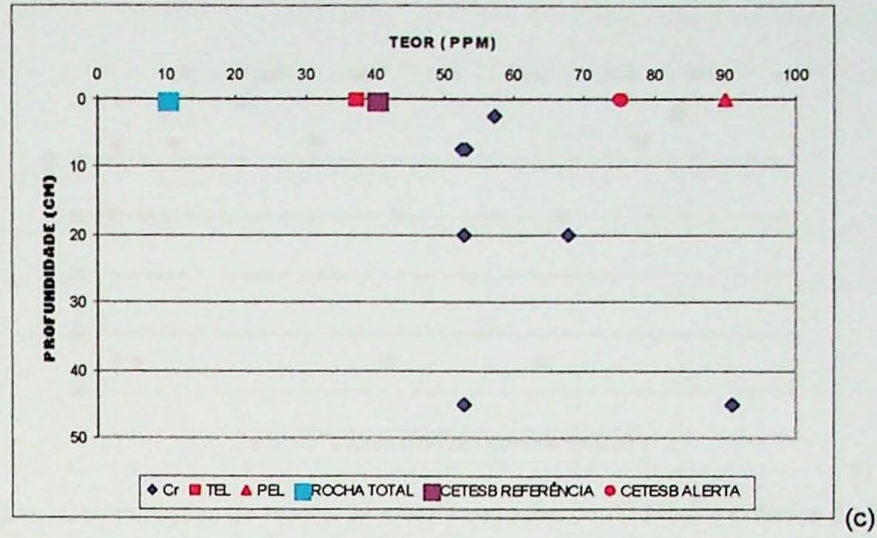
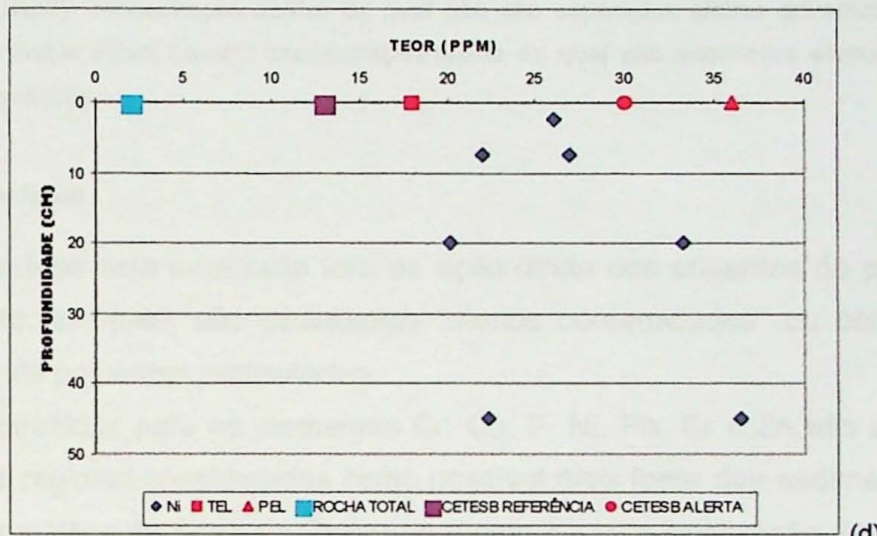


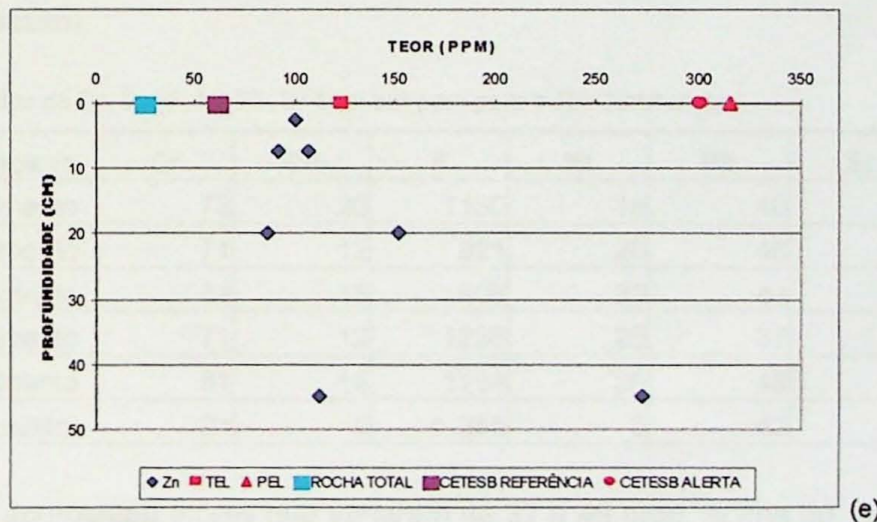
Figura 6 - Comparações de teores de metais pesados do rio Mogi e critérios da Cetesb (2001b).



(c)

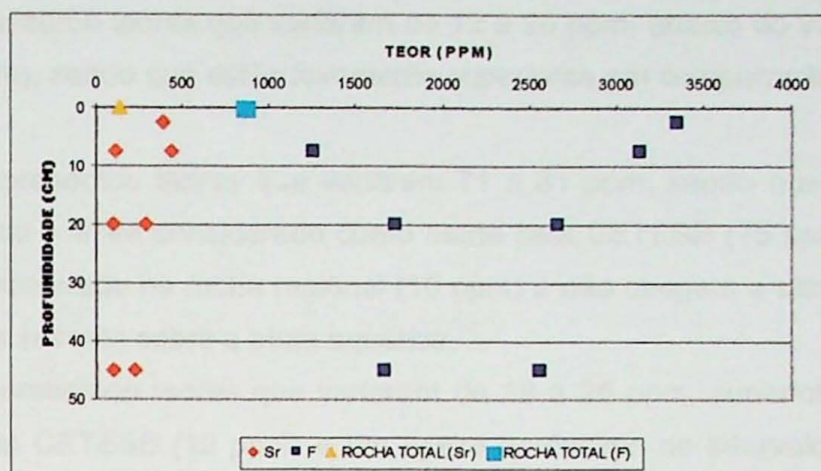


(d)



(e)

Figura 6 – continuação - Comparações de teores de metais pesados do rio Mogi e critérios da Cetesb (2001b).



(f)

Figura 6 – continuação - Comparações de teores de metais pesados do rio Mogi e critérios da Cetesb (2001b). TEL ("Threshold Effect Level"): concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL ("Probable Effect Level"): concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos.

4.1.4 Rio Jurubatuba

O rio Jurubatuba está localizado fora da ação direta dos efluentes do pólo industrial de Cubatão, portanto, em tese, são sedimentos "menos contaminados" ou contaminados pela deposição aérea de poluentes particulados.

Os dados químicos para os elementos Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn são apresentados na tabela 5. A rocha regional consideradas como possível área fonte dos sedimentos do rio Mogi são gnaisses-migmatitos da Serra do Quilombo (ponto 8 - veja localização dos pontos na folha topográfica em anexo).

Tabela 5: Dados de Cr, Cu, F, Ni, Pb, Sr e Zn em ppm para o Rio Jurubatuba.

N.Campo	Amostra	Cr	Cu	F	Ni	Pb	Sr	Zn
P5 0-5	sedimento	73	20	1130	19	40	174	72
P5 5-10	sedimento	71	12	821	20	46	172	74
P5 5-10	sedimento	74	13	806	23	44	173	72
P5 10-20	sedimento	71	12	1236	20	37	164	69
P5 40-50	sedimento	81	14	1194	26	49	173	89
P - 8	migmatito	24	5	< 355	5	42	368	27

O chumbo apresentou teores que variaram de 37 a 49 ppm, acima do valor de referência estabelecido pela CETESB (17 ppm), com teores semelhantes em todo o intervalo de profundidade e ao medido na rocha regional (54 ppm).

Cobre apresentou teores que variaram de 12 a 20 ppm, abaixo do valor de referência da CETESB (35 ppm), sendo que estão levemente superiores em comparação à rocha regional (2 ppm).

O cromo apresentou teores que variaram 71 a 81 ppm, sendo que no intervalo de 40-50cm, ultrapassou o limite considerado como alerta pela CETESB (75 ppm). Seus teores são superiores ao encontrado na rocha regional (10 ppm) e não chegam a ultrapassar o limite que considera efeitos severos sobre a biota aquática.

O níquel apresentou teores que variaram de 19 a 26 ppm, superiores ao de referência estabelecido pela CETESB (13 ppm) e um ligeiro acréscimo no intervalo de 40 – 50 cm de profundidade. Seus teores são superiores ao medido na rocha regional (2 ppm) e um acréscimo no intervalo de 40-50 cm. Verifica-se que os teores são superiores ao valor TEL que admite efeitos adversos sobre a biota aquática.

Zinco mostrou teores que variaram de 69 a 89 ppm, superiores ao teor de referência da CETESB (60 ppm) e muito acima do teor da rocha regional (24 ppm).

A comparação entre flúor e estrôncio mostrou teores constantes e equivalentes ao medido para a rocha regional em todo o intervalo amostrado.

A FIGURA 7 sintetiza as comparações descritas:

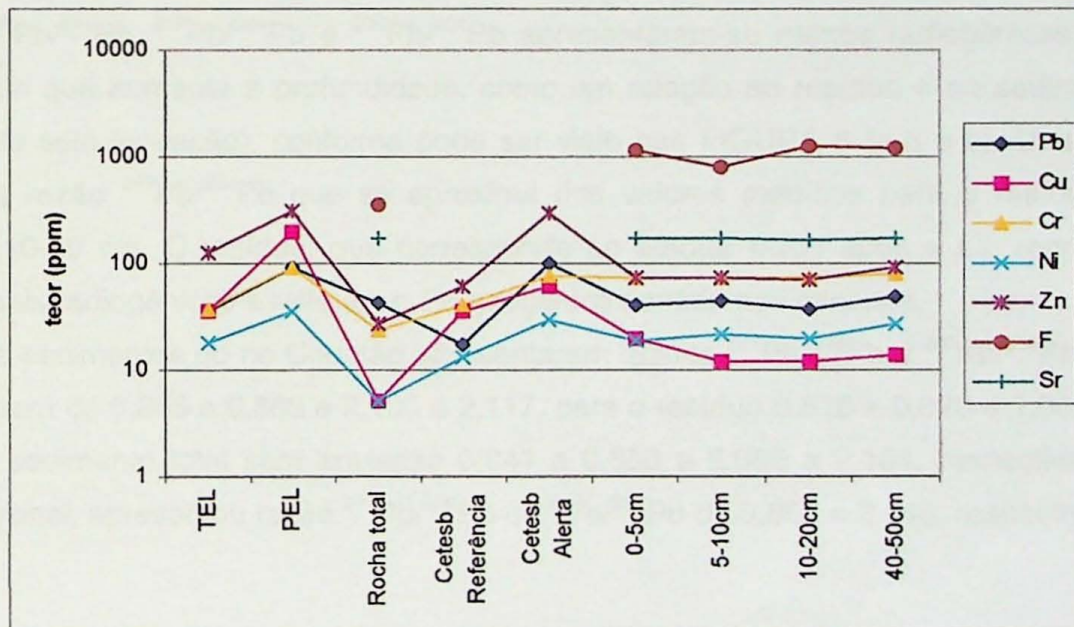


Figura 7 - Comparações de teores de metais pesados do rio Jurubatuba e critérios da Cetesb (2001b). TEL ("Threshold Effect Level"): concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos; PEL ("Probable Effect Level"): concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos

4.2 Análises Isotópicas

4.2.1 Chumbo

Segundo o método proposto descrito em maior detalhe no item 3.5, as análises isotópicas serão aqui apresentadas para os rios Cubatão e Perequê. Os dados isotópicos estão apresentados no ANEXO C.

As composições isotópicas dos poluentes, segundo Aily (2001), que caracterizou gasolina, álcool, fuligem de escapamento e emissões industriais, são aqui apresentados em diagramas de dispersão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e comparados com as composições isotópicas dos sedimentos (para L1, Resíduo e Sedimento Total) do rio Cubatão e Perequê, e as rochas regionais. Como não foi realizada a caracterização isotópica das fontes locais de poluição em Cubatão, os resultados aqui obtidos apenas serão analisados e comparados.

4.2.1.1 Rio Cubatão

As razões isotópicas para os sedimentos do rio Cubatão são representadas em razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e apresentadas de forma a demonstrar as suas variações isotópicas em profundidade para primeiro lixiviado (L1), resíduo e ataque total. Para todas as análises de L1 (que remove os carbonatos, matéria orgânica e impurezas nos minerais) as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ apresentaram-se menos radiogênicas, tanto na medida em que aumenta a profundidade, como em relação ao resíduo e ao sedimento total (sedimento sem lixiviação), conforme pode ser visto nas FIGURA 8 (a,b e c). Uma variação ocorre na razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que se aproxima dos valores medidos para o resíduo para o intervalo 10-20 cm. O resíduo, que corresponde ao ataque ácido após o L1, representa os valores mais radiogênicos e refletem o Pb geogênico contido nos minerais.

Os sedimentos do rio Cubatão apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, para L1, que variaram de 0,855 a 0,869 e 2,100 a 2,117, para o resíduo 0,818 a 0,829 e 2,041 a 2,062, e para o sedimento total sem lixiviação 0,841 a 0,850 e 2,085 a 2,104, respectivamente. A rocha regional, apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,862 e 2,148, respectivamente.

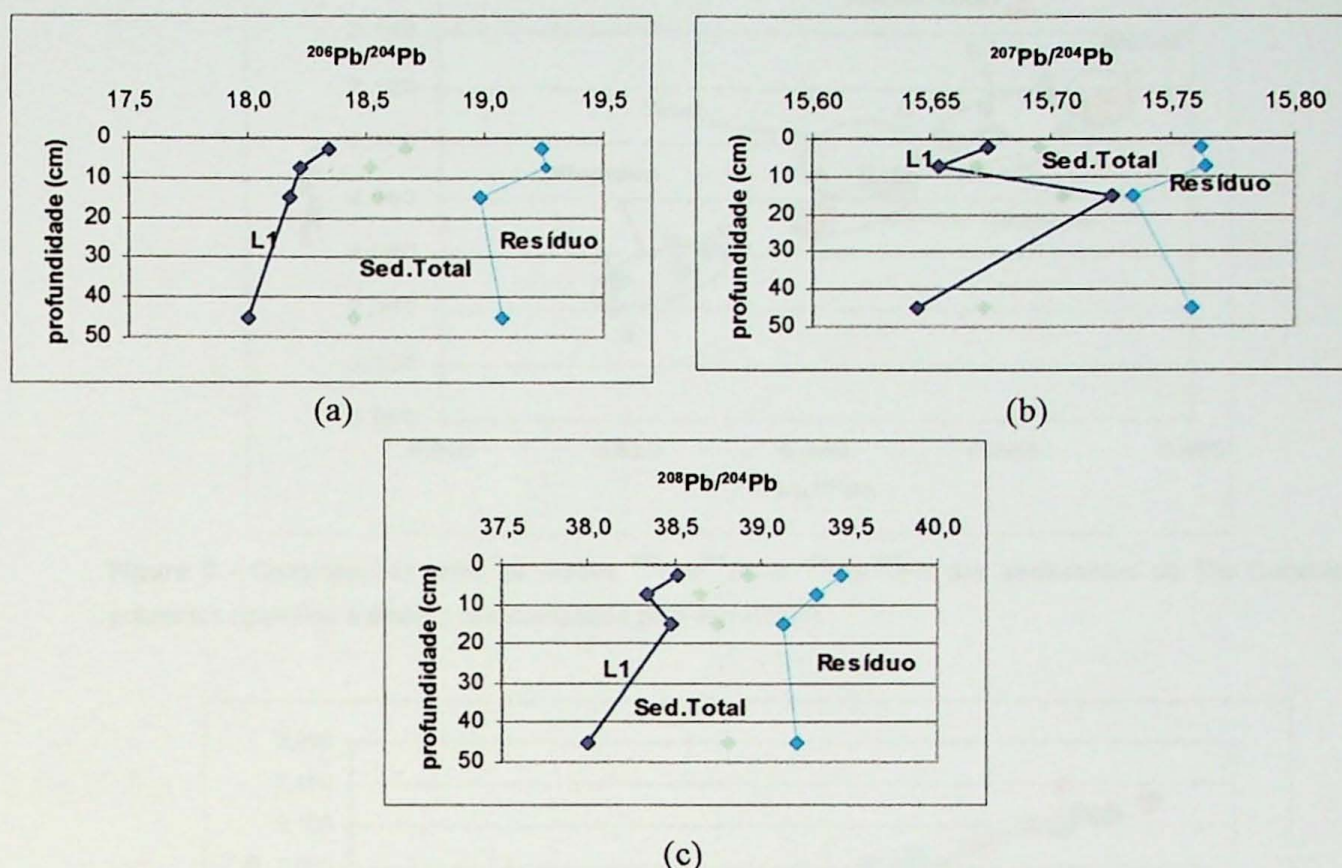


Figura 8 - Razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os sedimentos do Rio Cubatão comparados para L1, Resíduo e Sedimento Total em relação a profundidade.

O diagrama de dispersão representado na FIGURA 9 apresenta uma comparação entre composições isotópicas da gasolina e álcool com os sedimentos do rio Cubatão e um gnaiss - migmatítico (rocha regional) para as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Emissões industriais, lingote de chumbo e filtro virgem estão apresentados na FIGURA 10. Composições isotópicas de fulgens de escapamento na FIGURA 11.

É possível notar que as razões isotópicas para L1, para todo o intervalo de profundidade, caíram no campo que corresponde às composições isotópicas de todos os poluentes caracterizados por Aily (2001).

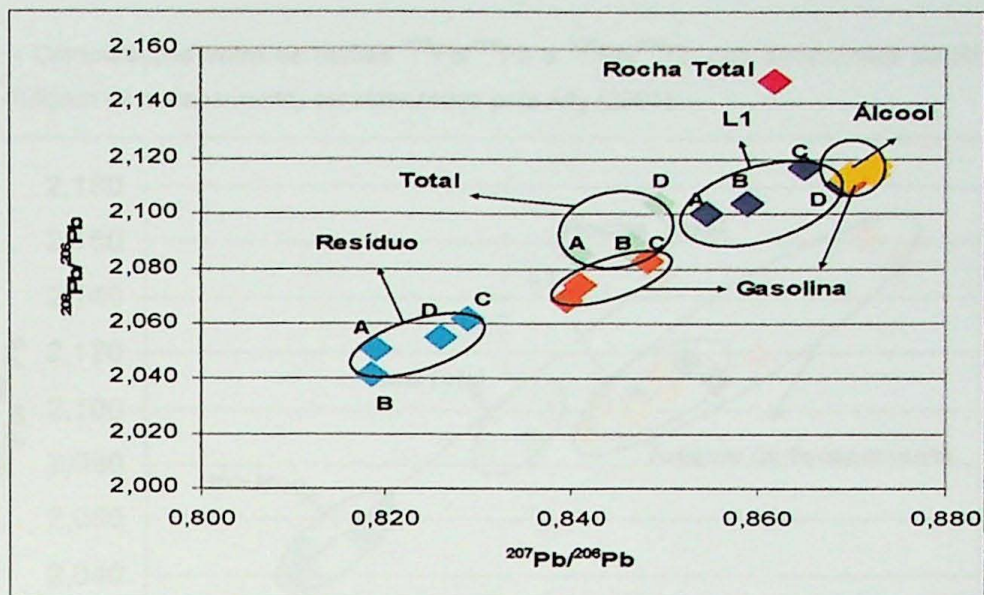


Figura 9 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Cubatão e poluentes (gasolina e álcool) caracterizados pela Aily (2001).

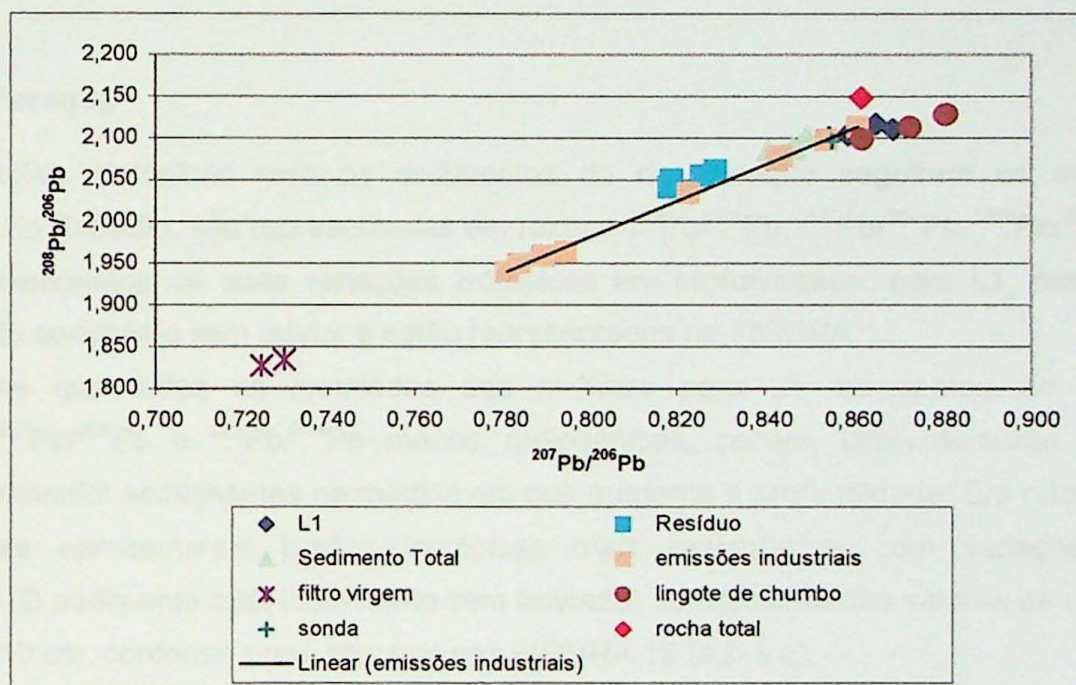
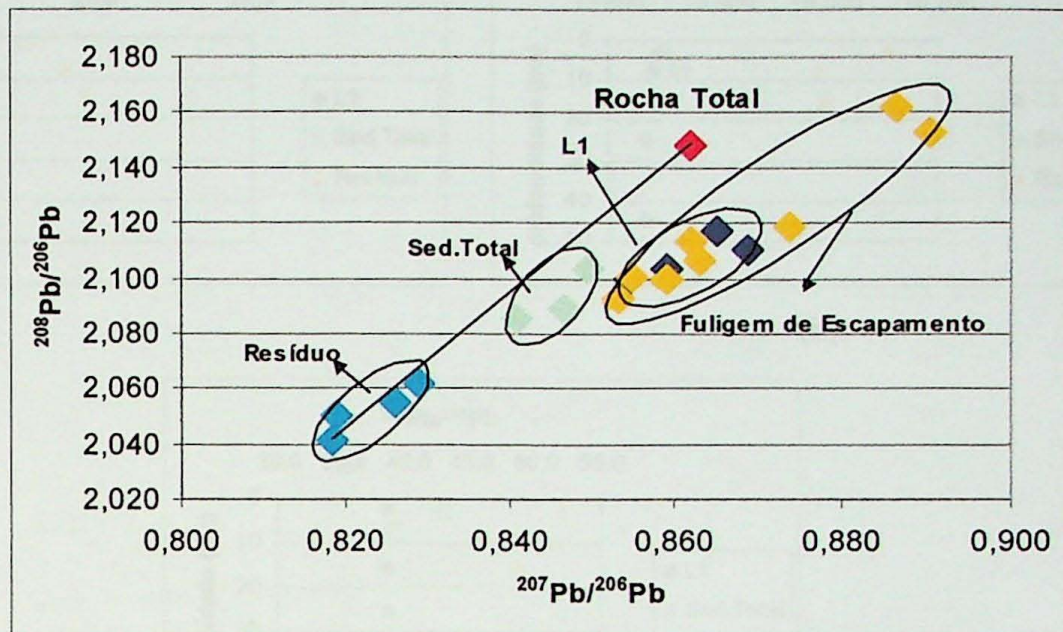


Figura 10 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Cubatão e poluentes (emissões industriais e lingote de chumbo) caracterizados pela Aily (2001).

Figura 11 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Cubatão e poluentes (fuligem de escapamento) caracterizados pela Aily (2001).



4.2.1.2 Rio Perequê

As razões isotópicas para os sedimentos do rio Perequê seguiram os mesmos princípios do rio Cubatão, são representadas em razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, e de forma a demonstrar as suas variações isotópicas em profundidade, para L1, resíduo e ataque total do sedimento sem lixiviar e estão representadas na FIGURA 12.

Nota-se que todos os resultados das análises para L1 apresentou as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menos radiogênicas, porém, diferentemente do rio Cubatão, se mantêm semelhantes na medida em que aumenta a profundidade. Em relação ao resíduo, estes apresentaram razões isotópicas mais radiogênicas com variações em profundidade. O sedimento total (sedimento sem lixiviado) se aproxima dos valores de L1 para o intervalo 5-10 cm, conforme pode ser visto nas FIGURA 12 (a,b e c).

As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, para L1, variaram de 0,850 a 0,852 e 2,077 a 2,086, para o resíduo 0,660 a 0,722 e 2,071 a 2,136, e para o sedimento total sem lixiviação 0,767 a 0,835 e 2,062 a 2,068, respectivamente. A rocha total regional, apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,862 e 2,148, respectivamente.

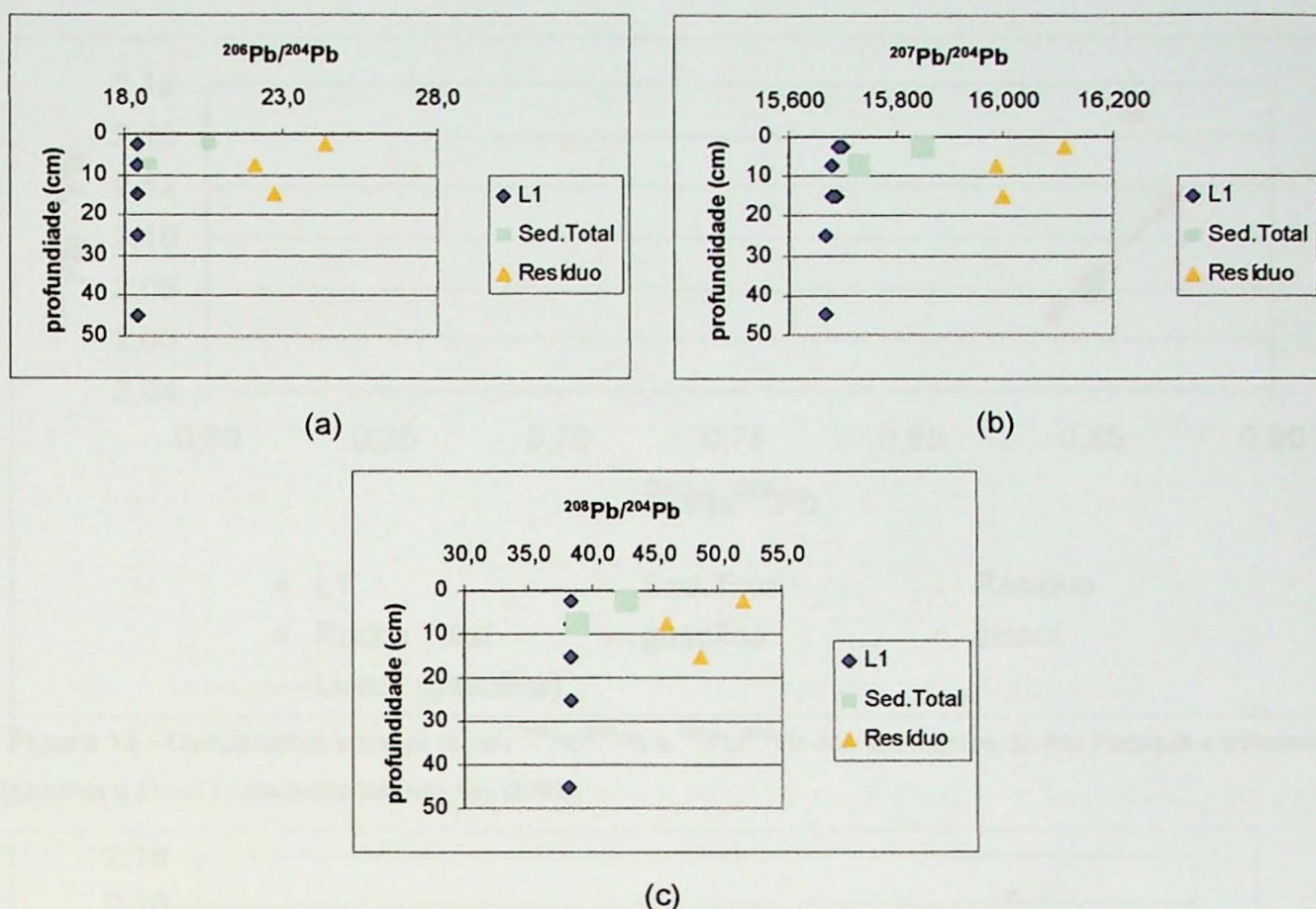


Figura 12 - Razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para os sedimentos do Rio Perequê comparados para L1, Resíduo e Sedimento Total em relação a profundidade.

As comparações entre os poluentes caracterizados pela Aily (2001) com os sedimentos do rio Perequê e um gnaisse - migmatítico (rocha regional) para as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são apresentadas nas FIGURAS 12, 13 e 14, respectivamente, para composições isotópicas da gasolina e álcool, fuligens de escapamento e emissões industriais, lingote de chumbo e filtro virgem.

Novamente as razões isotópicas para L1, para todo o intervalo de profundidade, caíram no campo que corresponde às composições isotópicas de todos os poluentes caracterizados por Aily (2001).

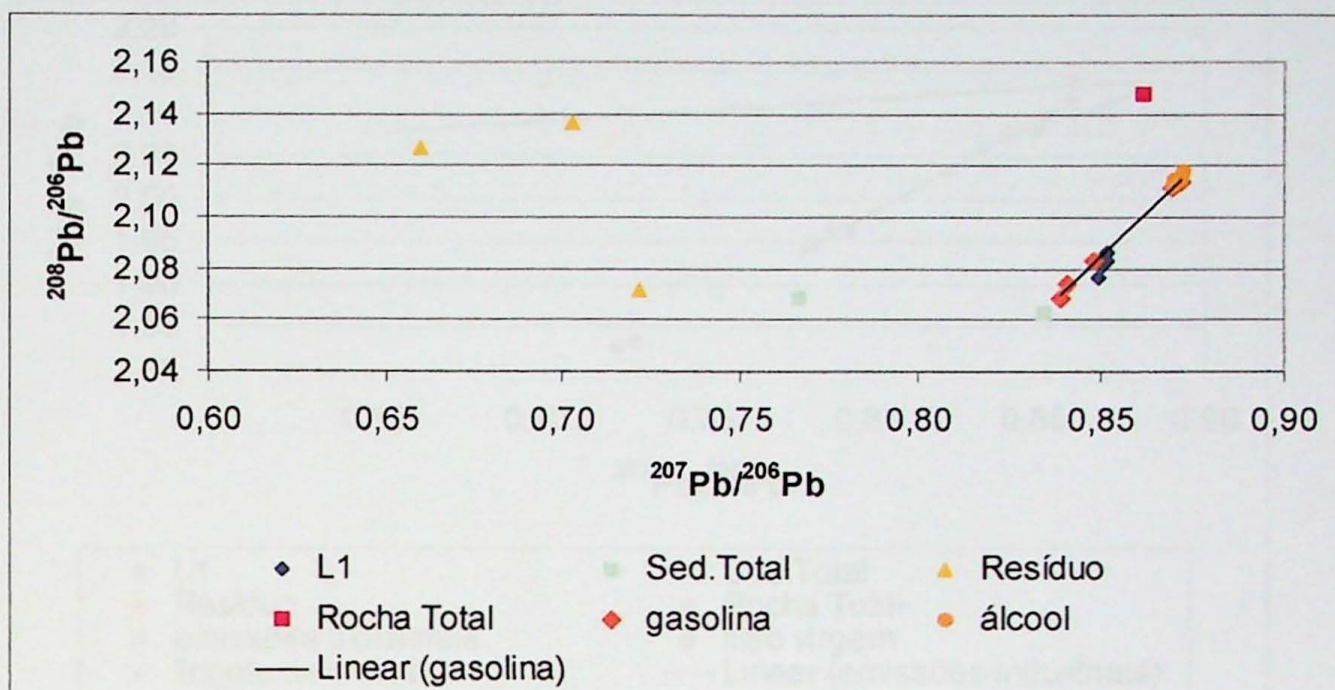


Figura 13 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Perequê e poluentes (gasolina e álcool) caracterizados pela Aily (2001).

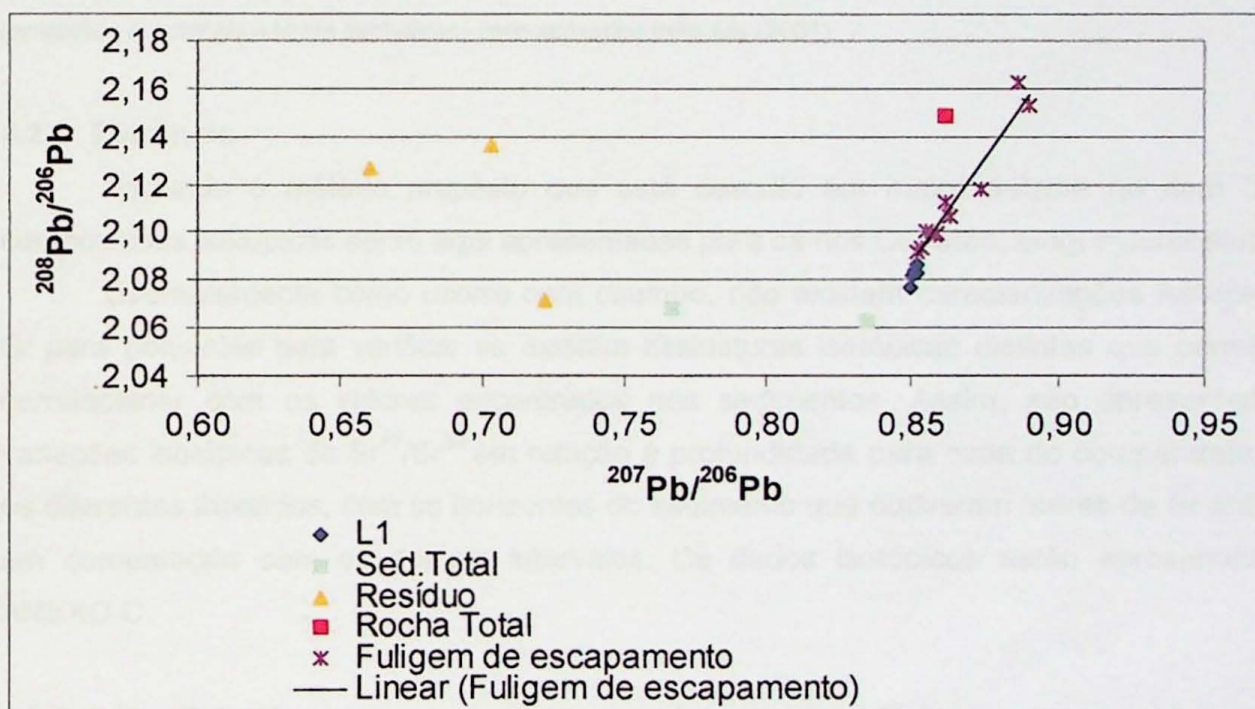


Figura 14 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Perequê e poluentes (fuligem de escapamento) caracterizados pela Aily (2001).

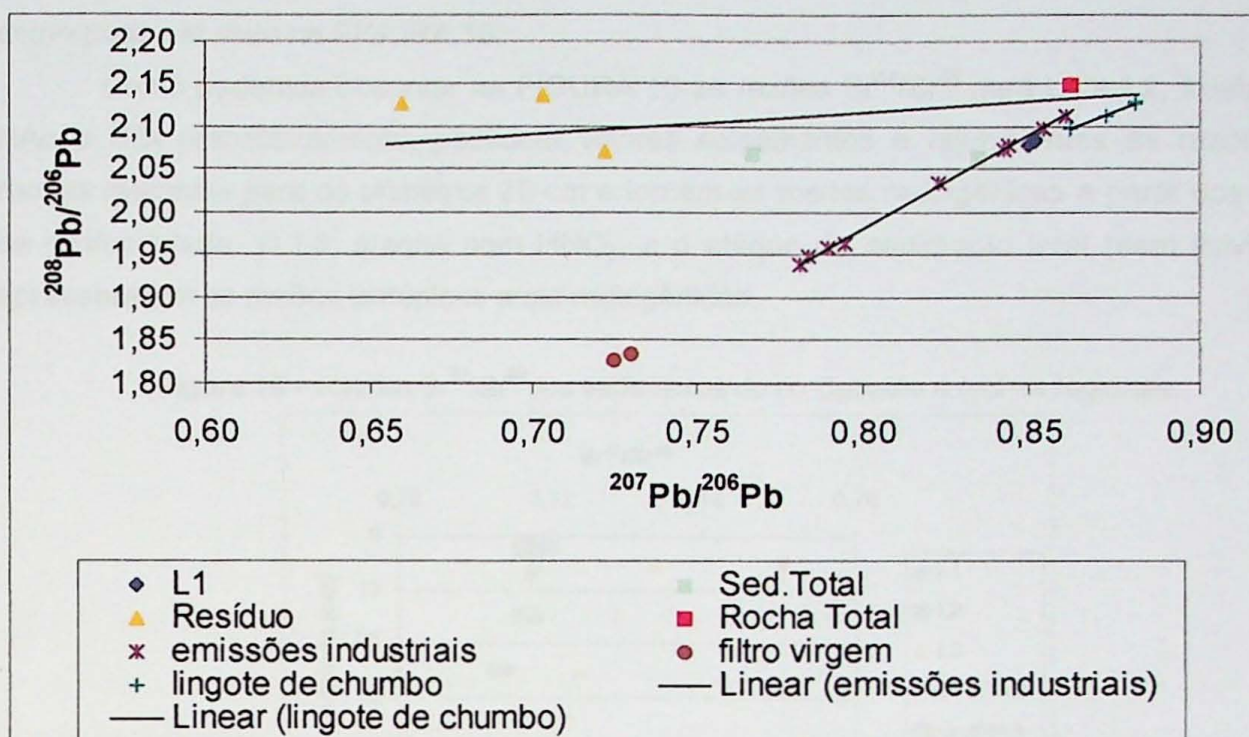


Figura 15 - Comparações entre as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos sedimentos do Rio Perequê e poluentes (emissões industriais e lingote de chumbo) caracterizados pela Aily (2001).

4.2.2 Estrôncio

Segundo o método proposto que está descrito em maior detalhe no item 3.5, as composições isotópicas serão aqui apresentadas para os rios Cubatão, Mogi e Jurubatuba.

Diferentemente como ocorre com chumbo, não existem caracterizações isotópicas de Sr para poluentes para verificar se existem assinaturas isotópicas distintas que permitissem correlacionar com os valores encontrados nos sedimentos. Assim, são apresentadas as variações isotópicas de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ em relação à profundidade para cada rio comparando, entre os diferentes lixiviados, com os horizontes do sedimento que obtiveram teores de Sr anômalos em comparação com os demais intervalos. Os dados isotópicos estão apresentados no ANEXO C.

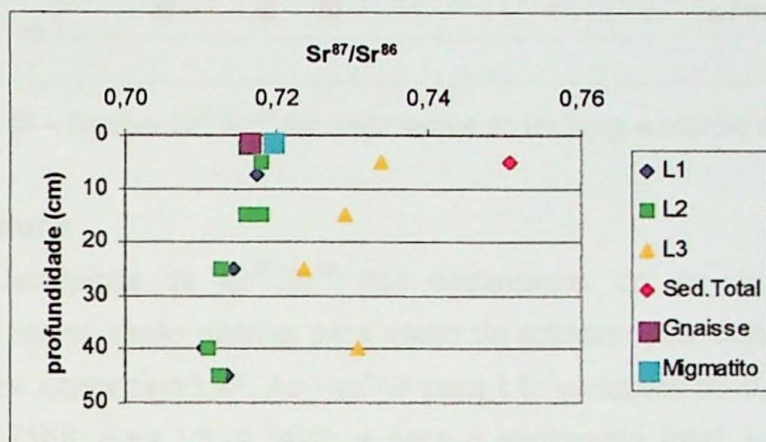
4.2.2.1 Rio Cubatão

As razões isotópicas de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ dos sedimentos do rio Cubatão apresentaram composições que variaram entre os diferentes lixiviados, para L1, as razões variaram de 0,7105 a 0,7175, para L2, de 0,7108 a 0,7181, para L3, 0,7237 a 0,7338, e o sedimento total sem etapa de lixiviação apresentou razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ de 0,7507. Para cada etapa de lixiviação as razões isotópicas tornam-se mais radiogênicas nos sedimentos. Para as rochas regionais, um

migmatito e uma gnaiss, as razões $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ foram de 0,7162 e 0,7193, respectivamente, como pode ser visto na FIGURA 16.

Como podemos observar na FIGURA 16 as razões $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ para L1 e L2, lixiviado de HAc e HCl respectivamente, possuem valores semelhantes e equivalentes às razões das rochas regionais para os primeiros 20 cm e tornam-se menos radiogênicas a partir dos 20 cm de profundidade. O L3, ataque com HNO_3 , e o ataque no sedimento total (sem lixiviação), apresentaram as razões isotópicas mais radiogênicas.

Figura 16 – Razões $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ dos sedimentos do rio Cubatão e rochas regionais.



4.2.2.2 Rio Mogi

As razões isotópicas de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ dos sedimentos do rio Mogi apresentaram: para L1, de 0,7056 a 0,7076; para L2, de 0,7053 a 0,7076; para L3, 0,7052 a 0,7176; o resíduo, de 0,7386 a 0,7741; e o sedimento total (sem lixiviação), de 0,7101 a 0,7377. Para as rochas regionais, um migmatito apresentou razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 0,7193 e dois gnaisses apresentaram razões, de 0,9181 e 0,7162, respectivamente.

Como podemos observar na FIGURA 17 as razões $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ para L1 e L2, possuem razões semelhantes e são menos radiogênicas comparados às razões das rochas regionais. Para os primeiros 20 cm as composições isotópicas de L3 se tornam menos radiogênicas e equivalentes a L1 e L2 do que a partir dos 10 cm de profundidade, sendo que, para o intervalo 10-20 cm, que corresponde à fração fina do sedimento, também se equivale a L1 e L2. As razões L3 após os 20 cm se assemelham às rochas regionais. O sedimento total sem lixiviação e o resíduo apresentaram as razões isotópicas mais radiogênicas em comparação com os demais resultados



Figura 17 – Razões Sr^{87}/Sr^{86} dos sedimentos do rio Mogi e rochas regionais.

4.2.2.3 Rio Jurubatuba

As razões isotópicas de Sr^{87}/Sr^{86} dos sedimentos do rio Jurubatuba não estão completas, mesmo assim, serão usadas para efeito de comparação, sendo estes sedimentos teoricamente “menos contaminados”. As razões para L1, variaram de 0,7089 a 0,7093; para L2, de 0,7100 a 0,7108; para L3, 0,7422; e para o sedimento total, variaram de 0,7148 a 0,7289. Para as rochas regionais, um migmatito e um gnaiss apresentaram razões Sr^{87}/Sr^{86} de 0,7193 e 0,7162, respectivamente.

Como podemos observar na FIGURA 18 as razões Sr^{87}/Sr^{86} para L1 e L2, possuem razões distintas e são menos radiogênicos comparados às razões das rochas regionais. O sedimento total e o L3 apresentaram as razões Sr^{87}/Sr^{86} mais radiogênicas.

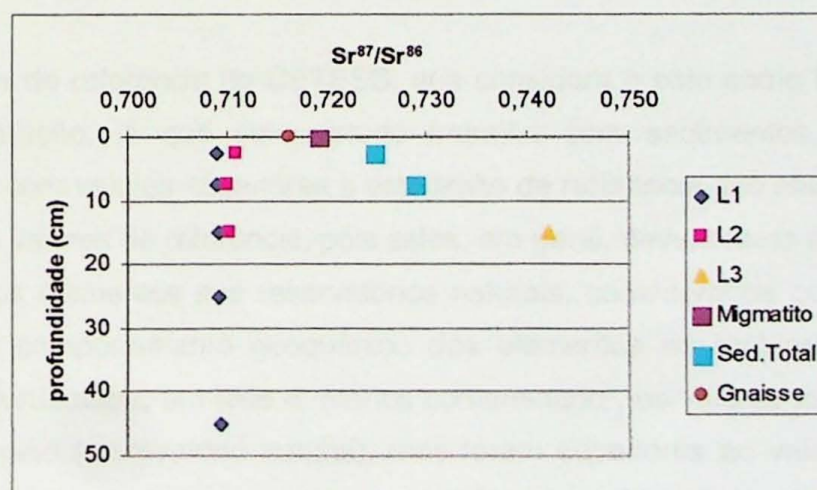


Figura 18 – Razões Sr^{87}/Sr^{86} dos sedimentos do rio Jurubatuba e rochas regionais.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análises Químicas

Os teores dos metais pesados Pb, Cu, Cr, Ni e Zn comparados com estudos prévios da CETESB (2001a, 2001b) e valores encontrados para a rocha total da região, apresentados no item 4.1, são aqui discutidos para cada elemento separado a fim de contextualizar frente a atual contaminação dos sedimentos do pólo industrial.

5.1.1 Chumbo

O chumbo geralmente está associado à indústria de extração, beneficiamento e fundição do metal e ocorre como contaminante em efluentes de indústrias de refino de petróleo, petroquímicas e siderúrgicas, entre outras. Em Cubatão, as principais fontes industriais detectadas pela CETESB são a RPBC-PETROBRÁS e a Ultrafértil-CB, que lançam seus efluentes no rio Cubatão. Como outras fontes potenciais, existem o Lixão de Pilões, o canal de fuga da Usina Henry Borden e a DTCS-Cubatão. Esta última possui resíduos de chumbo enterrados de forma irregular em área próxima ao terminal, sendo ainda desconhecidos os riscos para o solo e as águas subterrâneas.

Os teores de chumbo nos sedimentos dos rios Cubatão, Pereque, Mogi e Jurubatuba não ultrapassaram os valores considerados pela CETESB como prejudiciais à vida aquática. O máximo valor medido foi no rio Moji, no intervalo 40-50 cm e na fração fina, e não ultrapassou 55 ppm que corresponde ao máximo valor medido para as quatro rochas totais analisadas por FRX. Em geral os pontos apresentaram valores pouco variáveis em relação as rochas regionais, com exceção do rio Cubatão, que apresentou valores superiores cerca de 15 ± 5 ppm.

Os valores de referência da CETESB, que considera o solo como limpo, apenas para efeito de comparação, já que este estudo trabalha com sedimentos, todos os pontos apresentaram-se com valores superiores a este limite de referência. No entanto, deve-se olhar com ressalvas os valores de referência, pois estes, em geral, devem levar em consideração os teores médios dos elementos nos reservatórios naturais, considerados como área-fonte dos sedimentos, e o comportamento geoquímico dos elementos no ambiente supérgeo. Por exemplo, no rio Jurubatuba, em tese o “menos contaminado”, os valores foram equivalentes à rocha total da região (reservatório natural), mas foram superiores ao valor de referência da CETESB e portanto, segundo estes critérios seriam considerados como solos poluídos.

Em geral, todas as drenagens, principalmente os intervalos de 40 – 50 cm de profundidade, sofreram um aumento nas concentrações de Pb em relação aos demais intervalos.

A CETESB apresentou valores, correspondentes ao ano de 1989, onde observaram-se níveis máximos de 41,8 ppm no rio Cubatão, em 1999, as concentrações máximas de chumbo nos sedimentos foram de 25 ppm nos rios de Cubatão, comprovando assim um decréscimo em dez anos. Neste estudo, as concentrações encontradas para os sedimentos das margens do rio Cubatão variaram de 27 ppm a 45 ppm semelhantes aos estudos prévios da CETESB.

5.1.2 Cobre

Por tratar-se de metal de amplo emprego industrial e doméstico, inclusive como fungicida e algicida para piscinas (na forma solúvel de sulfato de cobre) e na forma metálica (tubulações, utensílios e fiação), o cobre está presente no lixo doméstico e nos esgotos em geral. Na indústria, o cobre é encontrado habitualmente em refinarias, siderúrgicas e indústrias de papel e celulose. Na Baixada Santista, o cobre é detectado em efluentes da Companhia Santista de Papel, RPBC-PETROBRÁS, Cosipa, Dow Química e de alguns terminais portuários de granéis líquidos. O metal também está presente no chorume de lixões e aterros sanitários e nos esgotos lançados no mar e nos estuários.

Neste estudo, os sedimentos dos rios Cubatão e Mogi ultrapassaram os teores considerados pela CETESB como de alerta na fração fina do sedimento. O máximo valor medido, foi nos intervalos de 40-50 cm de profundidade, e chegaram a valores de 89 ppm, cerca de 30ppm a mais que o limite de alerta. Os teores das rochas regionais, aréa fonte dos sedimentos, o cobre apresentou baixos teores não superiores a 10 ppm.

Em geral, as análises dos sedimentos sem peneiramento, mostraram um comportamento homogêneo em profundidade em relação a todas as drenagens, apenas o rio Perequê apresentou um aumento progressivo em profundidade. O máximo de 32 ppm para o intervalo 40-50cm do rio Perequê está de acordo com os teores de estudos prévios da CETESB que em 1999 determinou teores de 33 ppm para sedimentos de fundo deste mesmo rio.

O rio Jurubatuba, em teoria “menos contaminado”, apresentou teores de cobre semelhantes à rocha fonte dos sedimentos.

Em 1999, também em estudos da CETESB, os valores encontrados variam de 0,41 a 100 ppm no ambiente estuarino, o que se apresenta dentro do intervalo medido neste estudo que variaram de 12 a 89 ppm.

5.1.3 Cromo

O metal está presente como contaminante ou insumo em diversos processos industriais, uma vez que é utilizado como anti-corrosivo em sistemas de resfriamento, está presente em tijolos refratários utilizados no revestimento de fornos e em ligas metálicas. Sais de cromo têm amplo emprego em curtumes, laboratórios e na indústria química em geral. O metal é encontrado também, em efluentes líquidos de siderúrgicas, refinarias, indústrias de fertilizantes e de celulose e papel.

Os rios Cubatão, Perequê e o intervalo 40 – 50 cm do rio Jurubatuba ultrapassaram os teores considerados pela cetesb como de alerta. Contudo, o rio Jurubatuba que não apresenta relação direta com os efluentes industriais e com teores da rocha regional inferiores ao encontrado nos sedimentos sugerem a fonte geogênica, confirmada pelo mapeamento de diques básicos no lineamento de Jurubatuba conforme Sadowski (1974).

Em geral, a fração mais fina do sedimento mostrou aumento significativo na concentração de cromo, sendo que o máximo valor medido foi no rio Cubatão (intervalos de 40-50 cm), que atingiu 112 ppm, cerca de 32 ppm a mais que o limite de alerta. O rio Mogi também apresentou teores elevados e superiores ao de alerta na fração mais fina do sedimento.

Comparando com os teores das rochas regionais que apresentaram teores abaixo de 25 ppm, os sedimentos apresentaram teores superiores evidenciando o caráter acumulativo deste metal, ou mesmo, forte contaminação antrópica deste metal.

O rio Perequê apresentou um aumento progressivo no intervalo 40 – 50 cm, máximo de 77 ppm, levemente superior com os estudos prévios da cetesb em 1999 onde os teores não ultrapassaram 66 ppm.

Em geral, os valores encontrados nos sedimentos variaram entre 53 a 112 ppm, superiores ao ano de 1999, que não ultrapassaram os valores de 52,3 ppm no ambiente estuarino. No entanto, a CETESB indica um aumento de cromo nos sedimentos do rio Cubatão, porém, as grandes amplitudes de variações dos teores demonstraram heterogeneidades no comportamento de cromo.

5.1.4 Níquel

O metal é normalmente encontrado em efluentes líquidos industriais, principalmente em refinarias de petróleo, siderúrgicas e fábricas de fertilizantes e de celulose e papel. Na Baixada Santista, as principais fontes do poluente são a Cosipa, a RPBC-PETROBRÁS, a Ultrafertil-Cubatão e a Dow Química, as quais apresentam o metal em seus efluentes, em geral, dentro dos padrões de lançamento.

Os rios Cubatão, Perequê e Mogi ultrapassaram os teores de 30 ppm considerados pela CETESB como de alerta. O rio Jurubatuba que não apresenta relação direta com os efluentes industriais apresentou teores abaixo ao considerado de alerta com um ligeiro aumento no intervalo de 40-50 cm de profundidade e não são semelhantes ao teor da rocha total.

No geral, a fração fina do sedimento mostrou aumentos significativos na concentração de níquel, sendo que o máximo valor medido foi no rio Cubatão (intervalo de 10-20 cm da fração fina) que atingiu 44 ppm, 14 ppm a mais que o limite de alerta e valores superiores ao limite no qual ocorrem efeitos adversos severos na biota aquática. O rio Mogi também apresentou teores elevados ao de alerta na fração mais fina do sedimento.

As rochas totais apresentaram teores abaixo de 15 ppm e os sedimentos teores que variaram de 19 a 44 ppm evidenciando um caráter acumulativo deste metal. Este caráter acumulativo também é sugerido pela CETESB no período 1989/1999, com um aumento dos níveis de níquel nos sedimentos do rio Cubatão superiores às concentrações capazes de causar efeito tóxico à biota e coerente com os resultados deste estudo.

Devido ao uso de níquel nas indústrias de fertilizantes é possível notar no rio Mogi, que recebe os efluentes das indústrias de fertilizantes, um aumento significativo para os intervalos 0-5 e 5-10 cm do perfil. Uma tendência de aumento dos teores para F, Sr e Ni verifica-se para estes mesmos intervalos de profundidade.

5.1.5 Zinco

O uso do zinco em sua forma metálica ou em sais do metal, é comum nos mais diversos ramos industriais. Na Baixada Santista, o zinco é encontrado nos efluentes de grande parte das indústrias, dos terminais e em áreas contaminadas da região. Além do uso industrial, o zinco está presente nas habitações (telhas, utensílios) e em produtos diversos, ocorrendo, portanto, no lixo e nos esgotos domésticos.

Os valores encontrados em estudos prévios da cetesb demonstram que não houve um incremento deste metal na região de 1979 a 1999. Os valores apresentados variaram de 29 a 110 ppm e não supera os valores de efeitos adversos a biota aquática.

Os teores encontrados neste estudo mostram que os sedimentos dos rios Cubatão e Mogi apenas na fração fina apresentaram-se acima do valor de efeitos adversos a biota aquática, com um valor máximo de 273 ppm no intervalo de 40-50 cm do rio Mogi.

5.1.6 Estrôncio

O elemento estrôncio não apresenta critérios na definição de contaminação antropogênica. Neste estudo, pretende-se aplicar os isótopos de Sr para definir contaminação das indústrias de fertilizantes e/ou de cimento.

O comportamento de estrôncio dos rios Cubatão, Perequê e Jurubatuba mostrou teores constantes para todos os intervalos de profundidade, sendo que, apenas o rio Mogi, que recebe os efluentes das indústrias de fertilizantes e de cimento, apresentou um máximo de teor de 433 ppm para os intervalos 0-5 e 5-10 cm em relação ao valor médio de 100 ppm para os demais intervalos.

O rio Jurubatuba, teoricamente "menos contaminado", apresentou valores equivalentes em todos os intervalos e semelhantes à rocha regional, diferentemente, o rio Cubatão e Perequê apresentaram um decréscimo significativo em relação à rocha regional e os sedimentos.

A distinção entre a origem antropogênica e natural deste elemento, principalmente para o rio Mogi, que apresenta indústrias de fertilizantes e de cimento a montante é corroborada com os dados de flúor e níquel que também são utilizados por estas indústrias.

5.1.6 Flúor

Segundo dados de Gutberlet (1996, p.91) os minérios de fosfatos usados na produção de fertilizantes contêm alta concentração de flúor liberado durante o processo. O flúor é um gás altamente tóxico, e nas concentrações de 25 ppm leva a irritações das vias respiratórias, falta de ar e edemas pulmonares.

O flúor não apresenta critério para distinção de contaminação antropogênica. Para os rios Cubatão, Perequê e Jurubatuba os teores se mostraram variáveis em profundidade e próximos aos valores medidos nas rochas regionais (reservatório natural). Apenas no rio Mogi ocorre uma alteração significativa com um aumento da concentração de flúor para os intervalos 0-5 e 5-10 cm de profundidade, o que é coerente com os dados de Sr e Ni como produtos da contaminação pelas indústrias de fertilizantes.

5.2 Análises Isotópicas

5.2.1 Chumbo

As análises isotópicas de Pb foram realizadas para os rios Cubatão e Perequê. Para ambos, os teores de chumbo são maiores em relação às rochas regionais, estão acima do

valor de referência estabelecido pela CETESB que considera um solo limpo, e não ultrapassam os valores de alerta, ou seja, não apresentam valor que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo e quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle.

Mesmo dentro dos teores estabelecidos como limites pelos órgãos competentes, as composições isotópicas de Pb, principalmente do lixiviado (L1), que eliminou matéria orgânica, carbonatos, íons e cátions adsorvidos aos argilos-minerais, e que, corresponde em teoria ao Pb antropogênico adsorvido ao sedimento, apresentou composições isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dentro do campo das assinaturas isotópicas dos poluentes já caracterizados por Aily (2001), não necessariamente industriais.

As análises de FRX permitiram identificar teores de metais pesados nos sedimentos dos rios Cubatão e Perequê elevados em profundidades de 40-50 cm. Isto se reflete em razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menos radiogênicas para este intervalo, corroborando com estudos prévios que verificou composições isotópicas de sedimentos contaminados menos radiogênicas em comparação com as composições isotópicas do Pb geogênico regional.

Em relação ao Pb geogênico, que corresponde ao Pb contido nos minerais das rochas regionais, representado pelo resíduo, as composições isotópicas apresentaram-se mais radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 19,0 - 24,4$) em comparação com o L1 cujas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 18,0 – 18,4.

O rio Perequê apresentou distinção das composições isotópicas de L1 em relação ao rio Cubatão. Em toda a sua profundidade suas composições pouco variaram, e ao comparar-se com assinaturas isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de gasolina, álcool, emissões industriais, lingote de chumbo, verificou-se mesmo intervalo de composições isotópicas de L1 para todos os poluentes.

5.2.2 Estrôncio

A técnica de FRX mostrou que o teor de Sr para o rio Mogi apresentou uma anomalia para os primeiros 10 cm do perfil em comparação com os demais rios. Evidentemente, em conjunto com as correlações de F e Ni como sub-produtos das indústrias de fertilizantes, é mais que provável que estes sedimentos estão recebendo aporte das pilhas de rejeito ou efluentes destas indústrias que trabalham com matéria prima com altos teores de Sr.

Daí aplica-se a mesma idéia dos lixiviados para os isótopos de Sr com a finalidade de lixiviar o Sr proveniente, neste caso, das indústrias de cimento e de fertilizantes. Como estes rejeitos e efluentes não foram caracterizados isotopicamente não é possível identificar assinaturas isotópicas nos sedimentos.

Os resultados mostraram razões Sr^{87}/Sr^{86} de L1 e L2, respectivamente HAc e HCl, menos radiogênicas em comparação com L3 (HNO_3) e o sedimento total sem lixiviação ($HF + HNO_3$).

Notou-se para o rio Cubatão que as razões Sr^{87}/Sr^{86} para L1 e L2 são semelhantes àquelas das rochas regionais. No entanto, se tornam menos radiogênicas a partir dos 20 cm de profundidade, de certa forma coerente com o aumento de contaminação neste intervalo de profundidade. Neste sentido, admitiu-se que as razões menos radiogênicas, em comparação com as rochas regionais, são produtos de outras fontes de Sr não geogênico.

Para o rio Mogi, L1 e L2, apresentaram razões Sr^{87}/Sr^{86} menos radiogênicas comparadas aos rios Cubatão, Jurubatuba e as rochas regionais. Este rio que recebe um aporte significativo de Sr nos primeiros 10 cm de profundidade reflete razões Sr^{87}/Sr^{86} menos radiogênicas.

Para L3 e sedimento total, respectivamente HNO_3 e $HF + HNO_3$, que representam o lixiviado de minerais mais resistentes, se equivalem às razões de L1 e L2 para os primeiros 10 cm de profundidade. Neste caso, existe uma associação com a anomalia de Sr provocado pelas indústrias de cimento e de fertilizantes, constatado pela técnica FRX, e as razões menos radiogênicas para L1, L2, L3 e sedimento total para os mesmo intervalos de profundidade.

Nota-se que até o resíduo apresentou composições menos radiogênicas para os primeiros 10 cm de profundidade. Portanto, podemos concluir da existência de minerais resistentes que refletem a composição mineralógica da pilha de rejeito ou de minério das indústrias cimenteiras e de fertilizantes que estão a montante do rio Mogi.

6 CONCLUSÕES

As análises de FRX e análises isotópicas de Sr e Pb mostram-se técnicas eficazes na identificação de sedimentos contaminados pela atividade antropogênica.

Os dados de FRX refletiram contaminação com os metais pesados Pb, Cu, Cr, Ni, no rio Cubatão; com Cr e Ni, no rio Perequê; com Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, além de uma anomalia de F e Sr, no rio Mogi; e uma anomalia de Cr, no rio Jurubatuba, supostamente admitida pela presença de diques básicos na região. As análises referentes aos sedimentos na fração fina (>150 mesh) apresentaram-se, em geral, com teores elevados em comparação com os sedimentos sem peneiramento.

Os isótopos de Pb mostraram-se mais sensíveis na identificação de ambientes contaminados em comparação com a técnica de FRX. Nos sedimentos do rio Cubatão e

Perequê, a técnica de FRX mostrou, respectivamente, contaminado e não contaminado por Pb, e pela técnica dos isótopos de Pb, em ambos, se confirmam composições isotópicas semelhantes às composições de poluentes para todo o intervalo de profundidade.

Os isótopos de Sr também se mostram aplicáveis na identificação de poluentes, no entanto, é suportado pela técnica de FRX que confirma uma anomalia de Sr para o rio Mogi que recebe as águas e efluentes das indústrias de fertilizantes e de cimento da região. Percebem-se variações nas composições isotópicas de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ para os mesmo intervalos com anomalia de Sr. Daí conclui-se da necessidade das caracterizações isotópicas das possíveis fontes de poluentes para confirmar essa vocação na identificação de ambientes contaminados.

A aplicação dos isótopos de Sr e Pb na identificação e monitoramento de ambientes contaminados se faz necessária devido a forte vocação destes isótopos como traçadores naturais e de contaminação antropogênica, que podem detectar precocemente a ação de contaminação antropogênica, e que portanto, podem ser utilizadas na monitorização ambiental com maior eficiência do que aqueles realizados por metais pesados.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais visaram identificar as principais dificuldades encontradas durante a execução do presente trabalho de formatura. Primeiro salienta-se que em decorrência do período de greve, o Instituto de Geociências paralisou por dois meses, e apenas um mês foi repostado pela Comissão de Formatura. Outra dificuldade é a não caracterização das composições isotópicas dos poluentes locais. A não permissão de amostragem dos efluentes, matérias primas ou rejeito das indústrias locais, principais fontes de contaminações, para comparação com os sedimentos analisados não permitiram uma afirmação da potencialidade do método. Além da falta de recursos financeiros necessários a pesquisa, como análises de difratometria de raios-x, classificação granulométrica e mineralógica dos sedimentos analisados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, F.F.M.de.; Hasuy, Y.; Ponçano, W.L.; Dantas, A.S.L.; Carneiro, C.D.R.; Melo, M.S. de; Bistrichi, C.A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo – Nota Explicativa. São Paulo, IPT, v.1 (escala 1:500.000);

Almeida, F.F.M., 1964. Fundamento Geológico do Relêvo Paulista. São Paulo. Inst. Geogr. Geol., Boletim 41.p.167-273;

Aily, C. 2001. Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Tese de Mestrado defendida na Universidade de São Paulo.76p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1978. Poluição das Águas no Estuário e Baía de Santos.71p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1981. Metais Pesados na Baía de Santos e Estuário de Santos e São Vicente. 231p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1990. A Serra do Mar: degradação e recuperação. São Paulo. 56p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 1991. Estudo de Caracterização de Aerossóis. Cubatão – Centro. 15p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1999. Mapeamento dos Ecossistemas Costeiros do Estado de São Paulo. 65p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 2001a. Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. 232p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 2001b. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. 141p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2004. Projeto Áreas Contaminadas. Disponível no site:
http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp

Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology. 2nd ed. New York : Wiley. 589 p.

Giannini & Mancini, F.; Riccomini, C. 2000. - Rios e Processos Aluviais. Decifrando a Terra., Cap.10. p191 – 214.

Gulson, B.L.; Tiller, K.G.; Mizon, K.J.; Merry, R.H. 1981. Use of Lead Isotopes in Soils to Identify the Source of Lead Contamination Near Adelaide, South Australia. Environ.Sci.Tech., v.15, p-691-696.

Gutberlet, J. 1996. Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, FAPESP. 244p.

Hansmann, W. & Köppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. Chemical Geology, v.171. p.123-144.

Jaakkola, T., Heinonen, O.J., Keinonen, M., Salmi A. & Miettinen J.K., 1983. Use of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope ratio in lichen, air filter, incinerator ash and gasoline samples as pollution source indicator. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, v.48, p.347-350.

Licht, O.A.B. 1998. Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos. CPRM. 216p.

Lourenço, R. W., 2001. Modelagem geostatística por geoprocessamento em uma área da Baixada Santista. Tese de mestrado – UNESP/Rio Claro.

Moura, C.A.V ; Gaudette, H.E.; Carvalho M.C. e Morales G.P.. Aplicação da Composição Isotópica do Chumbo como Ferramenta para o Estudo de Metais Pesados no Meio Ambiente na Região Metropolitana de Belém (PA). XLI Congresso Brasileiro de Geologia, João Pessoa. SBG, p.247.

Naftz, D.L., Peterman, Z.E. & Spangler, L.E., 1997. Using $\delta^{87}\text{Sr}$ values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth Oil Field, Utah, USA. Chemical Geology, v.141. p.195-209.

Riccomini, C.; Giannini & Mancini, F. 2000. - Rios e Processos Aluviais. Decifrando a Terra., Cap.10. p191 – 214.

Rosman, K. J. R. & Chisholm, 1996. Lead isotopes and pollution history. *Journal of the Royal Society of Western Australia*, v.79.

Santos Filho, E.,1993. Teores de chumbo e mercúrio em cabelo de crianças residentes em Cubatão, na região sudeste do Brasil. *Revista de Saúde Pública*, v.27(2) p.81-86.

Steinmann, M. & Stille, P. 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematic in heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*. V.12, p.607-923.

Suguio, K. & Kutner, A.S., 1969. Estudo dos Sedimentos do Rio Cubatão. *Bol. Da Sociedade Brasileira de Geologia*, v.18, Nº1. p.57-78.

Suguio, K.& Louis,M..1978. Mapa Folha Santos. Projeto FAPESP n.08-Geol.74-284.

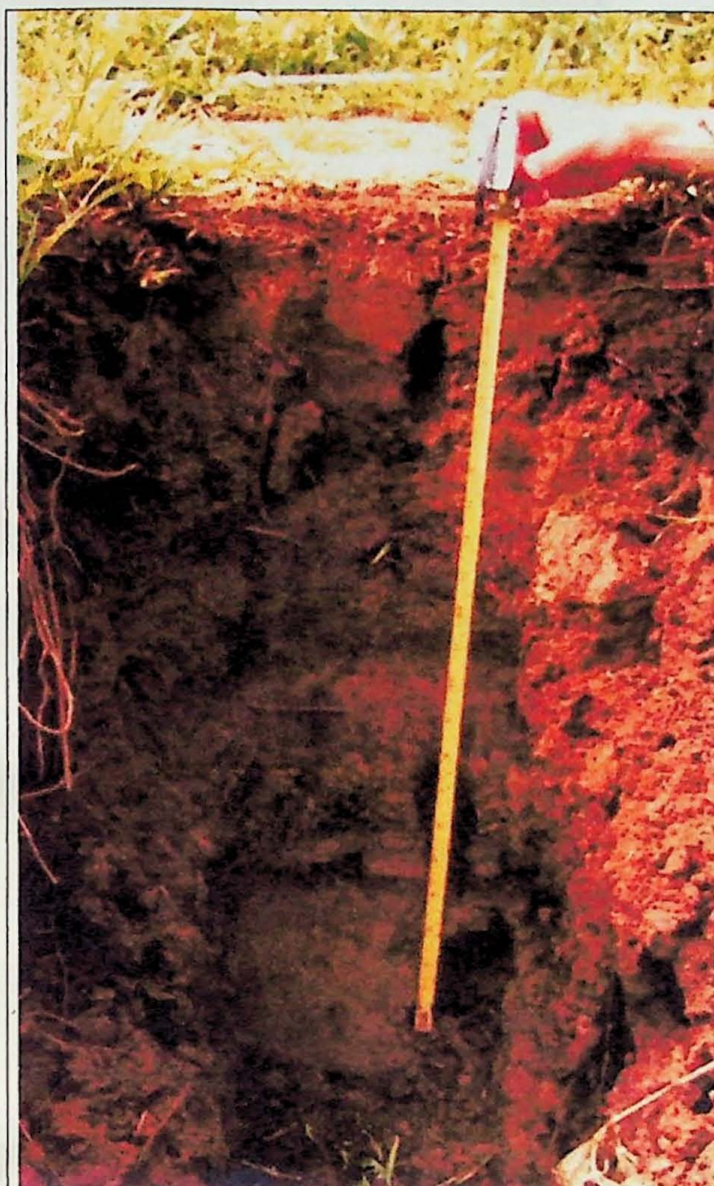
ANEXO A – Fotos das Etapas de Campo

FOTO 1: Trincheira realizada no Rio Cubatão



FOTO 2: Trincheira realizada no Rio Perequê

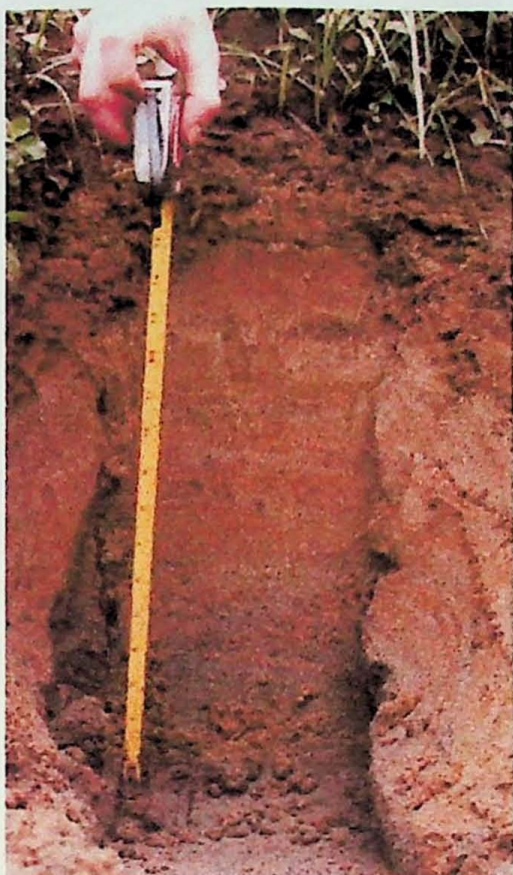


FOTO 3: Trincheira do Rio Cubatão nas proximidades da Usina Henry Borden

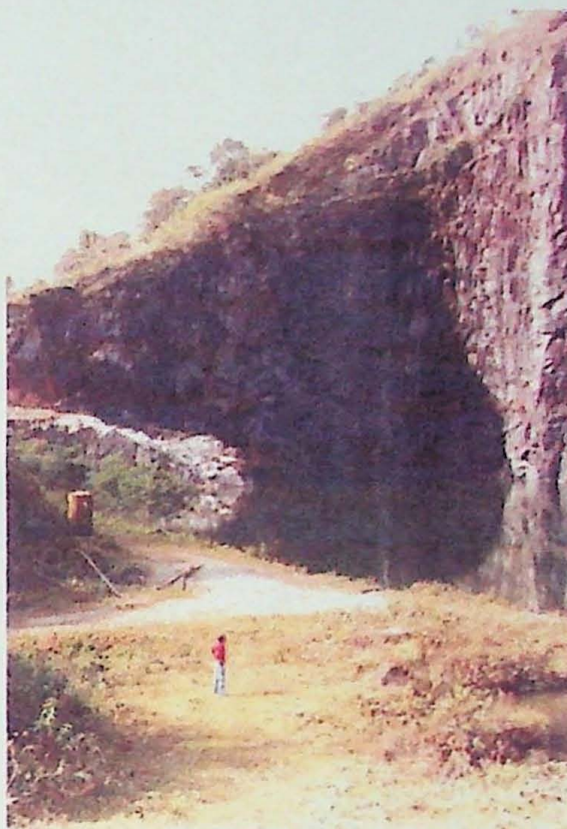


FOTO 4: Vista geral da Pedreira desativada do Morro Mazagão



FOTO 5: Gnaiss Migmatito com porfiroblastos de feldspato sigmoides



FOTO 6: Granito da Serra do Morrão

ANEXO B – Mapa Topográfico 1:50.000 IBGE com a localização dos pontos analisados neste estudo



ANEXO C – Resultados das análises isotópicas de Pb e Sr

Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)
gasolina	17,895	0,380	15,568	0,340	0,870	0,032	37,776	0,354	2,111	0,043
gasolina	17,804	0,178	15,532	0,178	0,872	0,010	37,639	0,178	2,114	0,015
gasolina	18,362	0,105	15,576	0,109	0,848	0,027	38,243	0,111	2,083	0,029
gasolina	18,376	0,406	15,429	0,397	0,840	0,043	38,008	0,419	2,068	0,034
gasolina	18,622	0,225	15,662	0,210	0,841	0,024	38,619	0,240	2,074	0,020
álcool	17,857	0,023	15,584	0,024	0,873	0,008	37,814	0,023	2,118	0,008
álcool	17,941	0,010	15,610	0,009	0,870	0,004	37,936	0,012	2,114	0,004
álcool	17,863	0,015	15,584	0,015	0,872	0,001	37,766	0,002	2,114	0,002
álcool	17,906	0,066	15,570	0,060	0,870	0,015	37,825	0,061	2,112	0,009
fuligem de escap.	18,334	0,187	15,804	0,199	0,862	0,027	38,739	0,223	2,113	0,058
fuligem de escap.	18,297	0,014	15,640	0,013	0,855	0,003	38,435	0,014	2,101	0,002
fuligem de escap.	18,124	0,049	15,553	0,047	0,858	0,006	38,041	0,049	2,099	0,005
fuligem de escap.	18,168	0,030	15,608	0,026	0,859	0,006	38,150	0,027	2,100	0,004
fuligem de escap.	18,307	0,016	15,623	0,015	0,853	0,003	38,318	0,016	2,093	0,003
fuligem de escap.	18,311	0,014	15,605	0,015	0,852	0,006	38,298	0,014	2,092	0,003
fuligem de escap.	17,666	0,025	15,730	0,030	0,890	0,010	38,031	0,035	2,153	0,017
fuligem de escap.	17,708	0,011	15,697	0,011	0,886	0,002	38,286	0,011	2,162	0,002
fuligem de escap.	17,961	0,028	15,696	0,028	0,874	0,003	38,045	0,029	2,118	0,002
fuligem de escap.	18,085	0,023	15,610	0,026	0,863	0,010	38,092	0,025	2,106	0,013
emissões industriais	20,194	0,040	15,833	0,039	0,784	0,006	39,358	0,040	1,949	0,008
emissões industriais	20,165	0,112	15,756	0,110	0,781	0,009	39,114	0,113	1,940	0,007
emissões industriais	19,786	0,055	15,728	0,056	0,795	0,003	38,857	0,058	1,964	0,004
emissões industriais	19,934	0,094	15,739	0,090	0,790	0,006	39,045	0,094	1,959	0,007
emissões industriais	19,029	0,061	15,656	0,054	0,823	0,019	38,699	0,053	2,034	0,017
emissões industriais	18,092	0,030	15,579	0,030	0,861	0,018	38,224	0,027	2,113	0,014
emissões industriais	18,285	0,041	15,616	0,041	0,854	0,003	38,354	0,042	2,098	0,003
emissões industriais	18,540	0,011	15,644	0,012	0,844	0,001	38,527	0,012	2,078	0,003
emissões industriais	18,524	0,012	15,613	0,011	0,843	0,003	38,413	0,013	2,074	0,005
filtro virgem	21,801	0,229	15,912	0,144	0,730	0,009	40,006	0,230	1,835	0,016
filtro virgem	22,011	0,061	15,949	0,061	0,725	0,005	40,228	0,063	1,828	0,007

Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)
lingote -rebarba	18,054	0,007	15,566	0,008	0,862	0,003	37,891	0,011	2,099	0,003
lingote -rebarba	17,942	0,045	15,661	0,046	0,873	0,005	37,908	0,048	2,113	0,007
lingote	17,731	0,028	15,617	0,027	0,881	0,004	37,720	0,029	2,127	0,003
lingote	17,679	0,020	15,576	0,020	0,881	0,002	37,625	0,023	2,128	0,005
lavagem da sonda	18,228	0,040	15,593	0,041	0,855	0,002	38,222	0,037	2,097	0,004
lavagem da sonda	18,229	0,020	15,591	0,019	0,855	0,004	38,214	0,021	2,096	0,007

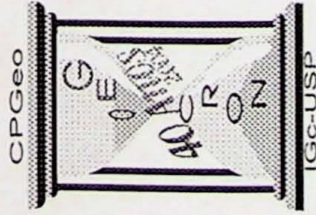
Compilado de Aily (2001)

N.Campo	Material	Alíquota	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
P1-0-5	Sedimento	L1	18,339	0,011	15,674	0,010	0,855	0,014	38,510	0,007	2,100
P1-5-10	Sedimento	L1	18,223	0,007	15,654	0,007	0,859	0,007	38,336	0,007	2,104
P1-10-20	Sedimento	L1	18,177	0,009	15,725	0,008	0,865	0,009	38,475	0,009	2,117
P1-40-50	Sedimento	L1	18,003	0,008	15,644	0,016	0,869	0,013	37,992	0,013	2,110
P1-0-5	Sedimento	Resíduo	19,244	0,006	15,762	0,007	0,819	0,007	39,458	0,007	2,050
P1-5-10	Sedimento	Resíduo	19,259	0,018	15,764	0,015	0,818	0,019	39,313	0,019	2,041
P1-10-20	Sedimento	Resíduo	18,978	0,011	15,734	0,011	0,829	0,010	39,127	0,010	2,062
P1-40-50	Sedimento	Resíduo	19,076	0,010	15,758	0,010	0,826	0,010	39,206	0,010	2,055
P1-0-5	Sedimento	Sed.Total	18,665	0,010	15,695	0,009	0,841	0,009	38,921	0,009	2,085
P1-5-10	Sedimento	Sed.Total	18,514	0,018	15,670	0,019	0,846	0,018	38,645	0,018	2,087
P1-10-20	Sedimento	Sed.Total	18,550	0,012	15,705	0,011	0,847	0,012	38,747	0,012	2,089
P1-40-50	Sedimento	Sed.Total	18,446	0,007	15,672	0,006	0,850	0,005	38,802	0,005	2,104
P-7A	Gnaiss	RTO	18,071	0,014	15,577	0,011	0,862	0,018	38,820	0,018	2,148
P-7B	Gnaiss	RTO	22,568	0,005	15,927	0,005	0,706	0,005	38,033	0,005	1,685
P2-0-5	Sedimento	L1	18,430	0,011	15,700	0,010	0,852	0,011	38,445	0,011	2,086
P2-0-5	Sedimento	L1	18,418	0,005	15,693	0,004	0,852	0,005	38,429	0,005	2,086
P2-5-10	Sedimento	L1	18,420	0,007	15,679	0,007	0,851	0,007	38,388	0,007	2,084
P2-10-20	Sedimento	L1	18,439	0,011	15,688	0,010	0,851	0,012	38,386	0,012	2,082
P2-10-20	Sedimento	L1	18,435	0,007	15,681	0,007	0,851	0,007	38,374	0,007	2,082
P2-20-30	Sedimento	L1	18,391	0,006	15,670	0,005	0,852	0,005	38,310	0,005	2,083
P2-40-50	Sedimento	L1	18,440	0,007	15,668	0,007	0,850	0,009	38,297	0,009	2,077

Dados deste estudo

N.Campo	Material	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Erro
P1A C28	RTOT/Sedimento	0,750728	0,000086
P1A C29	Lixiv2/Sedimento	0,718113	0,000073
P1A C30	Lixiv3/Sedimento	0,733850	0,000103
P1B C28	Lixiv2/Sedimento	0,717969	0,000104
P1DE C28	Lixiv1/Sedimento	0,710510	0,000099
P1DE C28	Lixiv2/Sedimento	0,710890	0,000149
P1DE C28	Lixiv3/Sedimento	0,730820	0,000058
P1-0-5 C28	Lixiv1/Sedimento	0,716150	0,000093
P1-0-5 C28	Lixiv2/Sedimento	0,716176	0,000032
P1-5-10 C28	Lixiv1/Sedimento	0,717560	0,000108
P1-10-20 C28	Lixiv1/Sedimento	0,716703	0,000136
P1-10-20 C28	Lixiv2/Sedimento	0,716091	0,000125
P1-20-30 C28	Lixiv1/Sedimento	0,714310	0,000144
P1-20-30 C28	Lixiv2/Sedimento	0,712620	0,000449
P1-40-50 C28	Lixiv1/Sedimento	0,713440	0,000435
P1-40-50 C28	Lixiv2/Sedimento	0,712450	0,000178
P1-0-5 C28	Lixiv1/Sedimento	0,716150	0,000093
P1-5-10 C28	Lixiv1/Sedimento	0,717560	0,000108
P1-10-20 C28	Lixiv1/Sedimento	0,716703	0,000136
P1-20-30 C28	Lixiv1/Sedimento	0,714310	0,000144
P1-40-50 C28	Lixiv1/Sedimento	0,710510	0,000099
P1DE C28	Lixiv1/Sedimento	0,713440	0,000435
P1A C28	Lixiv2/Sedimento	0,718113	0,000073
P1B C28	Lixiv2/Sedimento	0,717969	0,000104
P1DE C28	Lixiv2/Sedimento	0,710890	0,000149
P1-0-5 C28	Lixiv2/Sedimento	0,716176	0,000032
P1-10-20 C28	Lixiv2/Sedimento	0,716091	0,000125
P1-20-30 C28	Lixiv2/Sedimento	0,712620	0,000449
P1-40-50 C28	Lixiv2/Sedimento	0,712450	0,000178
P1A C30	Lixiv3/Sedimento	0,733850	0,000103
P1DE C28	Lixiv3/Sedimento	0,730820	0,000058
P1A C28	RTOT/Sedimento	0,750728	0,000086
P1DE C28	Lixiv3/Sedimento	0,730820	0,000058
P7A C28	RTOT/Gnaiss	0,716294	0,000043
P7B C28	RTOT/Gnaiss	0,918198	0,000099
P8 C28	RTOT/Migmatito	0,719316	0,000028

N.Campo	Material	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Erro
P3E C28	RTOT/Sedimento	0,724644	0,000085
P3-0-5 C28	RTOT/Sedimento	0,710371	0,000109
P3-5-10 C28	RTOT/Sedimento	0,710199	0,000018
P3-10-20 C28	RTOT/Sedimento	0,737798	0,000033
P3-20-30 C28	RTOT/Sedimento	0,736827	0,000095
P3-40-50	RTOT/Sedimento	0,735642	0,000100
P3E C28	Lixiv1/Sedimento	0,707451	0,000119
P3-0-5 C28	Lixiv1/Sedimento	0,706188	0,000069
P3-5-10 C28	Lixiv1/Sedimento	0,705610	0,000028
P3-10-20 C28	Lixiv1/Sedimento	0,706370	0,000071
P3-20-30 C28	Lixiv1/Sedimento	0,707119	0,000066
P3-40-50 C28	Lixiv1/Sedimento	0,707620	0,000120
P3A C28	Lixiv2/Sedimento	0,706484	0,000048
P3B C28	Lixiv2/Sedimento	0,705780	0,000034
P3E C28	Lixiv2/Sedimento	0,707641	0,000190
P3-0-5 C28	Lixiv2/Sedimento	0,705556	0,000053
P3-5-10 C28	Lixiv2/Sedimento	0,705383	0,000023
P3-10-20 C28	Lixiv2/Sedimento	0,706264	0,000067
P3-20-30 C28	Lixiv2/Sedimento	0,706779	0,000104
P3-40-50 C28	Lixiv2/Sedimento	0,706413	0,000068
P3B C28	Lixiv3/Sedimento	0,707600	0,000099
P3E C28	Lixiv3/Sedimento	0,711782	0,000045
P3-0-5 C28	Lixiv3/Sedimento	0,706517	0,000057
P3-5-10 C28	Lixiv3/Sedimento	0,705239	0,000213
P3-10-20 C28	Lixiv3/Sedimento	0,717368	0,000086
P3-20-30 C28	Lixiv3/Sedimento	0,720599	0,000153
P3-40-50 C28	Lixiv3/Sedimento	0,715510	0,000079
P3A C28	Lixiv3/Sedimento	0,715446	0,000029
P7A C28	RTOT/Gnaiss	0,716294	0,000043
P7B C28	RTOT/Gnaiss	0,918198	0,000099
P8 C28	RTOT/Migmatito	0,719316	0,000028
P5-0-5 C28	Lixiv1/Sedimento	0,708965	0,000136
P5-5-10 C28	Lixiv1/Sedimento	0,708950	0,000156
P5-10-20 C28	Lixiv1/Sedimento	0,709230	0,000050
P5-20-30 C28	Lixiv1/Sedimento	0,709241	0,000235
P5-40-50 C28	Lixiv1/Sedimento	0,709325	0,000086
P5-0-5 C28	Lixiv2/Sedimento	0,710850	0,000135
P5-5-10 C28	Lixiv2/Sedimento	0,710041	0,000133
P5-10-20 C28	Lixiv2/Sedimento	0,710254	0,000080
P5-0-5 C28	RTO/Sedimento	0,724891	0,000037
P5-5-10 C28	RTO/Sedimento	0,728910	0,000117
P5-10-20 C28	Lixiv3/Sedimento	0,742200	0,000078



INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
CENTRO DE PESQUISAS GEOCRONOLÓGICAS
Laboratório de Isótopos de Pb

Responsável: Marly Babinski

Interessado: C28-Bruno TF

Data: 19/1/2005

SPB	No. Campo	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro % (1 σ)	Total Pb ppm
1539-L2	P2-20-30 C28	Sedimento L2	22.673	0.023	15.993	0.028	46.420	0.029	1.801
1540-L2	P2-40-50 C28	Sedimento L2	21.933	0.020	15.959	0.017	45.494	0.021	2.269
Nota: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa.									

