

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Geociências

**CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DE Pb DA
CONTAMINAÇÃO ANTROPOGÊNICA DE SOLOS EM
SÃO LOURENÇO DA SERRA, SP.**

Júlia Cristina Magalhães Prates

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

Co-Orientadora: Dra. Simone Gioia

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

TF – (2007/20)

SÃO PAULO

2007

TF
P912
JCM.c

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024358

Caracterização isotópica de Pb da contaminação
antropogênica de solos em São Lourenço da Serra, SP.

MONOGRAFIA TRABALHO DE FORMATURA

TF – (2007/20)



Aluna: Júlia Cristina Magalhães Prates Júlia C. M. Prates

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski Marly Babinski

Co-Orientadora: Dra. Simone Gioia Simone Gioia

SÃO PAULO

2007

TF
P912
JCM.C

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ECOLOGIA

Classificação: Isolados de Río das Encantadas
Sustentação: de 2000 m São Francisco da Gama - SP

MONGRADA TARTARUGA DE FORNALHA
TR-1500/50



July 6 1950
Mongrada tartaruga
de Fornalha

São Paulo
1950

RESUMO

A cidade de São Lourenço da Serra, localizada a 50 km a sudoeste da cidade de São Paulo, foi fortemente impactada por emissão de Pb pela fábrica de produção de compostos químicos de Pb, Plumbum, desativada há 10 anos. Para verificar a extensão da contaminação de Pb foram determinadas as composições isotópicas e concentrações em quatro perfis de solo, de um metro de profundidade. O primeiro perfil de solo (SL1) foi coletado ao lado da fábrica Plumbum e o segundo (SL2) a 10 km a leste da fábrica, em sentido contrário ao vento, onde a influência de emissões antrópicas, se houve, é mínima. O terceiro perfil de solo (SL4) foi coletado a 4 km da fábrica Plumbum, localizado próximo da área rural, e o quarto (SL5) a 2 km da fábrica, dentro do perímetro urbano de São Lourenço da Serra.

Comparando os perfis de solo SL1, SL2, SL4 e SL5, coletados na região de São Lourenço da Serra, pode-se observar uma semelhança no comportamento das composições isotópicas nos perfis de solo SL1, SL4 e SL5 que são menos radiogênicas no topo e, com o aumento de profundidade, se tornam mais radiogênicas. Esta variação isotópica representa a contribuição de uma fonte antrópica de Pb, pouco radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,139$), lançada na atmosfera da região e depositada no topo dos solos.

O Pb antrópico, presente em níveis mais profundos nos perfis de solo SL1, SL4 e SL5, indica que houve migração de Pb ao longo do perfil, a taxa de percolação estimada para os solos do perfil SL1 é de 0,64 cm/ano.

Em função destes dados pode-se sugerir que a contaminação de Pb nos solos de São Lourenço da Serra é localizada, atingindo apenas as áreas próximas da fábrica Plumbum. Além disso, comparação entre os dados isotópicos de Pb dos solos e de aerossóis (dados inéditos de S. Gioia), indica que os solos contaminados não estão sendo re-suspendidos e, consequentemente, o Pb não está sendo disperso hoje para o meio ambiente.

ABSTRACT

The city of São Lourenço da Serra, located 50 km SW of São Paulo city, was strongly affected by Pb emissions caused by the Plumbum industrial plant, which was shut down 10 years ago. In order to verify the extent of Pb contamination, Pb isotopic compositions and concentrations were determined on four soil profiles.

The first soil profile (SL1) was collected next to the industrial plant, and the second one (SL2) 10 km east of the industrial plant, with no influence of anthropic emissions. The third soil profile (SL4) was collected 4 km west of the industrial plan, in a rural area; and the fourth profile (SL5) was collected 2 km west of the plant, in an urban area of São Lourenço da Serra.

Comparison of the data from the four soil profiles (SL1, SL2, SL4 and SL5) show that three of them (SL1, SL4 e SL5) have a similar behavior. Samples from the top of these profiles have less radiogenic Pb isotopic compositions. More radiogenic Pb ratios were observed on samples from the bottom of the profiles. Samples from the SL2 profile show no contamination. This variation in isotopic ratios could represent the contribution of a non-radiogenic anthropogenic Pb source ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.139$), which has been emitted by the Plumbum industrial plant and deposited on the top of the soils.

The anthropogenic Pb observed in profiles SL1, SL4 and SL5 (reaching up to 20 cm), indicate that a Pb migration process occurred, and a percolation rate of 0.64 cm/year was estimated for the SL1 profile (the one with the highest level of contamination).

Based on our data, we suggest that the Pb contamination on soils from the São Lourenço da Serra is restricted to areas close to the Plumbum industrial plant. Furthermore, comparison of the Pb isotopic data for soils and aerosols (Gioia, unpublished data), suggest that contaminated soils are not being re-suspended and, consequently, Pb is not dispersed in the environment nowadays.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer meus pais, Marcos e Rita, por todo apoio, incentivo e amor que recebi nesses vinte e três anos de vida... muito obrigada por tudo mesmo!!!

Aos meus amigos e amigas da geologia que conquistei nesses cinco anos de festas, campos, relatórios na calada da noite, brigas e entendimentos... valeu por tudo isso, foi uma experiência muuuuuuuuito boa!!! Em especial quero agradecer as "meninas" que moram comigo, Fun e Daina, adoro vocês... aos grupos de trabalho, "As Crenuladinhas", Pisa, Chupeta e Fun, "Chechevegue", Chupeta, Gira e Xabi... obrigada pela convivência e risadas, pela companhia nas noites de chopp e de relatório... sempre lembrei de TODOS vocês com muito carinho!

Carlos, meu lindo... obrigada pelo apoio e por fazer parte da minha vida!

Marly e Simone pelos conselhos, pela paciência e por todo aprendizado.

A toda a equipe do Laboratório de Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo), pela paciência e tempo gastos comigo, principalmente a Izabel por toda ajuda!

Agradeço à Prefeitura de São Lourenço da Serra e a CETESB, pela cooperação e fornecimento de dados.

Agradeço também à FAPESP pelo apoio financeiro para execução desta pesquisa (Proc. 04/15277-9) e pela bolsa de Iniciação Científica (Proc. N°06/50637-1).

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	2
2.1. Isótopos de Pb	2
2.2. Pb em solos	3
2.3. Índice de poluição para solos	5
3. ÁREA DE ESTUDO	7
3.1. Localização	7
3.2. Histórico do período industrial da região	8
3.3. Clima.....	8
3.4. Geomorfologia.....	9
3.5. Pedologia	10
3.6. Contexto Geológico.....	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1. Coleta de amostras de solo.....	12
4.2. Preparação das amostras de solo	14
4.3. Dissolução Química das amostras de solo	14
4.4. Purificação de Pb por cromatografia de troca iônica.....	15
4.5. Espectrometria de Massa.....	15
4.6. Coleta e procedimentos para as amostras de rocha.....	16
5. RESULTADOS.....	16
5.1. Amostras de solo do perfil SL1.....	16
5.1.1. Lixiviado	16
5.1.2. Resíduo.....	18
5.1.3. Dissolução Total.....	18
5.2. Amostras de solo do perfil SL2.....	20
5.3. Amostras de solo do perfil SL4.....	22
5.3.1. Lixiviado	22
5.3.2. Resíduo.....	22
5.3.3. Dissolução Total.....	23
5.4. Amostras de solo do perfil SL5.....	25
5.4.1. Lixiviado	25
5.4.2. Resíduo.....	25
5.4.3. Dissolução Total.....	26
5.5. Amostras de rocha da região	28
6. DISCUSSÃO	29
7. CONCLUSÕES.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de localização de São Lourenço da Serra, dentro da Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: figura retirada do site do IGC (Instituto Geográfico e Cartográfico).....	7
Figura 2. Mapa geológico da região de São Lourenço da Serra e de localização dos perfis amostrados. (modificado de Cordani <i>et al.</i> , 2002)	11
Figura 3. Foto da área rural de São Lourenço da Serra.....	12
Figura 4. Foto da área urbana de São Lourenço da Serra.....	13
Figura 5. Coleta dos perfis de solo. (a) perfil de solo SL4, em detalhe e (b) perfil de solo SL5.	13
Figura 6. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL1, ao lado da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras do perfil SL1, ao lado da fábrica.....	19
Figura 7. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade das amostras de solo do perfil SL2, afastado da fábrica Plumbeum. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras do perfil SL2, afastado da fábrica.....	21
Figura 8. (a) Variação das concentrações e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL4, a 4 km da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL4, a 4 km da fábrica.....	24
Figura 9. (a) Variação das concentrações e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL5, localizado a 2 km da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL5, a 2 km da fábrica.....	27
Figura 10. Variação das composições isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo da fase residual e rocha, mostrando a variação na assinatura isotópica natural da região.....	29
Figura 11. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade nas amostras de solo dos perfis SL1, SL2, SL4 e SL5. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras dos perfis SL1, SL2, SL4 e SL5.....	30
Figura 12. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL1, mostrando a diferença do Pb geogênico (natural) do Pb antropogênico (industrial).	31
Figura 13. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL4, mostrando a diferença do Pb geogênico (natural) do Pb antropogênico (industrial).	32
Figura 14. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL5.	33

Figura 15. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL2.....	33
Figura 16. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e das concentrações de Pb versus profundidade nas amostras dos perfis SL1 (próximo à fábrica), mostrando a migração de Pb nos solos	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores orientadores para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001).....	6
Tabela 2. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL1.....	17
Tabela 3. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por dissolução total para as amostras de solo do perfil SL2.....	20
Tabela 4. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL4.....	23
Tabela 5. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL5.....	26
Tabela 6. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por dissolução total para as amostras de rocha da região de São Lourenço da Serra.....	28

1. INTRODUÇÃO

A aplicação dos isótopos de Pb na geologia ambiental se baseia no fato de que o Pb industrial emitido no meio ambiente retém a composição isotópica do depósito mineral do qual foi derivado. Durante a formação dos minérios de Pb (galenas, principalmente), o U é separado do Pb devido a seu comportamento geoquímico contrastante. Consequentemente, os isótopos de Pb, produtos do decaimento do U, não são mais produzidos após a formação do minério. Portanto, a maioria dos minérios que existem hoje tem razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menos radiogênicas do que o valor médio das rochas crustais, onde os isótopos de Pb continuam sendo formados (Faure, 1986). Devido a essa diferença de composições isotópicas, é possível diferenciar o Pb antropogênico (industrial) do Pb geogênico (natural).

A região de São Lourenço da Serra foi fortemente afetada por emissões de Pb lançadas na atmosfera pela Plumbeum, fábrica de compostos químicos de Pb, que há cerca de 10 anos sofreu a intervenção da CETESB, com subsequente fechamento da fábrica.

Para verificar a extensão da contaminação de Pb, nos solos de São Lourenço da Serra, foram coletados quatro perfis de solo. O primeiro localizado ao lado da fábrica Plumbeum, o segundo a 10 km em sentido contrário ao vento, o terceiro e o quarto a 4 km e 2 km a oeste da fábrica, respectivamente, no sentido preferencial do vento, agente responsável pelo transporte das emissões de Pb.

As amostras de solo foram dissolvidas por dois procedimentos: lixiviação, onde são obtidas duas fases (lixiviado e resíduo), e dissolução total. As que foram dissolvidas em uma única etapa (dissolução total) representam a mistura entre o Pb natural e o Pb antropogênico contido nestas. Já a fase lixiviada, do processo de lixiviação, predomina o Pb antropogênico contido nas amostras e a fase residual (resíduo) representa o Pb natural dos solos. Daí a importância deste procedimento, pois só através dele é possível separar a contribuição de cada fonte, natural ou antrópica, contida nos solos.

As composições isotópicas e as concentrações de Pb obtidas para os perfis de solo, permitiram distinguir o Pb antropogênico do Pb natural e verificar a migração do Pb antrópico nos solos da região. Para melhor caracterizar a assinatura isotópica natural da área também foram analisadas as rochas presentes no Complexo Embu, unidade que ocorre na área de estudo, e material particulado atmosférico, tornando possível avaliar se o Pb antrópico presente na atmosfera hoje contribui na deposição dos solos da região e se ocorre re-suspensão deste material contaminado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Isótopos de Pb

O Pb é um elemento comum no manto e na crosta terrestre. Nas rochas, este ocorre como elemento traço em minerais acessórios, tais como apatita, monazita e zircão, ou como constituinte principal em minerais de minério, como em galenas.

O elemento Pb possui quatro isótopos naturais estáveis, com abundância natural de: ^{204}Pb (2%), ^{206}Pb (25%), ^{207}Pb (21%) e ^{208}Pb (52%). O ^{204}Pb é o único isótopo estável não radiogênico; o ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são os produtos finais de uma complexa série de decaimento radioativo que se inicia com ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (Faure, 1986).

Inicialmente os isótopos de Pb foram utilizados para determinar idades de galenas, sendo que teve destaque, quando Patterson (1956), através da obtenção de composições isotópicas de Pb em meteoritos, determinou a idade da Terra, calculada em $4,55 \pm 0,07$ Ga. Além disso, Patterson (1956) determinou, através da análise da troilita, um mineral constituinte do meteorito de Canyon Diablo, a composição isotópica primordial, ou seja, aquela da época da formação da Terra. Posteriormente, os isótopos de Pb foram empregados para rochas ígneas e metamórficas em estudos petrogenéticos (Doe, 1970). As investigações envolvendo isótopos de Pb na hidrosfera e atmosfera são mais recentes.

Trabalhos realizados a partir da década de 1960 mostraram a aplicabilidade desta metodologia em estudos ambientais, onde o Pb disperso no meio ambiente por extração e beneficiamento do minério, combustão de gasolina aditivada com Pb Tetraetila e carvão, emissões industriais, incinerações, possui as características isotópicas do minério do qual ele foi derivado, uma vez que as composições isotópicas de Pb não são afetadas por processos físicos ou químicos (Faure, 1998).

A evolução dos isótopos de Pb em rochas e depósitos minerais, ao longo do tempo, é geralmente complexa. Contudo, é possível generalizar que as suas composições isotópicas evoluíram, ao longo do tempo, em função da produção de Pb radiogênico formado a partir do decaimento radioativo do U e Th. Desta forma, a evolução de isótopos de Pb em uma rocha se dá desde a sua cristalização e depende de sua razões U/Pb e Th/Pb. Quanto mais altas forem essas razões, mais radiogênicas serão as composições isotópicas de Pb medidas, hoje, na rocha. No entanto, em galenas, principais minerais dos depósitos de minério de Pb, apresentam razões U/Pb e Th/Pb extremamente baixas pois sua estrutura interna não permite entrada de U e Th. Sendo assim, as galenas, irão apresentar composições isotópicas de Pb constantes desde a sua cristalização até o presente (Doe & Deleveaux, 1972). Devido a essa diferença de composições isotópicas, é possível diferenciar o Pb antropogênico (industrial) do Pb geogênico (natural) como demonstrado inicialmente por Rabinowitz & Wetherill (1972).

A aplicação de isótopos de Pb para verificar possíveis contaminações e determinar sua fonte foi realizada em solos (Steinmann & Stille, 1997), águas e sedimentos de rios, lagos e oceanos (Shirahata et al., 1980; Flegal & Patterson, 1983; Graney et al., 1995), aerossóis (Hirao & Patterson, 1974; Gioia et al., 2006), liquens (Carignan & Gariépy, 1995), gelo e geleiras (Murozumi et al., 1969; Rosman et al., 1993 e 1994).

Cabe ressaltar que os dados isotópicos de Pb, quando empregados em estudos geocronológicos tem suas composições isotópicas expressas em relação ao isótopo ^{204}Pb . Contudo, em estudos ambientais, desde os primeiros trabalhos publicados no final da década de 1960, preferiu-se o uso das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, pois são as que podem ser medidas com melhor precisão no TIMS, favorecendo a melhor distinção de fontes (Gioia et al. 2006; Mirlean et al. 2005).

2.2. Pb em solos

O Pb presente nos solos pode ser derivado tanto do intemperismo, que age sobre o material parental, como de fontes externas naturais (erupção vulcânica) e antrópicas (indústrias e mineradoras) através da precipitação seca ou úmida.

A preocupação com os efeitos que a mineração e a indústria causam ao meio ambiente pode ser considerada recente. Hoje, mesmo com leis ambientais mais severas, a poluição causada no passado permanece nos solos e sedimentos. Isso se deve às propriedades do chumbo que tende a se acumular nos horizontes superiores do solo, devido, principalmente, à sua baixa solubilidade e à resistência a degradação por microorganismos (Sterckeman et al., 2000).

O tempo de residência do Pb em solos é elevado, entre 100 e 200 anos (Erel, 1998), mas pode, em determinadas condições, contaminar as águas subterrâneas e posteriormente os aquíferos. A composição isotópica é uma boa ferramenta para traçar a migração de Pb nos solos e distinguir entre modelos de migração natural versus antropogênica. As principais fontes antrópicas no solo incluem atividades de mineração, fundição e industrial; produtos agrícolas e emissão veicular.

Por décadas o Pb foi emitido em larga escala para atmosfera, principalmente por da exaustão veicular. Desde a proibição da gasolina aditivada com chumbo, em meados dos anos 80, a concentração de Pb na atmosfera vem decrescendo. Entretanto, devido a outras fontes este elemento permanece presente na atmosfera (Bollhöfer & Rosman, 2000).

Apesar do declínio da utilização do Pb em muitos países desenvolvidos, este ainda é um dos metais mais estudados, por ser um elemento extremamente tóxico, afetando quase todos os sistemas do corpo humano. O chumbo pode causar problemas nos sistemas nervoso central e cardiovascular, nos rins e no fígado, bem como nos sistemas endócrino e

reprodutor, podendo afetar a gravidez, causando má formação do feto e, as vezes, até o aborto (Moreira & Moreira, 2004).

O número de estudos feitos no hemisfério sul, envolvendo isótopos de Pb para identificar a fonte de contaminação em solos, é muito menor que os feitos no hemisfério norte, onde essa metodologia tem sido aplicada freqüentemente com sucesso para traçar fontes recentes de contaminação de Pb, atmosfericamente derivadas.

Um dos primeiros trabalhos feitos em estudos ambientais é o de Rabinowitz & Wetherill (1972) que em uma região ativa de mineração e fundição do sudeste do Estado de Missouri, EUA, determinaram as composições isotópicas de Pb na gasolina, em solos superficiais próximos à rodovia e na atmosfera urbana local. As razões determinadas nesses três ambientes mostraram-se diferentes das razões determinadas no minério, solos superficiais e poeiras próximas às fundições, mostrando que o Pb encontrado na atmosfera urbana e nos solos próximos à rodovia não eram provenientes das indústrias de fundição, mas sim da combustão da gasolina aditivada.

Já os solos de Graft-De Rijp, na Holanda, apresentavam contribuições de outras fontes poluidoras. Walraven *et al.* (1997) distinguiram 3 fontes para os solos contaminados do antigo centro de Graft-De Rijp através das diferenças entre as composições isotópicas da gasolina, dos materiais de construção que tinham sido manufaturados a base de Pb e das cinzas de carvão provenientes destas construções antigas. O Pb antrópico ocorria no topo do perfil de solo com concentrações elevadas (até 5000 ppm), atingindo 50 cm de profundidade, com razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ baixas (1,11-1,118) diferente do Pb natural que apresentava concentrações de Pb entre 3 e 90 ppm e composições isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais radiogênicas (1,18-1,20) que correspondia às litologias presentes na área.

Além de determinar e diferenciar as possíveis fontes de contaminação, os isótopos de Pb também são utilizados para verificar e quantificar a migração de Pb antropogênico versus Pb geogênico em solos.

Segundo Erel (1998), a taxa de percolação de Pb nos solos pode ser estimada associando o período de deposição antrópica com as variações isotópicas ao longo do perfil. Em seu trabalho estimou, para as amostras solos coletadas ao longo de um rodovia em Israel, uma velocidade de infiltração do Pb de aproximadamente 0,5 cm/ano, levando em consideração o período do uso da gasolina aditivada, principal fonte de contaminação.

Teutsch *et al.* (2001) por terem amostrado o mesmo local em épocas diferentes, em 1982 e em 1997, conseguiram comparar a contaminação de Pb ao longo do tempo e observaram que o Pb penetrou pelo menos de 3 a 4 cm de profundidade nos solos. As coletas dos perfis foram realizadas próximo à rodovia Jerusalém - Tel-Aviv e a 500 m de distância da mesma rodovia. Além de estimarem a taxa de percolação nos solos, determinaram as composições isotópicas do Pb natural ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,206-1,219$), que diferem das obtidas para a gasolina americana ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,18-1,19$) e européia

($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,115\text{-}1,120$), estabelecendo assim a fonte de contaminação, a gasolina aditivada com Pb.

Rabinowitz (2005) amostrou os solos de 5 locais próximos a regiões industriais nos estados de Illinois, Idaho, Indiana e Nebraska, nos EUA, e observou como a composição isotópica, nesses locais, variaram de acordo com o minério de Pb utilizado pelas refinarias e fábricas de fundição.

No Brasil há poucos trabalhos sobre isótopos de Pb aplicados na geologia ambiental. Um deles é sobre a intensa mineração que houve no Vale do Ribeira, nas décadas de 70 e 80, que foi responsável pela contaminação de Pb no rio Ribeira, incluindo o estuário. Estudos feitos na área pela CETESB (1991), utilizando geoquímica, demonstram que a concentração do metal é atribuído às minas. Moraes *et al.* (2004), utilizando isótopos de Pb, confirmaram os estudos feitos pela CETESB e, usando a composição isotópica de Pb em sedimentos do rio Ribeira e comparando com a assinatura isotópica dos minérios da região, traçaram a fonte de poluição.

Mirlean *et al.* (2005) identificaram as diferentes fontes atmosféricas poluidoras na cidade de Rio Grande, RS, a partir de comparações feitas entre as diferentes composições isotópicas obtidas pelas amostragens de solo contaminado, aerossol e possíveis fontes. Este estudo apresenta como fontes poluidoras materiais de construção, que tinham sido manufaturados à base de Pb, e tinta, ambos utilizados em construções antigas da cidade.

Ainda no Brasil, Gioia *et al.* (2006) amostraram os sedimentos do lago artificial Paranoá, localizado em Brasília, e a partir das composições isotópicas de Pb, combinadas com as idades obtidas pelo ^{210}Pb , reconstituíram a história da sedimentação do lago que pode ser dividida em três períodos. O primeiro é referente à época de formação do lago, que começou em 1959 e foi até 1970 e neste período as composições isotópicas são mais radiogênicas. O segundo é responsável pelo intervalo de eutroficação do lago, devido os efluentes antrópicos (esgoto e gasolina), onde as composições isotópicas são menos radiogênicas. O terceiro, de 1995 até hoje representa o período da recuperação da qualidade das águas, depois que duas estações de tratamento de esgoto começaram a funcionar. Além disso, os autores distinguiram o Pb geogênico do Pb antropogênico utilizando o procedimento químico de lixiviação.

2.3. Índice de poluição para solos

O solo atua freqüentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração, imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito acumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e à

disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (Moreira-Nodermann, 1987).

O Pb é encontrado naturalmente nos solos em concentrações inferiores a 20 ppm, porém concentrações maiores têm sido relatadas em consequência de emissões antrópicas. Os compostos de Pb, liberados no meio ambiente, tendem a acumular-se no solo, devido à sua baixa solubilidade.

A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com base em análises de amostras de solo e de águas subterrâneas, de valores de alerta, com caráter preventivo e de valores de intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (Dias & Casarini, 1996).

No estado de São Paulo a CETESB considera os valores limites apresentados na Tabela 1. O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo no controle de áreas contaminadas. Com base em análises químicas dos diversos tipos de solos do Estado de São Paulo foi estabelecido o valor de 17 mg/kg para o chumbo.

Tabela 1. Valores orientadores para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Chumbo em ppm (mg/kg)	
Referência	17
Alerta	100
Agrícola APMax*	200
Intervenção Residencial	350
Industrial	1200

*APMax: Área de Proteção Máxima

O valor de alerta, que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, é utilizado em caráter preventivo e quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento das águas subterrâneas, identificando-se e controlando-se as fontes de poluição. Foi derivado para metais, com base em revisão bibliográfica sobre fitotoxicidade. O valor de alerta para Pb é de 100 mg/kg.

O valor de intervenção, que indica o limite de contaminação do solo, acima do qual, existe risco potencial à saúde humana, e é utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada, de forma a interceptar as vias de exposição, devendo ser efetuada uma avaliação de risco caso a caso, como resolvido no Relatório de Diretoria RD nº 023/00/C/E de 15.06.2000 "Implantação de procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas" (CETESB, 2001).

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Localização

A cidade de São Lourenço da Serra (Figura 1) está localizada a aproximadamente 50 km da cidade de São Paulo, latitude S $23^{\circ}51'02''$ e longitude W $46^{\circ}56'36''$, com uma área territorial de 192 km^2 .



Figura 1. Mapa de localização de São Lourenço da Serra, dentro da Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: figura retirada do site do IGC (Instituto Geográfico e Cartográfico).

A cidade é considerada uma área *background* para alguns poluentes como enxofre total reduzido (ETR), segundo CETESB (2004) e por conservar ainda na região áreas de proteção da Mata Atlântica e de seus mananciais. Predominam áreas conservadas com vegetação herbácea, além de áreas agrícolas, sítios e chácaras. No entanto, esta região foi escolhida para este trabalho devido à presença da Fábrica Plumbum, responsável pelo refino de Pb e produção, principalmente, de óxidos e silicatos de Pb, e localizada a 100 metros do centro de São Lourenço da Serra, separadas apenas pela rodovia Regis Bittencourt.

O Pb emitido pela Plumbum foi depositado nos solos da região, durante o seu período de produção e, embora fechada há 10 anos atrás, o excesso de Pb e as anomalias isotópicas permanecem registradas nas proximidades da fábrica.

3.2. Histórico do período industrial da região

Em 1975 uma fábrica de compostos químicos, chamada Litargo Química e Metalurgia Ltda. começou a atuar na região de São Lourenço da Serra. Suas dependências se localizavam no km 52,7 da BR-116. Esta fábrica produzia óxido e silicato de Pb consumindo 80 t/mês de chumbo eletrolítico e 10 t/mês de quartzo para fabricar 50 t/mês de monóxido de chumbo (PbO) e 50 t/mês de silicato de chumbo ($PbSiO_3$).

Em 1978 a Litargo Química e Metalurgia Ltda foi vendida para a Plumbeum Mineração e Metalurgia Ltda. – Grupo Trevo, e esta aproveitou as dependências para continuar o mesmo tipo de produção, sendo que os produtos finais se destinavam para os setores de cerâmica, eletroeletrônica e tintas.

Em 1997 a Plumbeum foi autuada pela CETESB e teve suas atividades paralisadas devido à contaminação detectada em solos, água e ar. Foi observado o lançamento de efluentes líquidos industriais em galeria de águas pluviais, via pública e/ou em corpos d'água, disposição inadequada dos resíduos sólidos e queima de resíduos sólidos ao ar livre.

A disposição inadequada de resíduos e a falta de cuidado com o meio ambiente fizeram com que a fábrica fosse fechada pela CETESB e multada, devendo a Plumbeum regularizar a situação. Em 1999 as atividades continuavam paralisadas, porém os resíduos sólidos ainda se encontravam no local, os quais foram identificados como classe 1 (perigoso) baseando-se no item 4.14 da NBR 10.004.

Hoje não são observadas pilhas de resíduos ou qualquer tipo de atividade, porém a fábrica encontrava-se em excelente estado de conservação.

3.3. Clima

O município de São Lourenço da Serra encontra-se, geograficamente, inserido no Planalto Atlântico que apresenta variações de clima que estão diretamente ligadas à altitude e ao tipo de relevo, que influenciam tanto a precipitação quanto a temperatura (Ponçano et al. 1981).

Na região de São Lourenço da Serra, pode-se caracterizar o clima como Cfa (Köppen 1948), temperado quente e úmido, sem uma estação seca bem definida no inverno. A precipitação anual média é de 2.400 mm, sendo que a média do mês mais seco (agosto) oscila entre 30-60 mm, enquanto a do mês mais chuvoso (Janeiro) varia de 200 a 250 mm. Apesar de haver uma sazonalidade na região, com uma diminuição na pluviosidade e temperaturas médias entre os meses de Abril e Agosto, não há déficit hídrico e as variações

de precipitação não são suficientes para caracterizar um clima com estação seca marcada (CETESB, 2002).

A direção predominante do vento durante todo o ano é SE/SSE, trazendo uma forte influência do Oceano Atlântico, que encontra-se a cerca de 50 km da área de estudo. Secundariamente predominam os ventos com direção WNW/NW durante o período de maior aquecimento do dia (15 horas local). As maiores velocidades médias anuais dos ventos atingem 2,6 m/s (SABESP 1997).

3.4. Geomorfologia

Segundo a divisão geomorfológica para o Estado de São Paulo realizada por Almeida (1964), a região de São Lourenço da Serra está totalmente inserida no Planalto Atlântico. Esta se caracteriza como uma região de terras altas, constituída predominantemente por rochas cristalinas pré-cambrianas, cortadas por intrusivas básicas e alcalinas mesozóico-terciárias e pelas coberturas das bacias sedimentares de São Paulo e Taubaté.

Para o detalhamento destas unidades, Almeida (1964) propôs uma sub-divisão em zonas geomorfológicas: Serrania de São Roque, o Planalto de Ibiúna e o Planalto Paulistano.

Serrania de São Roque é uma extensa área montanhosa, onde as maiores altitudes são encontradas na Serra do Japi, com cerca de 1200-1250 metros. Possui composição litológica diversificada, que vai dos metamorfitos de baixo grau do Grupo São Roque até rochas gnáissicas e migmatíticas com intrusões graníticas.

O Planalto de Ibiúna é uma pequena unidade do relevo paulista onde o seu relevo é sustentado por rochas graníticas, gnáissicas e metassedimentos. É formado predominantemente por granitos relacionados com as mais altas elevações. Faz limite com a zona serrana de São Roque, ao norte, através da serra de Taxaquara.

O Planalto Paulistano apresenta relevo suave na parte central com colinas e áreas de morros cristalinos, com altitude entre 715 e 900 metros, onde predominam micaxistas. O compartimento referente a Morraria do Embu compreende terrenos cristalinos que circundam a Bacia Sedimentar de São Paulo a oeste, sul e leste, com nível topográfico mais elevado e processos de evolução de vertentes mais dinâmicos.

3.5. Pedologia

Segundo o Mapa Pedológico do Estado de São Paulo (Oliveira et al. 1999), são encontrados na região de São Lourenço da Serra, e seu entorno, os seguintes solos: latossolos vermelho-amarelos, argissolos vermelhoamarelos e cambissolos háplicos.

Os *latossolos* representam um agrupamento de solos com horizonte B homogêneo e comparativamente espesso, apresentando boa drenagem e elevada porosidade. A evolução e a maturação destes solos podem ser caracterizadas pelo intemperismo intenso, e portanto não se observam minerais primários com facilidade e a fração argila é constituída predominantemente por óxidos de ferro (hematita, goetita), óxidos de alumínio (gibsita) e argilominerais do grupo da caolinita. O horizonte C é geralmente espesso, refletindo as características texturais e mineralógicas da rocha original.

Os *argissolos* apresentam horizonte B textural, com diferenciação nítida entre os horizontes A, B e C. A argila mobiliza-se da parte mais superficial para os horizontes subsuperficiais, acumulando-se no horizonte B. Caracteriza-se por um processo incompleto de ferralitização, em conexão com paragênese caulinítica-oxídica ou virtualmente caulinítica. Dependendo da nomenclatura utilizada, estes solos são designados como Podzólico Vermelho-Amarelo, parte das Terras Roxas Estruturadas e similares, Terras Brunas, Podzólico Amarelo e/ou Podzólico Vermelho-Escuro.

Os *cambissolos* referem-se ao grupamento de solos não-hidromórficos com horizonte B incipiente e pouco desenvolvido, geralmente pobres em nutrientes e ácidos, e com elevados teores de alumínio. São solos de pedogênese pouco avançada, e quando provenientes de rochas cristalinas, geralmente se observa uma quantidade significativa de minerais primários fáceis de serem intemperizados. Cortes de estrada feitos em cambissolos costumam favorecer o desenvolvimento dos processos erosivos lineares, principalmente quando o horizonte C possui composição silto-arenosa e estruturas (foliação ou xistosidade) da rocha original. Estes solos podem ocorrer nas mais diversas formas de relevo, embora sejam mais comuns nos relevos mais íngremes e acidentados. Estes solos são predominantes no Morro Grande segundo a classificação de Oliveira et al. (1999).

3.6. Contexto Geológico

A área estudada está inserida nos domínios do Bloco Juquitiba sendo, do ponto de vista tectônico, parte do sistema de Dobramentos Sudeste. Suas rochas foram inicialmente atribuídas ao Grupo Açungui, subdividido por Hasui & Sadowski (1976) em dois conjuntos litológicos, denominados complexos Embu e Pilar.

A cidade de São Lourenço da Serra se encontra sobre o Complexo Embu (Figura 2), que é formado por xistos, filitos, migmatitos, gnaisses, migmatitos e corpos lenticulares de quartzitos, anfibolitos e rochas calciosilicatadas. É limitado ao norte pelo sistema de falhas de Taxaquara e Jaguari e ao sul pela falha de Cubatão, separando-o dos grupos São Roque e Serra do Itaberaba, e do Complexo Costeiro, respectivamente.

Segundo Tassinari (1998), os metapelitos são compostos por quartzo biotita xistos e biotita muscovita xistos de granulação fina, por vezes cloritizados e sericitizados. Várias faixas destes metapelitos encontram-se condicionadas nas zonas de falhamentos transcorrentes como os de taxaquara e Boquirá.

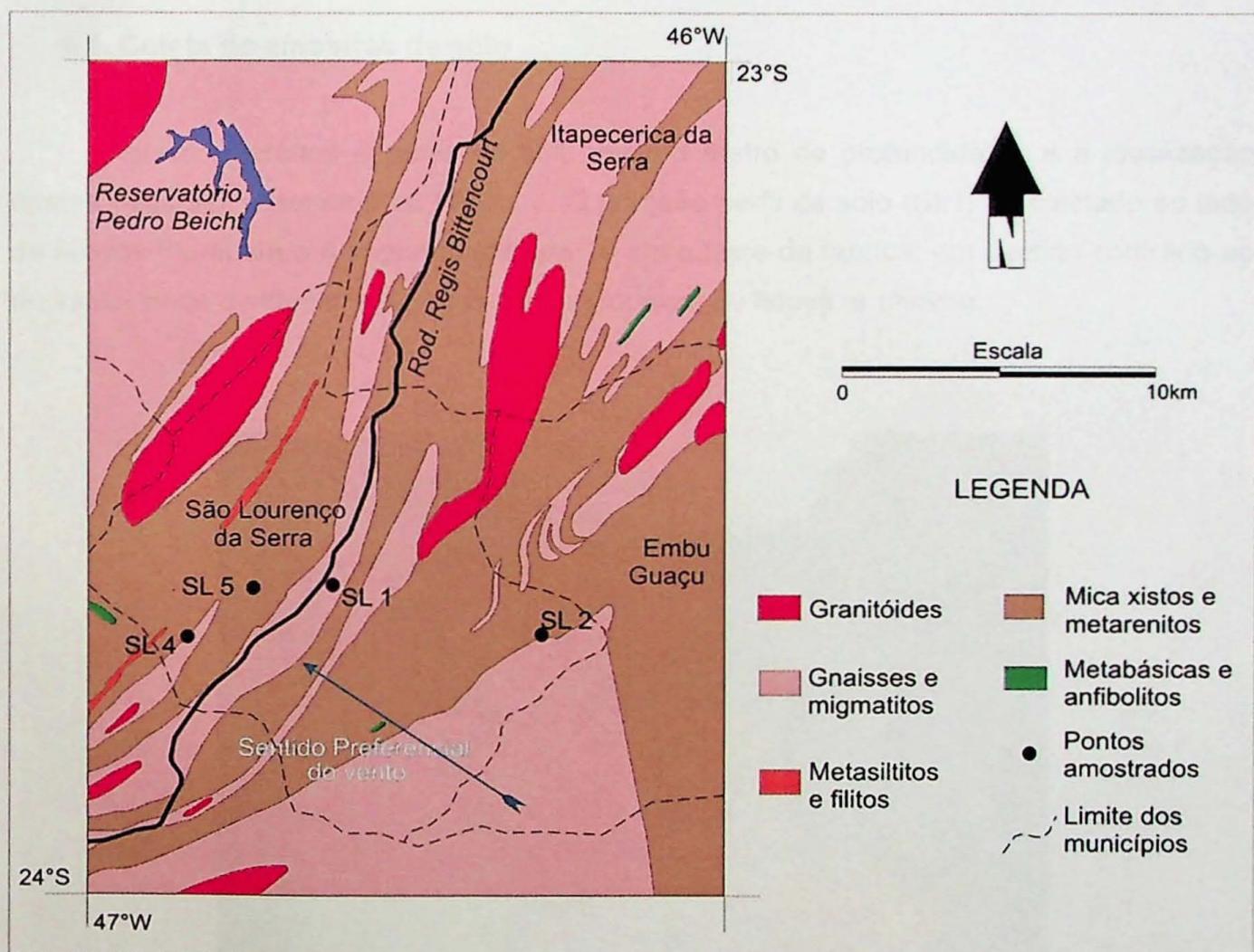


Figura 2. Mapa geológico da região de São Lourenço da Serra e de localização dos perfis amostrados. (modificado de Cordani et al., 2002)

Geralmente os migmatitos são heterogêneos apresentando bandas gnássicas (neossoma) e bandas xistosas (paleossoma), quando homogêneos apresentam composição granítica com estrutura nebulítica. Nos migmatitos estromáticos o paleossoma é constituído por quartzo biotita ou muscovita xisto e os neossomas apresentam granulação variada de muito grossa a fina.

Os migmatitos apresentam aspectos variáveis ora com dominância de paleossoma, ora neossoma, sendo que neste último caso a composição média é predominantemente granítica. Normalmente porções oftalmíticas se encontram em meio as estruturas estromáticas predominantes. O metamorfismo, de uma forma geral, nas rochas do Complexo Embu, é de fácies anfibolito e por vezes ocorrem transições entre o fácies xisto verde até o anfibolito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta de amostras de solo

Foram coletados 4 perfis de solo, de um metro de profundidade, e a localização destes pode ser observada na Figura 2. O primeiro perfil de solo (SL1) foi coletado ao lado da fábrica Plumbum e o segundo (SL2) a 10 km a leste da fábrica, em sentido contrário ao do vento, onde a influência de emissões antrópicas, se houve, é mínima.

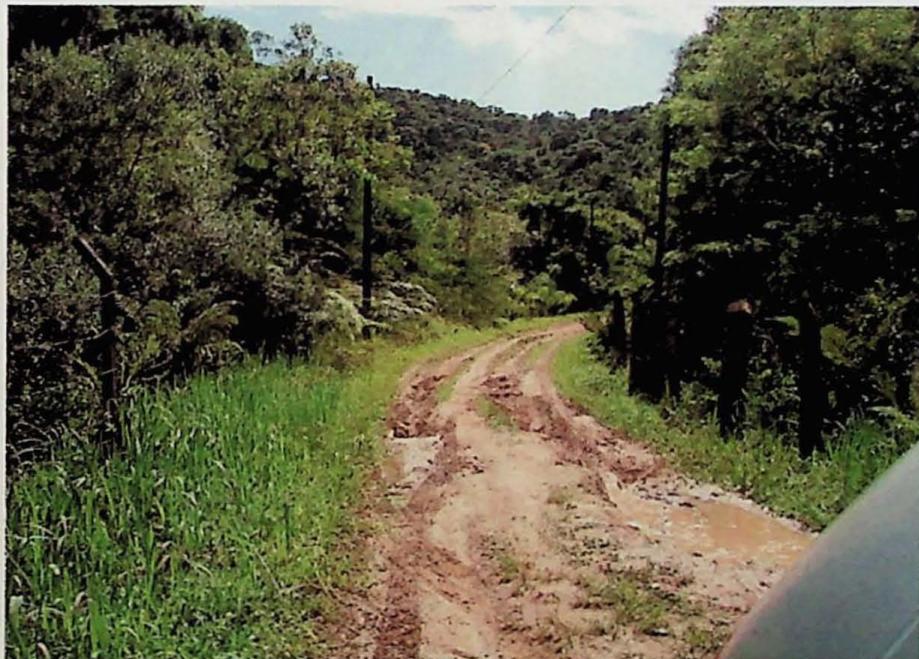


Figura 3. Foto da área rural de São Lourenço da Serra.

O terceiro perfil de solo (SL4) foi coletado a 4 km da fábrica Plumbum, localizado próximo da área rural (Figuras 2 e 3), e o quarto (SL5) a 2 km da fábrica, dentro do perímetro urbano de São Lourenço da Serra (Figuras 2 e 4).



Figura 4. Foto da área urbana de São Lourenço da Serra.



Figura 5. Coleta dos perfis de solo. (a) perfil de solo SL4, em detalhe e (b) perfil de solo SL5.

As amostras de solo geralmente apresentavam uma variação de castanho a vermelho na coloração, e seus constituintes minerais tendem a se agrupar formando torrões, devido ao papel cimentante dos minerais argilosos e da matéria orgânica. A granulometria varia muito, desde argila até areia grossa, predominando a fração areia fina e silte. A maior parte das raízes das plantas tende a se concentrar no topo, embora elas possam se estender para o horizonte inferior.

4.2. Preparação das amostras de solo

As amostras selecionadas para este trabalho foram os intervalos 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 16-20 cm, 20-24 cm, 24-28 cm, 28-32 cm, 32-36 cm, 62-72 cm e 92-102 cm do perfil de solo ao lado da fábrica (SL1), os intervalos 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 32-36 cm, 62-72 cm e 92-102 cm do perfil de solo afastado 10 Km da fábrica (SL2), os intervalos 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 16-20 cm, 24-28 cm, 56-66 cm e 86-96 cm para o perfil de solo localizado a 4 km da fábrica (SL4) e os níveis 0-4 cm, 4-8 cm, 8-12 cm, 12-16 cm, 16-20 cm, 20-24 cm, 24-28 cm, 60-70 cm e 90-100 cm do perfil de solo amostrado a 2 km da fábrica (SL5).

Essas amostras foram secadas em estufa, durante três dias a uma temperatura de 50° C, e posteriormente foram retirados os galhos e raízes presentes. Em um almofariz de ágata, as amostras foram desagregadas e depois peneiradas (nylon®) em duas etapas.

Inicialmente, as amostras passaram por uma seleção que garante uma fração menor que 2 mm. Depois essas passaram por uma segunda seleção garantindo uma granulometria menor que 0,2 mm. Assim as amostras apresentaram apenas frações finas (areia fina, areia muito fina, silte e argila) que representam a contribuição mais evidente de poluentes depositados via atmosfera.

→ 4.3. Dissolução Química das amostras de solo

As amostras de solo selecionadas para análise foram dissolvidas por dois procedimentos: lixiviação, onde são obtidas duas fases (lixiviado e resíduo), e dissolução total. Todos os procedimentos químico-analíticos foram desenvolvidos no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da Universidade de São Paulo em capelas de fluxo laminar Classe 100.

Para a dissolução total, aproximadamente 60 mg de amostra foram dissolvidos em bombas de Teflon tipo PARR® com 4 mL HF + 0,5 mL HNO₃ e posteriormente com 5 mL HCl 6N, em um forno de microondas¹.

Para a análise por lixiviação, a amostra foi atacada, em bêquer de teflon Savillex®, com uma mistura de HNO₃ 1N + HCl 1N, por ca. 25 minutos em ultrasom, seguido por aquecimento em chapa, por 30 minutos. Após descanso de 12 horas a solução foi transferida para um bêquer de teflon; esta solução representa a fase Lixiviada. A fase residual da amostra foi dissolvida seguindo o mesmo procedimento descrito para dissolução total.

As soluções finais de cada procedimento foram secas^e dissolvidas com 2 mL de HCl 6N e divididas em duas partes; 80% para determinar a composição isotópica (CI) e 20% para determinar a concentração de Pb (DI), sendo que nestas foram adicionados 30 a 100 µL de spike enriquecido em ²⁰⁸Pb. As alíquotas (CI e DI) foram evaporadas e, posteriormente, foram submetidas à purificação de Pb por cromatografia de troca iônica.

→ 4.4. Purificação de Pb por cromatografia de troca iônica

Para a separação química do Pb foi utilizado o procedimento de Gioia *et al.* (2006), onde as colunas cromatográficas de troca iônica foram empacotadas com 35 µL (aproximadamente 4 gotas) de resina Bio-Rad AG1-X8®, 200-400 mesh. A resina foi lavada com 2 mL de HCl 6N e, posteriormente, com 0,3 mL de H₂O Milli-Q®. A resina foi condicionada com 0,4 mL de HBr 0,6N. A seguir, as amostras foram adicionadas na coluna e lavadas três vezes com 1mL de HBr 0,6N + HNO₃ 0,6N. Depois dessa etapa o Pb foi coletado com 1mL de H₂O Milli-Q® e adicionados 5 µL de H₃PO₄ à solução, que posteriormente foi evaporada à secura em chapa aquecedora.

→ 4.5. Espectrometria de Massa

Após a preparação das amostras e purificação de Pb, estas foram depositadas em filamento de rênio, com adição de 2 µL de sílica-gel. As composições isotópicas de Pb foram medidas em espectrômetro de massa VG 354, dotado de 5 coletores e detectores tipo FARADAY, do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP. As razões isotópicas foram corrigidas para o fracionamento isotópico em função dos valores medidos no padrão NBS 981.

¹ Microondas utilizado: marca Brastemp, modelo Jet Defrost, potência 950 W.

4.6. Coleta e procedimentos para as amostras de rocha

As rochas foram coletadas próximo aos pontos de coleta dos perfis de solo e ao longo da rodovia Regis Bittencourt. O critério adotado foi coletar os litotipos mais representativos do Complexo Embu, unidade em que a área de estudo está inserida.

Os gnaisses apresentavam, geralmente, granulação fina a média, por vezes grossa, com níveis concentrados de biotita e estrutura foliada. As amostras de gnaisse estavam pouco alteradas a fresca. Os biotita xistos apresentam foliação marcada pela presença, principalmente, de biotita e, por vezes, de muscovita. A granulação varia de fina a média e essas amostras encontravam-se alterada. O quartzito, de estrutura maciça, apresentava granulação média a grossa e estava pouco alterado a fresco.

Essas amostras foram trituradas manualmente em pilão de aço inoxidável para posteriormente terem a sua granulometria diminuída em moinho de bola, garantindo assim uma dissolução mais eficiente da amostra. Os procedimentos químicos seguiram a mesma metodologia feita nas amostras de solo, sendo que as amostras de rocha foram dissolvidas apenas por dissolução total.

5. RESULTADOS

5.1. Amostras de solo do perfil SL1

5.1.1. Lixiviado

As razões isotópicas das amostras de solo obtidas pela lixiviação variam muito ao longo do perfil, com razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,139 e 1,224 (Tabela 2, Figura 6b). As composições isotópicas menos radiogênicas (1,139 – 1,193), do topo até 20 cm, indicam níveis de solo com contribuição antrópica de uma fonte, também pouco radiogênica, podendo estar associada a uma deposição de Pb proveniente das emissões da fábrica.

A partir do intervalo 24 a 28 cm as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aumentam (1,217 - 1,219) e se tornam mais radiogênicas com a profundidade (1,223 - 1,225). Essas razões isotópicas radiogênicas podem indicar a composição isotópica do Pb natural para esta região.

Os dados obtidos pela lixiviação mostram que a concentração de Pb varia ao longo do perfil, de 4,21 a 266,30 ppm (Tabela 2, Figura 6a), sendo que no topo as concentrações de Pb são maiores que as da base. Contudo, na Figura 6a observa-se um pico para o intervalo de 8 a 12 cm, com concentrações elevadas de Pb, cerca de 266 ppm, acima dos valores de intervenção sobre áreas agrícolas e acima do valor de alerta de 100 ppm

estipulados pela CETESB. A elevada concentração de Pb nesse nível indica uma deposição de Pb com

Tabela 2. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL1.

Amostra (profundidade)	Lixiviado						
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%*	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	%	Pb (ppm)
0-4 cm	17,726	0,003	2,112	0,004	1,140	0,002	64,48
4-8 cm	17,761	0,004	2,112	0,002	1,141	0,001	129,18
8-12 cm	17,755	0,009	2,116	0,006	1,139	0,002	266,30
12-16 cm	18,031	0,016	2,098	0,009	1,154	0,005	81,61
16-20 cm	18,661	0,008	2,057	0,002	1,193	0,001	16,45
24-28 cm	19,108	0,012	2,037	0,010	1,217	0,002	13,70
32-36 cm	19,222	0,012	2,038	0,002	1,220	0,003	18,30
62-72 cm	19,251	0,012	2,033	0,002	1,224	0,002	4,21
92-102 cm	18,897	0,006	2,050	0,002	1,203	0,003	13,24
Resíduo							
0-4 cm	18,829	0,008	2,047	0,002	1,201	0,002	41,85
4-8 cm	18,678	0,013	2,054	0,002	1,193	0,004	49,44
8-12 cm	18,544	0,012	2,055	0,002	1,185	0,003	79,74
12-16 cm	19,209	0,008	2,015	0,002	1,222	0,002	63,95
16-20 cm	19,502	0,010	2,002	0,001	1,239	0,002	30,13
24-28 cm	19,650	0,017	1,999	0,003	1,244	0,020	25,82
32-36 cm	19,595	0,004	2,006	0,003	1,242	0,002	28,38
62-72 cm	19,209	0,009	2,026	0,001	1,220	0,003	35,27
92-102 cm	19,372	0,008	2,024	0,002	1,232	0,002	28,67
Dissolução Total							
0-4 cm*	18,200	0,007	2,084	0,001	1,166	0,002	111,03
0-4 cm	18,175	0,007	2,086	0,001	1,164	0,002	128,41
Média							119,72
Desvio							12,29
4-8 cm*	18,033	0,014	2,095	0,005	1,157	0,003	195,99
4-8 cm	18,020	0,003	2,094	0,001	1,156	0,001	187,37
4-8 cm	18,038	0,005	2,094	0,002	1,156	0,002	200,73
Média							194,70
Desvio							6,77
8-12 cm*	17,927	0,007	2,099	0,001	1,150	0,002	310,29
8-12 cm	17,937	0,004	2,099	0,001	1,151	0,002	341,32
Média							325,80
Desvio							21,94
8-12 cm**	18,001	0,021	2,100	0,003	1,152	0,005	286,36
12-16 cm	18,523	0,012	2,061	0,002	1,183	0,002	121,03
16-20 cm	19,149	0,005	2,030	0,001	1,219	0,001	52,18
24-28 cm	19,446	0,027	2,011	0,002	1,235	0,002	38,68
32-36 cm	19,473	0,012	2,018	0,003	1,233	0,004	49,27
62-72 cm	19,218	0,008	2,027	0,002	1,221	0,002	41,01
92-102 cm	19,264	0,006	2,030	0,001	1,224	0,001	32,17

*corresponde ao valor percentual de 2s.

**Em alguns níveis da dissolução total foram feitas duplicatas e triplicatas das amostras para averiguar a reprodutibilidade, que não ultrapassou os 10%, considerando o desvio padrão.

***Neste nível foi feito fração total para comparar os resultados com os demais que foram dissolvidos na fração fina (< 0,2mm)

grande influência antrópica e reafirma a contaminação observada nas razões isotópicas de Pb.

O intervalo de 12 a 16 cm, que apresenta concentrações de Pb de 81,6 ppm, apesar de estar abaixo dos valores de alerta estipulados pela CETESB, apresenta razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênicas, sugerindo estar contaminado. A partir do intervalo 16-20 cm, as concentrações de Pb diminuem drasticamente, variando entre 4,2 e 18,3 ppm, estando próximas ou mesmo abaixo do valor de referência de qualidade (17 ppm), segundo a CETESB.

5.1.2. Resíduo

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas no resíduo variam muito ao longo do perfil, de 1,185 a 1,244 (Tabela 2, Figura 6b). Apesar do resíduo indicar a fração de Pb natural, do topo até o intervalo 20 cm as composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são menos radiogênicas, variando de 1,185 a 1,201, acompanhando o comportamento já visto nos resultados do lixiviado, e indicando a contribuição de Pb antrópico. Nos intervalos mais profundos, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são mais radiogênicas, variando entre 1,220 e 1,244, provavelmente indicando a assinatura isotópica natural da região.

As concentrações de Pb variam entre 25,8 e 79,7 ppm (Tabela 2, Figura 6a). No topo do perfil, as concentrações são elevadas sendo que os intervalos de 8 a 12 cm e de 12 a 16 cm apresentam as maiores concentrações, 79,7 e 63,9 ppm, respectivamente. Isto indica que o Pb presente no resíduo é ainda uma mistura, contendo tanto Pb natural como antrópico, confirmando a contaminação observada no lixiviado.

A partir do intervalo de 16 a 20 cm, a concentração de Pb decresce para 30 ppm, permanecendo relativamente constante com o aumento da profundidade. Associando as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos níveis mais profundos com as concentrações destes pode-se sugerir que o Pb presente é de origem geogênica, caracterizando a composição isotópica de sua rocha parental.

5.1.3. Dissolução Total

As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas pela dissolução total variam ao longo do perfil SL1 entre 1,150 e 1,224 (Tabela 2, Figura 6b). No topo, de 0 a 16 cm, as composições isotópicas são menos radiogênicas (1,150 - 1,183) indicando que o Pb é principalmente de origem antrópica. A partir do intervalo de 16 a 20 cm, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são mais radiogênicas (1,219 - 1,224) e estabilizam até os níveis mais profundos, sugerindo que o Pb presente é de origem natural.

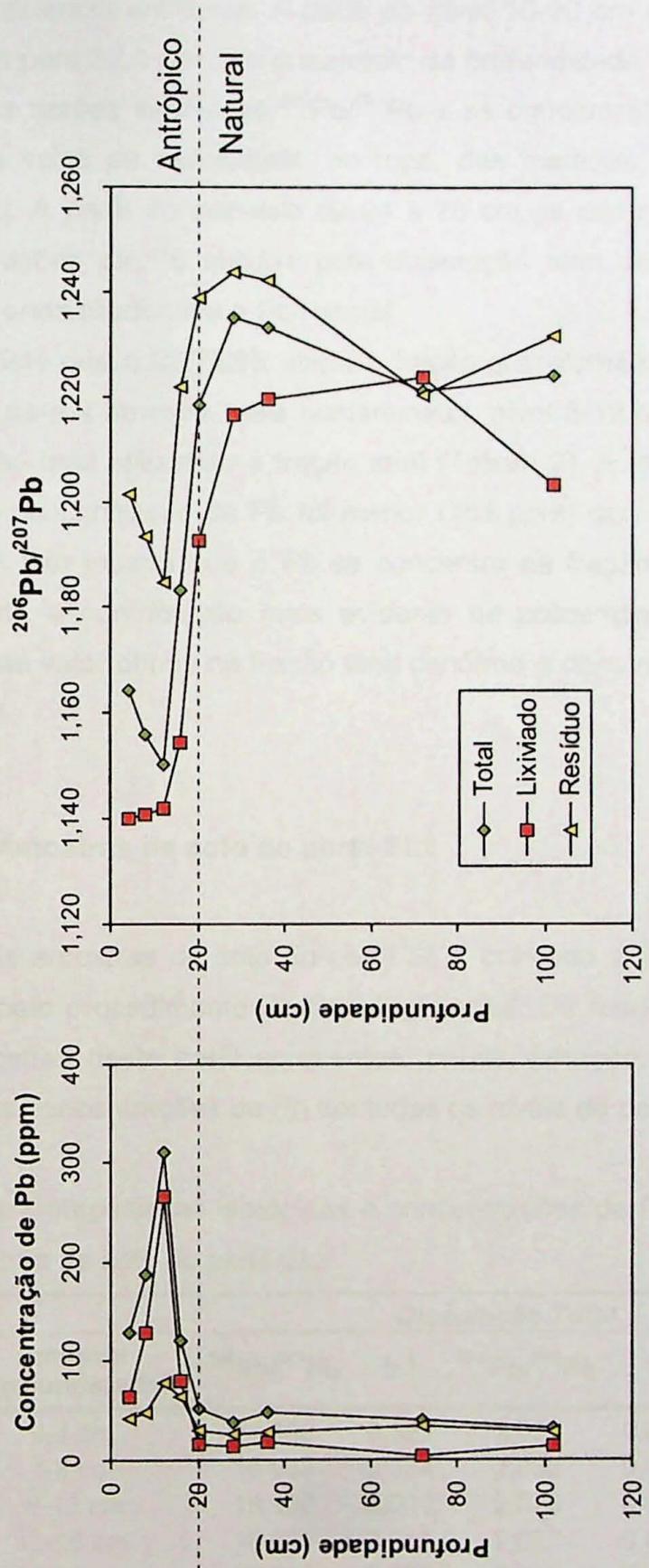


Figura 6. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL1, ao lado da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras do perfil SL1, ao lado da fábrica.

As concentrações de Pb, para o perfil SL1 (Tabela 2, Figura 6a), variam entre 32 e 341 ppm. No topo do perfil, as concentrações são elevadas sendo que o intervalo de 8 a 12 cm apresenta as maiores concentrações (341 ppm) indicando que o Pb presente na amostra possui influência antrópica. A partir do nível 16-20 cm a concentração de Pb decresce de 52,1 ppm para 32,1 pm com o aumento da profundidade.

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e as concentrações de Pb obtidas pela dissolução total dos solos se aproximam, no topo, das medidas no lixiviado onde predomina o Pb antrópico. A partir do intervalo de 24 a 28 cm as composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e as concentrações de Pb obtidas pela dissolução total se aproximam das determinadas no resíduo, onde predomina o Pb natural.

Visto que a CETESB utiliza a fração granulométrica total do solo para suas análises foi feita, para a amostra mais contaminada, nível 8-12 cm, do perfil próximo à fábrica, uma dissolução total utilizando a fração total (Tabela 2). A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ não variou (1,520), porém a concentração de Pb foi menor (286 ppm) que a obtida na fração fina (menor que 0,2 mm). Isto mostra que o Pb se concentra na fração fina, entre areia fina e argila, que representa a contribuição mais evidente de poluentes depositados via atmosfera. Além disso, este valor obtido na fração total confirma a contaminação, segundo os parâmetros da CETESB.

5.2. Amostras de solo do perfil SL2

As amostras de solo do perfil SL2, coletado a 10 km da fábrica, foram analisadas apenas pelo procedimento de dissolução total. Os resultados obtidos pela dissolução total nas amostras deste perfil apresentam pouca variação, tanto nas composições isotópicas como nas concentrações de Pb em todos os níveis do perfil (Tabela 3).

Tabela 3. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por dissolução total para as amostras de solo do perfil SL2.

Amostra (profundidade)	Dissolução Total						
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%*	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	%	Pb (ppm)
0-4 cm	18,906	0,128	2,031	0,016	1,211	0,010	18,90
4-8 cm	18,987	0,034	2,032	0,005	1,212	0,002	18,30
8-12 cm	18,990	0,009	2,028	0,002	1,211	0,001	18,43
12-16 cm	18,929	0,013	2,032	0,003	1,208	0,003	17,91
16-20 cm	18,803	0,035	2,031	0,006	1,211	0,003	16,15
32-36 cm	19,111	0,017	2,019	0,003	1,220	0,002	17,96
62-72 cm	19,141	0,047	2,020	0,008	1,221	0,006	28,89
92-102 cm	19,098	0,050	2,026	0,011	1,215	0,004	24,39

*corresponde ao valor percentual de 2s.

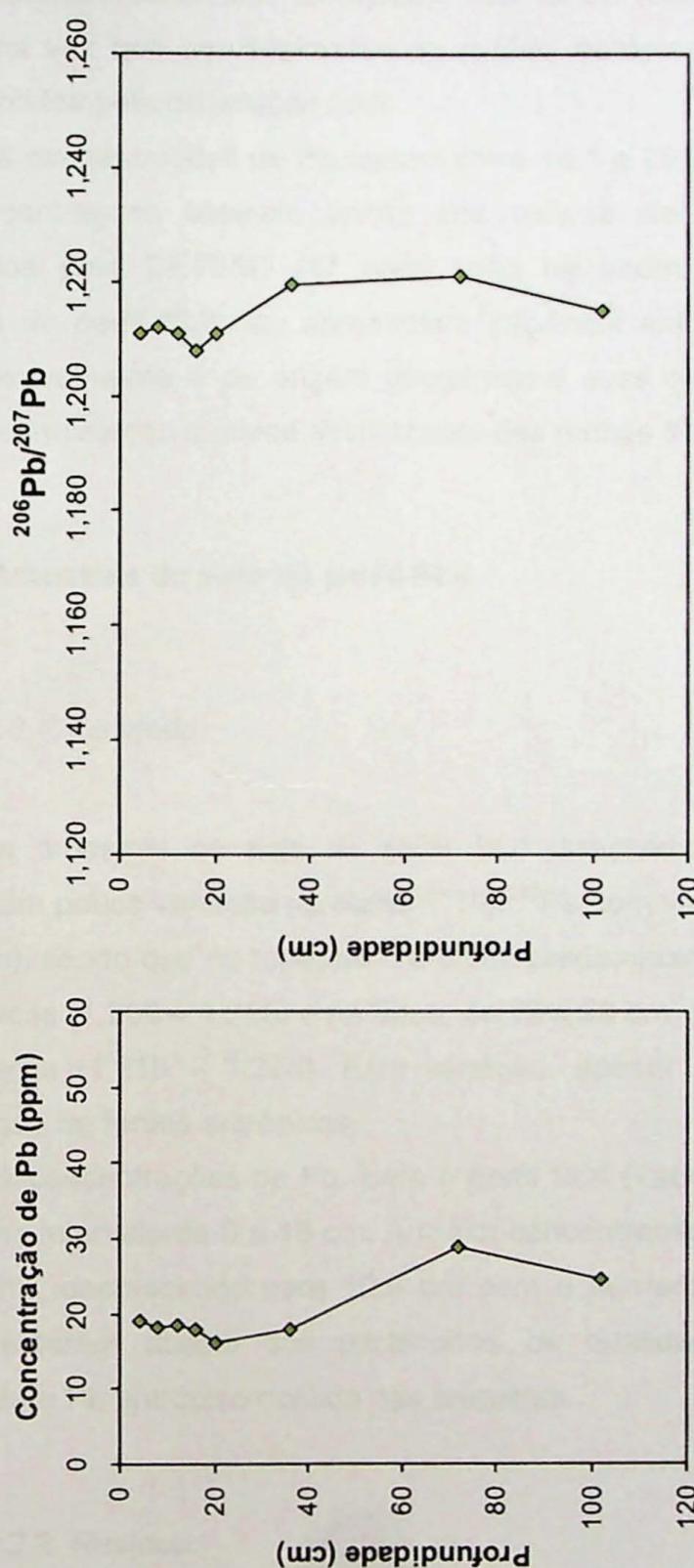


Figura 7. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade das amostras de solo do perfil SL2, afastado da fábrica Plumbum. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras do perfil SL2, afastado da fábrica.

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ permaneceram praticamente constantes, entre 1,211 e 1,221 (Tabela 3, Figura 7b), ao longo do perfil, indicando que o Pb presente nas amostras é de origem geogênica.

Assim, visto que as composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram muito pouco e que não apresentam anomalias isotópicas, não foram feitas análises por lixiviação para este perfil, uma vez que provavelmente as razões isotópicas teriam o mesmo comportamento que as obtidas pela dissolução total.

As concentrações de Pb variaram entre 16,1 e 28,8 ppm (Tabela 3, Figura 7a). Apesar das concentrações estarem acima dos valores de referência de qualidade para Pb estipulados pela CETESB (17 ppm), não há anomalias isotópicas, sugerindo que as amostras do perfil SL2 não apresentam influência antrópica. Assim, o Pb presente neste perfil provavelmente é de origem geogênica e suas concentrações mais elevadas podem refletir a composição química diferenciada das rochas da região.

5.3. Amostras de solo do perfil SL4

5.3.1. Lixiviado

As amostras de solo do perfil SL4 dissolvidas pelo procedimento de lixiviação apresentaram pouca variação na razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com valores entre 1,209 e 1,223 (Tabela 4, Figura 8b), sendo que no topo, de 0 a 8 cm, predominam as composições isotópicas menos radiogênicas (1,209 – 1,215) e na base, de 12 a 96 cm, as razões isotópicas se tornam mais radiogênicas (1,218 – 1,224). Esta variação, apesar de pequena, provavelmente indica contribuição de fontes antrópicas.

As concentrações de Pb, para o perfil SL4 (Tabela 4, Figura 8a), variaram entre 10 e 15 ppm no intervalo de 0 a 16 cm. A maior concentração de Pb ocorre no nível de 0 a 4 cm (15,3 ppm), decrescendo para 10,9 pm com o aumento da profundidade. Apesar desses valores estarem abaixo dos parâmetros de qualidade da CETESB, a fase lixiviada representa o Pb antrópico contido nas amostras.

5.3.2. Resíduo

As composições isotópicas obtidas pela fase residual mostram razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ radiogênicas ao longo de todo o perfil (1,228 – 1,234). Contudo, o intervalo de 0 a 4 cm apresenta razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênica (1,228) que as razões obtidas no restante do perfil (1,231 – 1,234), indicando que o Pb natural presente nas amostras de solo

apresenta menor influência antrópica no topo e predomina na base (Tabela 4, Figura 8.b), caracterizando a assinatura isotópica natural da região.

As concentrações de Pb obtidas para o topo para este perfil (0 a 16 cm) permaneceram praticamente constantes (de 23 a 26 ppm) e estão dentro dos valores de referência estipulados pela CETESB (Tabela 4, Figura 8.a).

Tabela 4. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL4.

Amostra (profundidade)	Lixiviado						
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%*	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	%	Pb (ppm)
0-4 cm	18,988	0,005	2,038	0,001	1,209	0,002	15,359
4-8 cm	19,117	0,009	2,031	0,001	1,215	0,002	12,752
8-12 cm	19,163	0,005	2,028	0,001	1,218	0,002	-
12-16 cm	19,192	0,006	2,028	0,001	1,219	0,001	10,993
24-28 cm	19,259	0,008	2,020	0,001	1,223	0,002	-
56-66 cm	19,260	0,012	2,020	0,001	1,223	0,001	-
86-96 cm	19,272	0,005	2,019	0,001	1,224	0,001	-
Resíduo							
0-4 cm	19,345	0,006	2,005	0,003	1,228	0,003	26,065
4-8 cm	19,409	0,015	1,996	0,002	1,231	0,004	23,735
8-12 cm	19,445	0,005	1,991	0,001	1,234	0,002	24,239
12-16 cm	19,402	0,004	1,995	0,001	1,232	0,001	25,558
24-28 cm	19,413	0,011	1,999	0,002	1,232	0,006	-
56-66 cm	19,431	0,034	2,005	0,012	1,232	0,003	-
86-96 cm	19,405	0,004	1,998	0,001	1,233	0,001	-
Dissolução Total							
0-4 cm	19,251	0,004	2,014	0,002	1,224	0,003	33,07
4-8 cm	19,301	0,008	2,012	0,003	1,226	0,003	31,25
8-12 cm	19,304	0,010	2,008	0,003	1,228	0,003	30,86
12-16 cm	19,592	0,012	1,987	0,002	1,230	0,003	31,91
24-28 cm	19,353	0,020	2,010	0,001	1,227	0,002	36,96
56-66 cm	19,332	0,015	2,011	0,002	1,227	0,002	49,06
86-96 cm	19,348	0,007	2,009	0,001	1,228	0,001	45,47

*corresponde ao valor percentual de 2s.

5.3.3. Dissolução Total

As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas pela dissolução total variam ao longo do perfil SL4 entre 1,224 a 1,230 (Tabela 4, Figura 8b), sendo que no topo as razões são menos radiogênicas (1,224 – 1,226) que as da base (1,227 – 1,230). Isto pode indicar uma mistura entre Pb geológico e Pb antrópico, contudo com maior contribuição de Pb natural, pois as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e as concentrações de Pb obtidas pela dissolução total se aproximam das medidas no resíduo ao longo do perfil.

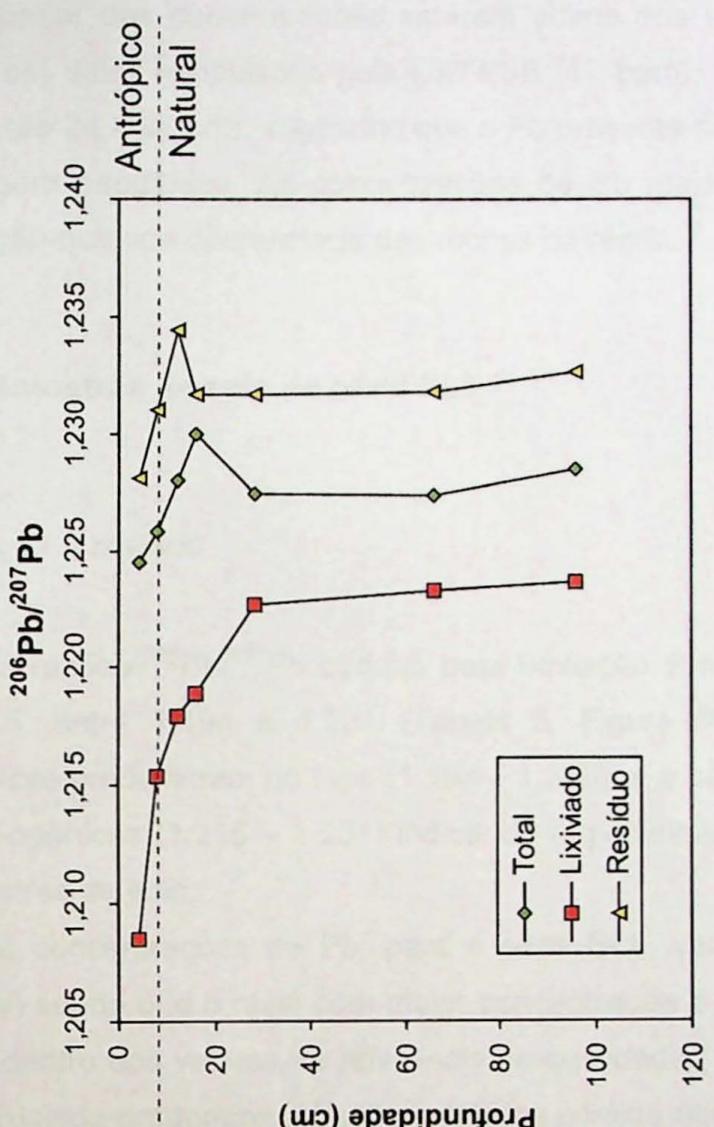
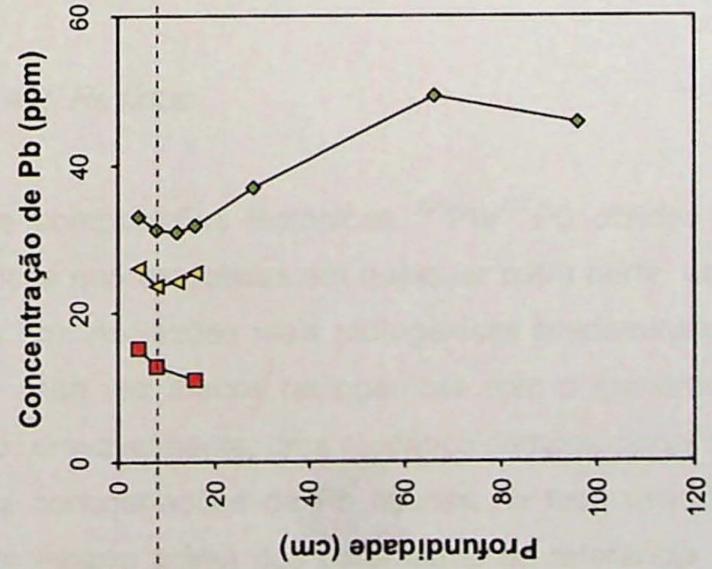


Figura 8. (a) Variação das concentrações e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL4, a 4 km da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL4, a 4 km da fábrica.

As concentrações de Pb, para as amostras do perfil SL4, permanecem praticamente constantes (Tabela 4, Figura 8a) variando entre 30 e 49 ppm, sendo que as maiores concentrações de Pb estão na base (de 24 a 96 cm).

Apesar das concentrações estarem acima dos valores de referência de qualidade para Pb em solos estipulados pela CETESB (17 ppm), não há anomalias isotópicas neste intervalo (de 24 a 96 cm), sugerindo que o Pb presente nas amostras de solo provavelmente é de origem geogênica. As concentrações de Pb mais elevadas podem ser devido uma composição química diferenciada das rochas da região.

5.4. Amostras de solo do perfil SL5

5.4.1. Lixiviado

As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas pela lixiviação variam significativamente ao longo do perfil SL5, entre 1,194 e 1,231 (Tabela 5, Figura 9b), sendo que as razões menos radiogênicas predominam no topo (1,194 – 1,210), e a partir dos 12 cm as razões se tornam mais radiogênicas (1,215 – 1,231) indicando provavelmente a contribuição de Pb antrópico nas amostras de solo.

As concentrações de Pb, para o perfil SL5, variam entre 5 e 12 ppm (Tabela 3, Figura 9a) sendo que o nível com maior concentração é o 8-12 cm (12,9 ppm) e, apesar de estarem dentro dos valores de referência de qualidade (17 ppm) estipulados pela CETESB, na fase lixiviada predomina a fração antrópica contida nos solos.

5.4.2. Resíduo

As composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas na fase residual são muito mais radiogênicas que as obtidas em qualquer outro perfil, variando entre 1,242 e 1,271 (Tabela 5, Figura 9b). As razões mais radiogênicas predominam no topo (1,254 – 1,271) e vão se tornando cada vez menos radiogênicas com o aumento da profundidade (1,242 – 1,257), indicando, provavelmente, uma mudança composicional ao longo do perfil.

As concentrações de Pb obtidas na fase residual variam pouco (21 a 23 ppm) e apesar de estarem acima dos parâmetros de referência de qualidade da CETESB, na fase residual predomina o Pb natural contido na amostra.

Tabela 5. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por lixiviação e dissolução total para as amostras de solo do perfil SL5.

Amostra (profundidade)	Lixiviado							Pb (ppm)
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%*	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	%		
0-4 cm	18,718	0,004	2,056	0,001	1,195	0,002	12,60	
4-8 cm	18,706	0,007	2,059	0,003	1,194	0,004	-	
8-12 cm	18,994	0,009	2,036	0,001	1,210	0,002	12,92	
12-16 cm	19,280	0,006	2,017	0,001	1,225	0,001	8,26	
16-20 cm	19,312	0,005	2,014	0,001	1,228	0,001	5,03	
24-28 cm	19,407	0,018	2,011	0,002	1,231	0,004	-	
60-70 cm	19,098	0,013	2,031	0,002	1,215	0,002	-	
90-100 cm	19,234	0,018	2,024	0,004	1,221	0,002	-	
Resíduo								
0-4 cm	20,042	0,011	1,951	0,004	1,268	0,006	23,79	
4-8 cm	19,783	0,008	1,968	0,001	1,254	0,002	23,77	
8-12 cm	19,988	0,006	1,950	0,003	1,265	0,002	21,73	
12-16 cm	20,085	0,018	1,943	0,002	1,268	0,002	21,73	
16-20 cm	20,101	0,012	1,941	0,001	1,271	0,003	22,61	
24-28 cm	19,832	0,014	1,968	0,001	1,257	0,001	-	
60-70 cm	19,721	0,013	1,985	0,001	1,251	0,002	-	
90-100 cm	19,665	0,026	1,998	0,005	1,248	0,002	-	
Dissolução Total								
0-4 cm	19,290	0,010	2,009	0,002	1,228	0,002	40,99	
4-8 cm	19,310	0,005	2,012	0,004	1,228	0,002	39,39	
8-12 cm	19,637	0,008	1,981	0,001	1,247	0,002	32,47	
12-16 cm	19,935	0,009	1,959	0,002	1,264	0,002	24,78	
16-20 cm	19,954	0,008	1,957	0,001	1,265	0,002	26,76	
24-28 cm	19,791	0,012	1,980	0,002	1,253	0,002	28,69	
60-70 cm	19,476	0,021	1,998	0,001	1,237	0,003	19,56	
90-100 cm	19,578	0,022	1,990	0,002	1,242	0,002	18,41	

*corresponde ao valor percentual de 2s.

5.4.3. Dissolução Total

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras de solo obtidas pela dissolução total, para o perfil SL5, variam consideravelmente ao longo do perfil, com razões entre 1,228 e 1,265 (Tabela 5, Figura 9b). No topo, intervalo de 0 a 12 cm, predominam razões isotópicas menos radiogênicas (1,228 – 1,247), que se aproximam das obtidas na fase lixiviado, e a partir do nível de 12 a 16 cm, as razões se tornam mais radiogênicas (1,237 – 1,265) se aproximando dos valores obtidos na fase residual. Entretanto, como a dissolução total pode representar uma mistura entre o Pb geogênico e o Pb antropogênico, esses níveis superiores de solo podem apresentar menor influência das emissões de Pb antrópico predominando o Pb natural.

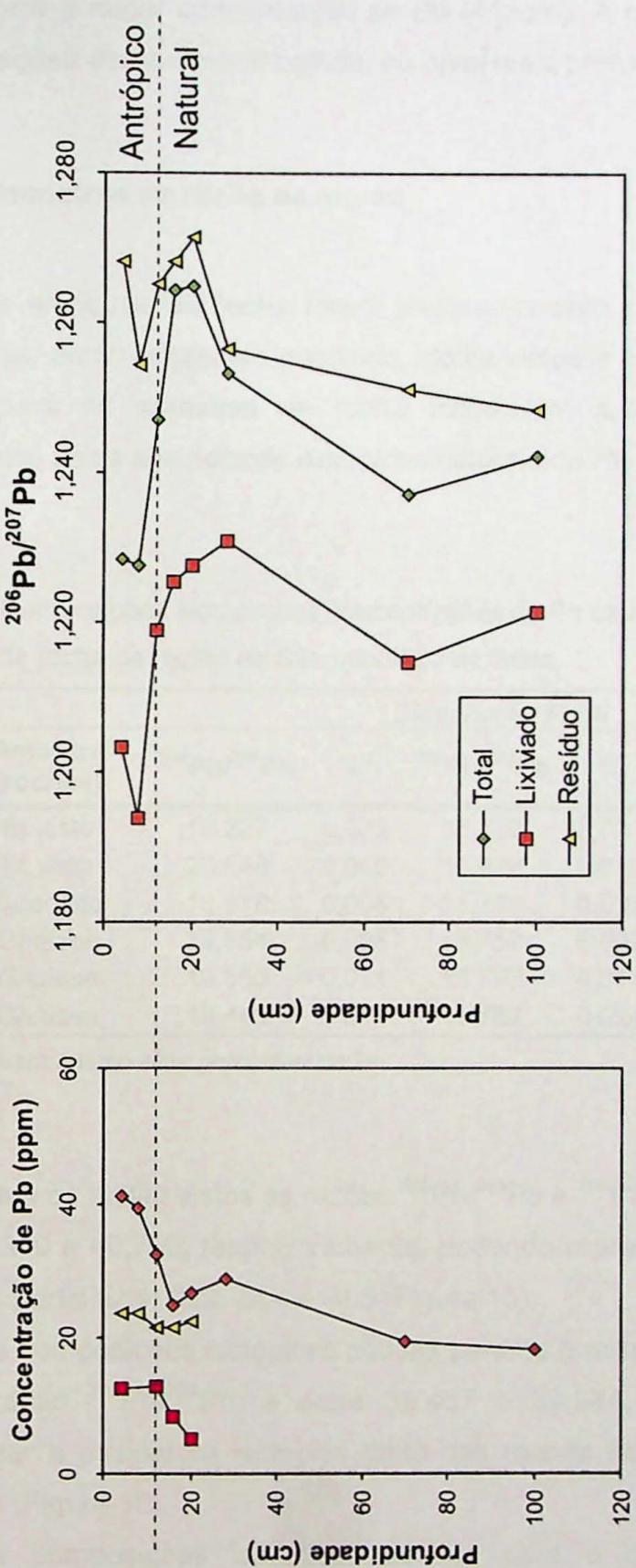


Figura 9. (a) Variação das concentrações e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL5, localizado a 2 km da fábrica. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras de solo do perfil SL5, a 2 km da fábrica.

As concentrações de Pb variam consideravelmente entre 18 e 41 ppm (Tabela 5, Figura 9a), decrescendo com o aumento da profundidade. As maiores concentrações encontram-se no topo, de 0 a 12 cm, variando entre 32 e 41 ppm, sendo que no nível de 0 a 4 cm ocorre a maior concentração de Pb (41ppm). A partir do intervalo de 12 a 16 cm as concentrações decrescem atingindo, no nível mais profundo, 18 ppm.

5.5. Amostras de rocha da região

As amostras de rocha foram analisadas pelo procedimento de dissolução total e, entre estas, estão presentes gnaisses, biotita xistos e quartzito. As composições isotópicas obtidas para as amostras de rocha mostraram a variabilidade do Complexo Embu, responsável pelas assinaturas isotópicas naturais de Pb para a região (Tabela 6).

Tabela 6. Composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas por dissolução total para as amostras de rocha da região de São Lourenço da Serra.

Amostra (rochas)	Dissolução Total						Pb (ppm)
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%*	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%	
Bt xisto	19,227	0,022	15,729	0,021	39,349	0,022	18,95
Bt xisto	20,648	0,010	15,828	0,010	40,793	0,010	18,80
Quartzito	18,978	0,008	15,751	0,007	38,103	0,008	6,13
Gnaisse	19,554	0,008	15,757	0,009	39,782	0,008	5,78
Gnaisse	19,555	0,011	15,773	0,011	39,984	0,011	17,84
Gnaisse	19,445	0,014	15,752	0,014	39,467	0,014	18,30

*corresponde ao valor percentual de 2s.

Para os biotita xistos as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 19,227 a 20,648 e, de 39,349 a 40,793, respectivamente, podendo representar a rocha que deu origem aos solos dos perfis SL1, SL2, SL4 e SL5 (Figura 10).

As composições isotópicas obtidas para os gnaisses variaram entre 19,445 e 19,555, para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, e entre 39,467 e 39,984, e na razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ podendo caracterizar a assinatura isotópica tanto das rochas do perfil SL1 como a das rochas do perfil SL4 (Figura 10).

As composições isotópicas obtidas para o quartzito são menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,978$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,103$) podendo indicar contribuição nos solos do perfil SL2 (Figura 10).

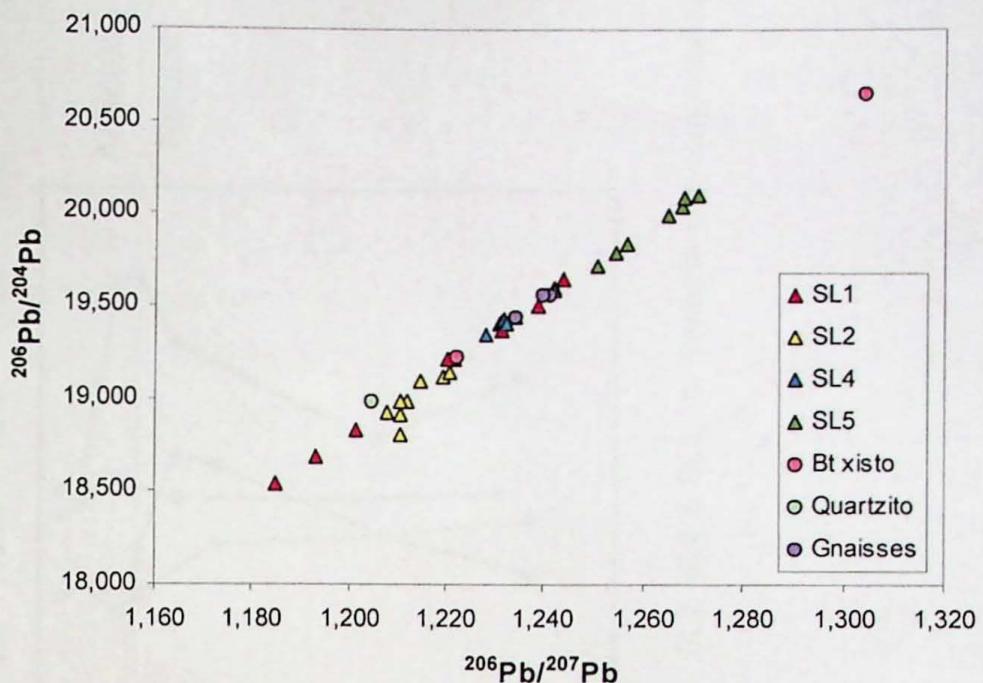


Figura 10. Variação das composições isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo da fase residual e rocha, mostrando a variação na assinatura isotópica natural da região.

6. DISCUSSÃO

Comparando os resultados obtidos para os 4 perfis, coletados em locais distintos, é possível observar que apenas o topo dos perfis de solo SL1, SL4 e SL5 apresentam composições isotópicas menos radiogênicas e concentrações de Pb mais elevadas, evidenciando que a contaminação de Pb é superficial (Figura 11 a e b). Para o perfil de solo SL1 o Pb antrópico ocorre até os 20 cm, para o perfil SL4 até os 16 cm e para o perfil SL5 até os 12 cm.

Os três perfis de solo, SL1, SL4 e SL5, quando comparados com o perfil SL2, evidenciam a anomalia isotópica que há no topo dos perfis ao lado (SL1), a 4 km (SL4) e a 2 km (SL5) da fábrica, indicando a influência da deposição de Pb antrópico no solo (Figura 11b). A partir dos 20 cm as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras de solo dos perfis SL1, SL4 e SL5 se tornam praticamente constantes, comportamento similar observado nas razões obtidas para o perfil SL2, sugerindo que o Pb presente nestes níveis é geogênico e que as amostras de solo do perfil SL2 não apresentam contaminação.

As concentrações de Pb determinadas nesses três perfis reafirmam que não ocorre contaminação no perfil de solo SL2. Como pode ser observado na Figura 11a, as concentrações de Pb para o perfil SL2 permanecem praticamente constantes, enquanto que nas amostras do topo do perfil SL1, ocorre uma grande variação nas concentrações de Pb, evidenciando assim a contribuição de Pb antrópico.

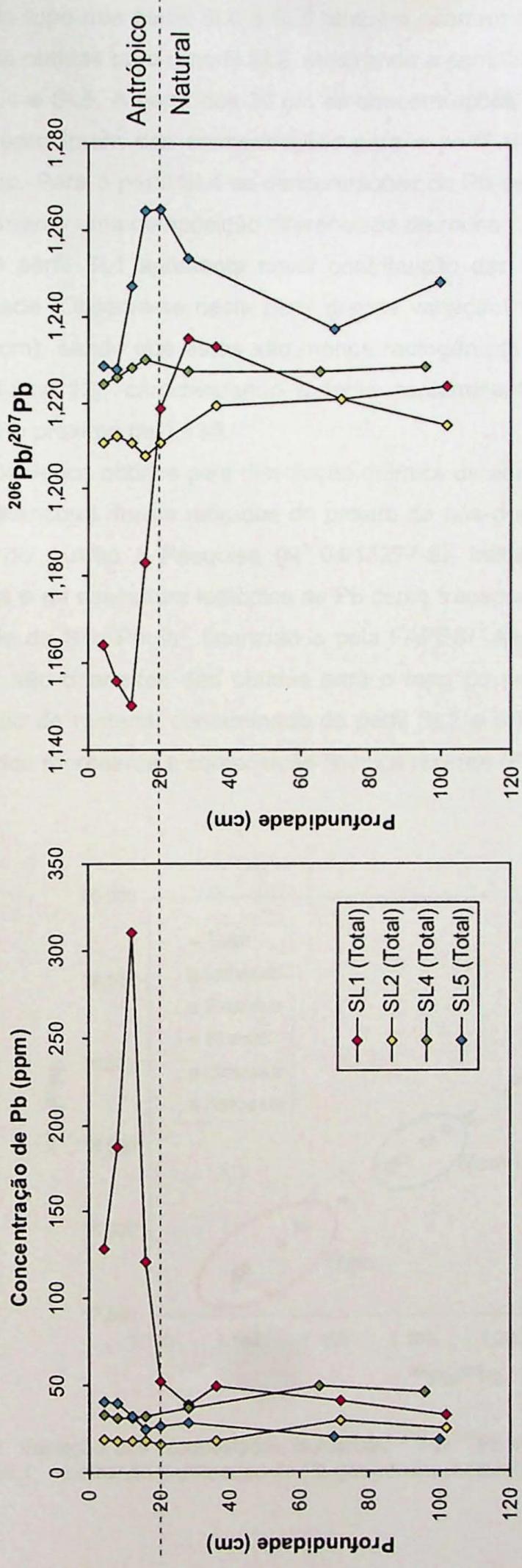


Figura 11. (a) Variação das concentrações de Pb e da profundidade nas amostras de solo dos perfis SL1, SL2, SL4 e SL5. (b) Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e da profundidade nas amostras dos perfis SL1, SL2, SL4 e SL5.

No topo dos perfis SL4 e SL5 também ocorrem concentrações de Pb mais elevadas que as da obtidas para o perfil SL2, mostrando a contribuição de Pb antrópico nos solos dos perfis SL4 e SL5. A partir dos 20 cm as concentrações de Pb para os perfis de solo SL1 e SL5 se aproximam das concentrações para o perfil SL2 indicando que o Pb presente é geogênico. Para o perfil SL4 as concentrações de Pb se tornam maiores na base indicando provavelmente uma composição diferenciada da rocha.

O perfil SL1 apresenta maior contribuição das emissões da fábrica, devido a sua proximidade. Observa-se neste perfil grande variação nas composições isotópicas no topo (0 a 20 cm), sendo que estas são menos radiogênicas que as composições isotópicas da base (Figura 12), caracterizando a fonte contaminante com uma composição isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ próxima de 1,139.

Os dados obtidos pela dissolução química de aerossóis, coletados próximo a rodovia Regis Bittencourt, foram retirados do projeto de pós-doutorado (Nº 04/09879-6) de Simone Gioia e do Auxílio à Pesquisa (Nº 04/15277-9), intitulados "Estudo da composição dos aerossóis e da assinatura isotópica de Pb como traçador das fontes de poluição atmosférica na cidade de São Paulo", financiados pela FAPESP. As composições isotópicas obtidas no aerossol são diferentes das obtidas para o topo do perfil SL1, indicando que não há resuspensão do material contaminado do perfil SL1 e o Pb presente no material particulado atmosférico representa a composição isotópica recente (Figura 12).

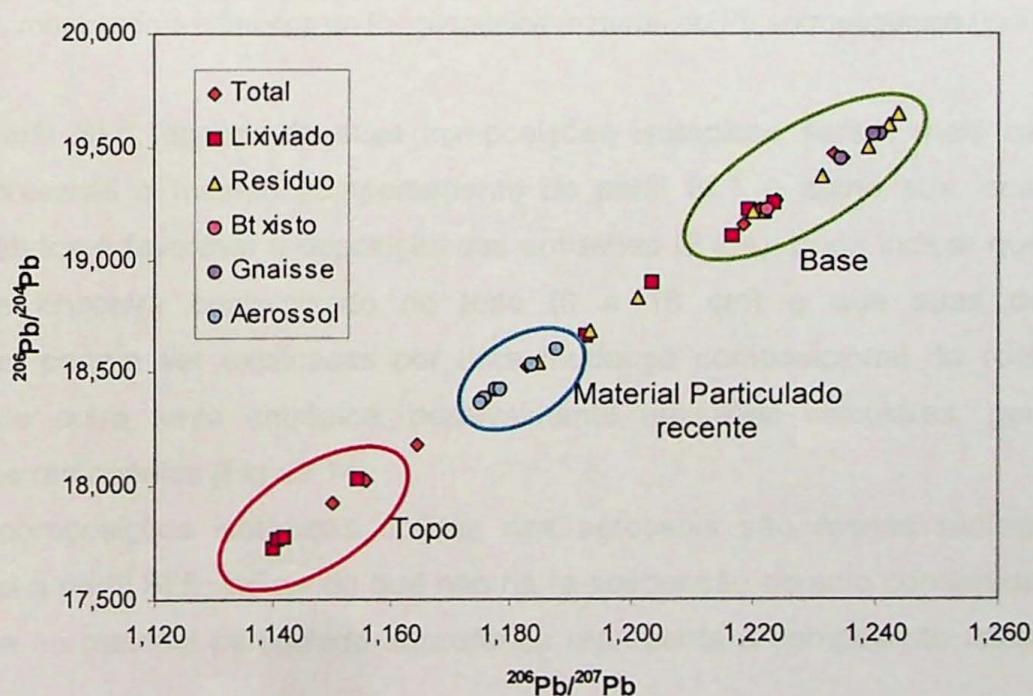


Figura 12. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL1, mostrando a diferença do Pb geogênico (natural) do Pb antropogênico (industrial).

Como se pode observar na Figura 13, o perfil SL4 apresenta uma pequena variação isotópica no topo (0 a 8 cm). Isto se deve à pequena, mas significativa, presença de Pb antrópico nesses solos. Devido a sua distância da fábrica (4 km), as emissões industriais influenciaram menos este perfil que o perfil SL1. Além disso, os dados obtidos para o aerossol mostram que não há participação desse solo no material particulado atmosférico recente, indicando que não há re-suspensão de material contaminado.

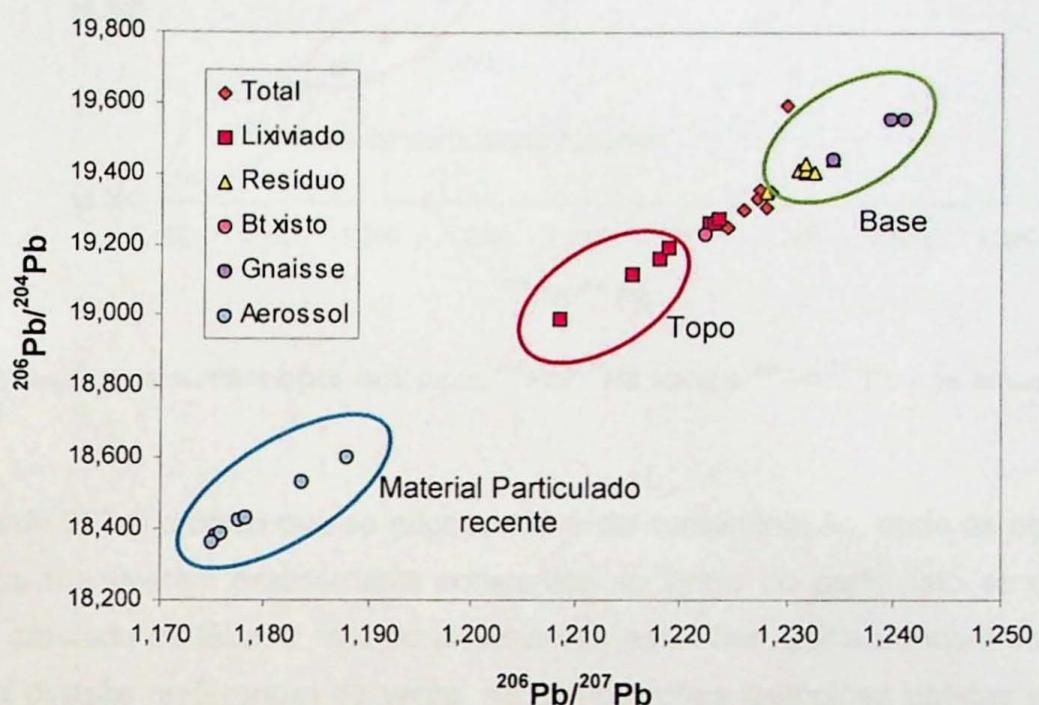


Figura 13. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL4, mostrando a diferença do Pb geogênico (natural) do Pb antropogênico (industrial).

O perfil SL5, apesar de suas composições isotópicas serem mais radiogênicas, também apresenta o mesmo comportamento do perfil SL1 e como sua localização em relação à fábrica é favorável a deposição das emissões (2 km), pode indicar que este perfil também se encontra contaminado no topo (0 a 16 cm) e que suas composições radiogênicas podem ser explicadas por uma mudança composicional da rocha ou pela influência de outra fonte antrópica, possivelmente emissões veiculares, gerando essa mistura mais radiogênica (Figura 14).

As composições isotópicas obtidas nos aerossóis são menos radiogênicas das obtidas para o perfil SL5, indicando que não há re-suspensão do solo contaminado e que o Pb presente no material particulado atmosférico representa a composição isotópica recente (Figura 12).

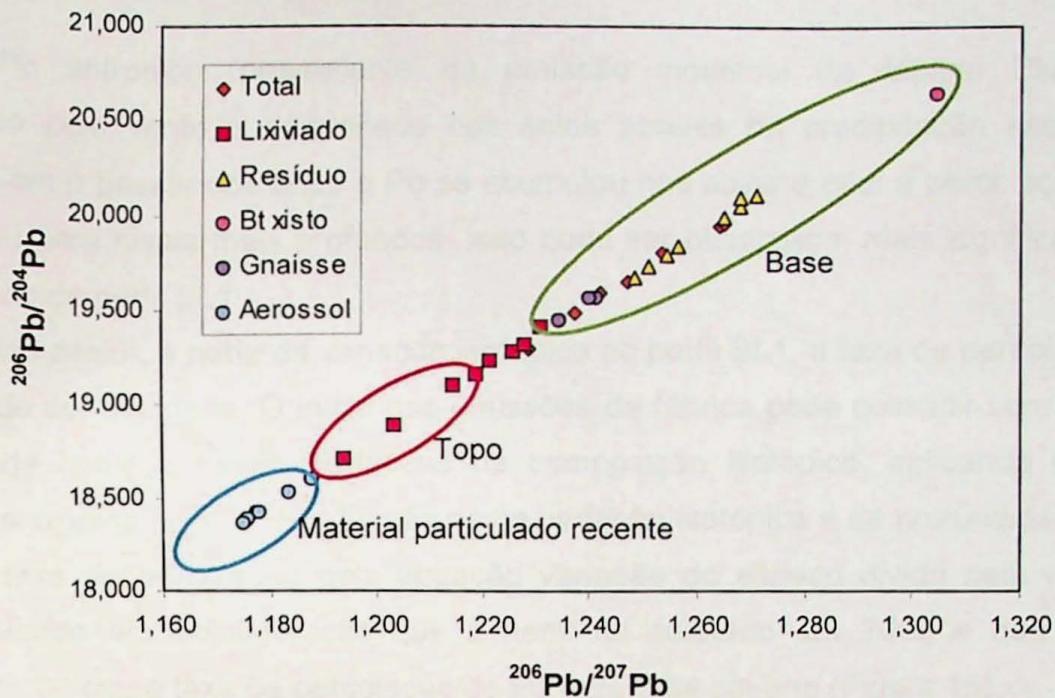


Figura 14. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL5.

O perfil SL2 é o único que se encontra livre de contaminação, onde as composições isotópicas se mantiveram praticamente constantes ao longo do perfil. Isto se deve à sua localização afastada da fábrica, fora do alcance das emissões, por se encontrar no sentido contrário da direção preferencial do vento. As composições isotópicas obtidas no aerossol mostram que não há influência de material particulado recente na deposição do perfil SL2 (Figura 15).

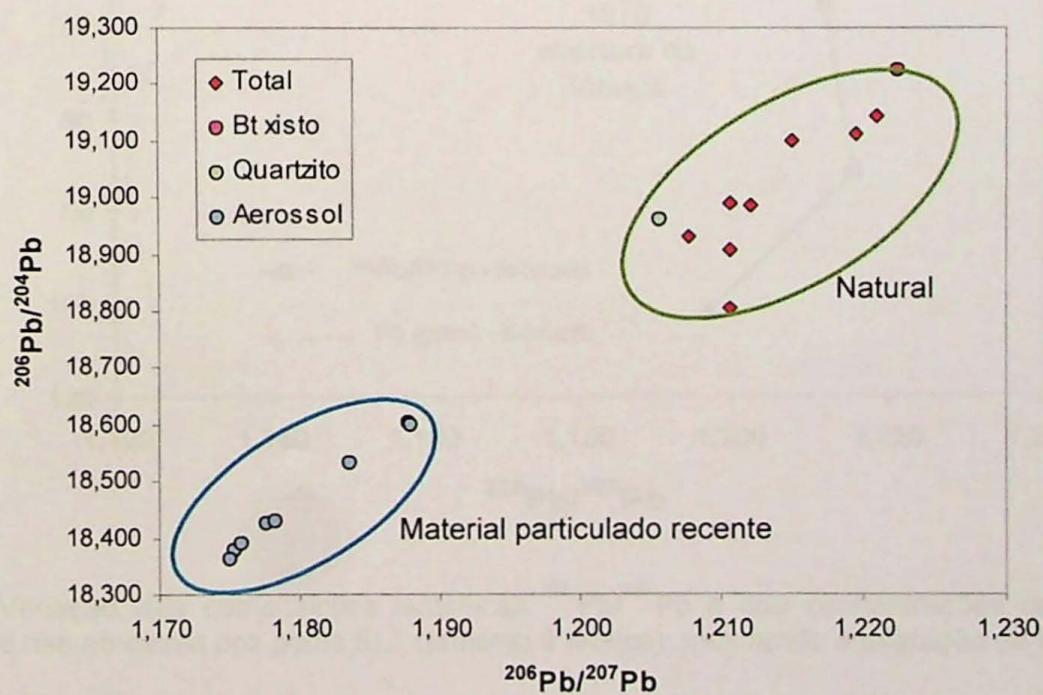


Figura 15. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nas amostras de solo do perfil SL2.

O Pb antrópico, proveniente da emissão industrial da fábrica Plumbum, foi transportado pelo vento e depositado nos solos através da precipitação seca e úmida (chuvas). Com o passar dos anos o Pb se acumulou nos solos e com a percolação da água o Pb migrou para níveis mais profundos. Isso pode ser observado, mais significativamente, nas amostras do perfil SL1.

Sendo assim, a partir da variação isotópica no perfil SL1, a taxa de percolação do Pb no solo pode ser estimada. O início das emissões da fábrica pode coincidir com o nível 16-20 cm, onde começa haver mudanças na composição isotópica, indicando o início de deposição antrópica no solo. Em função desta variação isotópica e da profundidade pode-se calcular a taxa de percolação pela equação variação do espaço divido pela variação do tempo. Levando em consideração que o perfil foi coletado em 2006 e que o chumbo percolou até 20 cm, a taxa de percolação de Pb é de 0,64 cm/ano (Figura 16).

Este valor estimado para taxa de percolação é similar do determinado por Erel (1998) nos solos de Israel (0,5 cm/ano). Contudo, a taxa de percolação de Pb nos solos pode variar em função da natureza do solo, intensidade de chuvas, matéria orgânica presente no solo, granulometria do solo, entre outros (Erel, 1998; Rabinowitz, 2005).

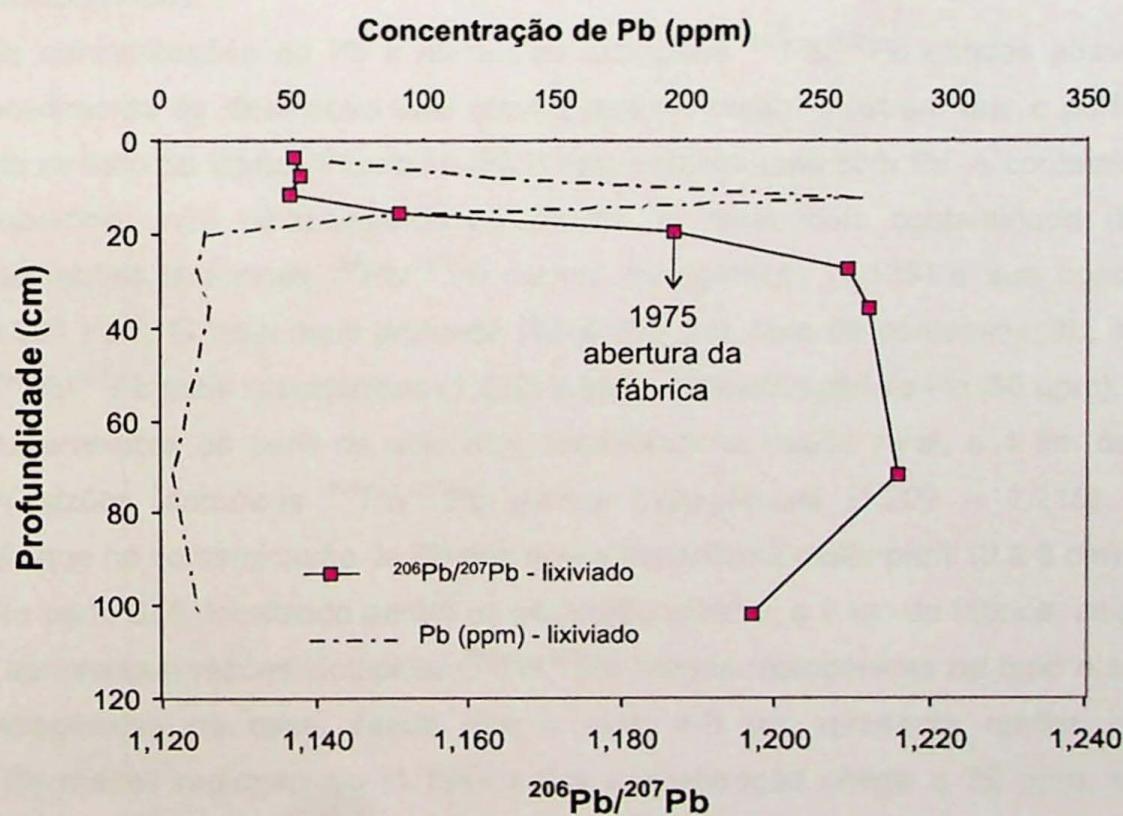


Figura 16. Variação das composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e das concentrações de Pb versus profundidade nas amostras dos perfis SL1 (próximo à fábrica), mostrando a migração de Pb nos solos

7. CONCLUSÕES

Os dados obtidos, tanto pela dissolução total como pela técnica de lixiviação, identificaram teores de Pb anômalos no solo próximo à fábrica, cujas assinaturas isotópicas de Pb são distintas das amostras isentas de contaminação, em níveis mais profundos do perfil, e que caracterizam a composição isotópica de Pb para o material geogênico da região. Isto evidencia que a sistemática isotópica de Pb é uma excelente ferramenta para discriminar o Pb antropogênico do geogênico em estudos ambientais.

Comparando os perfis de solo SL1, SL2, SL3 e SL4, coletados na região de São Lourenço da Serra, pode-se observar uma semelhança no comportamento das composições isotópicas nos perfis de solo SL1, SL4 e SL5 que são menos radiogênicas no topo e, com o aumento de profundidade, se tornam mais radiogênicas. Esta variação isotópica representa a contribuição de uma fonte antrópica de Pb, pouco radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,139$), lançada na atmosfera da região e depositada no topo dos solos.

Contudo, apesar das semelhanças entre os perfis, as composições isotópicas são mais radiogênicas nos perfis SL4 e SL5 provavelmente indicando uma menor contribuição do Pb antrópico nas amostras de solo e diferenças na origem desses solos, que derivaram de diferentes litotipos.

As concentrações de Pb e as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas através, tanto pelo procedimento de dissolução total quanto pela lixiviação, mostram que o perfil de solo localizado ao lado da fábrica Plumbeum (SL1) está contaminado com Pb. A contaminação de Pb é superficial, não ultrapassando os 20 cm. O nível mais contaminado (8-12 cm) apresenta razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênicas (1,139) e sua concentração chega a 341 ppm. O nível mais profundo (92 a 102 cm), livre de contaminação, apresenta razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais radiogênicas (1,232) e baixa concentração de Pb (30 ppm).

As amostras do perfil de solo SL4, localizado na região rural, a 4 km da fábrica, mostram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênicas (1,209 – 1,215) no topo, sugerindo que há contaminação de Pb nos níveis superficiais deste perfil (0 a 8 cm).

No perfil SL5, localizado dentro do perímetro urbano, a 2 km da fábrica, as amostras de solo apresentam razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênicas no topo e se tornam mais radiogênicas na base, sendo que o nível 4-8 cm apresenta razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menos radiogênicas (1,194) e sua concentração chega a 39 ppm, sugerindo contribuição de Pb antrópico proveniente das emissões da fábrica.

As amostras do perfil afastado 10 km da fábrica Plumbeum (SL2) apresentam razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ radiogênicas (1,208 – 1,221) e permaneceram praticamente constantes ao longo do perfil mostrando que não há influência antrópica.

O Pb antrópico, presente em níveis mais profundos nos perfis de solo SL1, SL4 e SL5, indica que houve migração de Pb ao longo do perfil e a taxa de percolação estimada para os solos do perfil SL1 é de 0,64 cm/ano.

Em função destes dados pode-se sugerir que a contaminação de Pb nos solos de São Lourenço da Serra é localizada, atingindo apenas as áreas próximas da fábrica Plumbeum. Além disso, comparação entre os dados isotópicos de Pb dos solos e de aerossóis (dados inéditos de Simone Gioia), indica que os solos contaminados não estão sendo re-suspendidos e, consequentemente, o Pb não está sendo disponibilizado para a população.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, F. F. M. 1964. Fundamentos geológicos do relevo paulista. In Instituto Geográfico e Geológico, São Paulo, IGG. p.169-262.
- Almeida, F. F. M.; Hasui, Y.; Ponçano, W. L.; Dantas, A. S. L.; Carneiro, C. D. R.; Melo, M. S.; Bistrich, C. A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. Texto Explicativo. São Paulo, IPT.
- Boollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(19):3251-3262.
- CETESB, 1991. Avaliação da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape, considerações preliminares. São Paulo, SP.
- CETESB 2001. Relatório de estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, SP.
- CETESB 2002. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, SP.
- CETESB, 2004. Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. São Paulo, SP.
- Carignan, J.; Gariépy, C. 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as tracer of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**:4427–4433.
- Cordani, U. G.; Coutinho, J. M. V.; Nutman, A. P. 2002. Geochronological constraints on the evolution of the Embú Complex, São Paulo, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**:903-910.
- Dias, C. L.; Casarini, D. C. P. 1996. Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas. Relatório técnico de viagem à Holanda. São Paulo : CETESB, 50p.
- Doe, B. R., 1970. Lead Isotopes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 137 p.
- Doe, B. R.; Deleveaux, M. H. 1972. Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Economic Geology*, **67**:409-435.
- Erel, Y. 1998. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. *Environmental Research*, **78**:112-117.
- Faure, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 2nd Edition, 589 p.
- Faure, G. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry*. New Jersey. 2nd Edition, 600 p.
- Graney J. R.; Halliday, A. N.; Keeler, G. J.; Nriagu, J. O.; Robbins, J. A.; Norton, S. A. 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(9):1715-1728.
- Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Tessler, M.; Dantas, E.L.; Campos, J.E.G.; Guimarães, E.M.; Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in

- sediments from na artificial lake in Brasília – central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**:125-142.
- Hasui, Y.; Sadowski, G. R. 1976. Evolução geológica do Precambriano na região Sudeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **6**:182-200.
- Hirao, Y.; Patterson, C. C. 1974. Lead aerosol pollution in the High Sierra overrides natural mechanisms which exclude lead from a food chain. *Science*, **184**:989-992
- Köppen, W. 1948. Climatologia. Fondo de Cultural Econômica, México.
- Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M.L.; Conceição, R.; Chemale, F. 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, **39**:6204-6212.
- Moraes, R. P.; Figueiredo, B. R.; Lafon, J. M. 2004. Pb-Isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae*, **1**:26-33.
- Moreira F. R.; Moreira J. C. 2004. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Saúde Pública*, **15**(2):119–29.
- Moreira-Nodermann, L.M. 1987. A Geoquímica e o meio ambiente. *Geochimica Brasiliensis*, **1**: 89-107.
- Murozumi , M.; Choe, T. J.; Patterson, C. 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**:1247-1294.
- Oliveira, J. B.; Camargo, M. N.; Rossi, M.; Calderano Filho, B. 1999. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. 1:500.000. Instituto Agronômico, Campinas, SP.
- Patterson, C. C. 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **10**:230-237.
- Ponçano, W. L.; Carneiro, C. D. R.; Bistrichi, C. A.; Almeida, F.F.M.; Prandini, F. L. 1981. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. Escala: 1:1.000.000. São Paulo, IPT.
- Rabinowitz, M. B.; Wetherill, G. W. 1972. Identifying sources of lead contamination by stable isotope technique. *Environmental Science Technology*, **6**: 705-709.
- Rabinowitz, M.B. 2005. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. *Science of the Total Environment*, **346**:138-148.
- Rosman, K. J. R.; Chisholm, W.; Boutron, C. F.; Candelone, J. P.; Gorlach, U. 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **362**:333-334.
- Rosman, K. J. R.; Chisholm, W.; Boutron, C. F.; Candelone, J. P.; Patterson, C.C. 1994. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophysical Research Letters*, **21**:2669-2672.
- SABESP. 1997. Reabilitação Ambiental do Sistema Produtor Baixo Cotia (coord.: Brega Filho., D, Salati, E. & Santos, R. F.). Programa de Conservação do Sistema Cotia. Relatório Técnico e mapas temáticos. Volumes I e II. Sabesp, São Paulo.

- Shirahata, H.; Elias, R. W.; Patterson, C. 1980. Chronologiacal variatons in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric Pb in sediments of a remote subalpine pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**:149-167.
- Steinmann, M.; Stille, P. 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, **12**:607-623.
- Sterckeman, T.; Douay, F.; Proix, N.; Fourrier, H. 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in solis near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, **107**: 377-389.
- Tassinari,. C.C.G. 1988. *As idades das rochas e dos eventos metamórficos da porção sudeste do Estado de São Paulo e sua evolução crustal*. Tese de doutoramento, IGc/USP: 236 p.
- Teutsch, N.; Erel, Y.; Halicz, L.; Chadwick, O.A. 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(17):2853-2864.
- Walraven, N.; Van Os, B. J. H.; Klaver, G. Th.; Baker, J. H.; Vriend, S. P. 1997. Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead polution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, **59**:47-58.

