

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA (Sr E Nd) COMO TRAÇADORES DE  
POLUENTES ANTRÓPICOS, CASO DE ESTUDO: FOSFOGESSO DE CUBATÃO  
(SP)**

**Bruno de Oliveira Calado**

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica dos Processos Exógenos

SÃO PAULO  
2008

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari por acreditar neste trabalho e pelo apoio durante minha formação acadêmica.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela formação acadêmica recebida e pelo apoio logístico de sua estrutura laboratorial. A seus professores pelas orientações oportunas em muitas disciplinas, especialmente a Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira que apresentou boas discussões científicas no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal técnico do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, Helen, Ivone, Liliane, Mitzi, Vasco, Vera, Veridiana, Solange e Arthur pela colaboração na parte de preparação das amostras e nas diversas técnicas analíticas da geocronologia.

Aos colegas, Lesma pelas discussões enriquecedoras, e a Badal, Frango, Dimas, Monocelha, pela amizade no decorrer da formação acadêmica. Ao Pegmatito, mestre, pela contribuição na microscopia ótica na arte de identificação de minerais pesados. A Marília pelo companheirismo.

A todos os demais contribuintes na execução deste trabalho.

*“Os ventos que as vezes tiram algo que amamos, são os mesmos que trazem algo que aprendemos a amar...Por isso não devemos chorar pelo que nos foi tirado e sim, aprender a amar o que nos foi dado. Pois tudo aquilo que é realmente nosso, nunca se vai para sempre...”*

*Bob Marley*

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi aplicar técnicas de geoquímica de elementos maiores, menores e isótopos de Sr e Nd para identificar contaminação por fosfogesso em sedimentos fluviais da bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera.

Para isto, foram analisados perfis de sedimento das margens dos rios Cubatão, Pereque, Mogi (montante, meio e jusante), Piaçaguera e Jurubatuba, inseridos no alto estuário santista, assim como solos, rochas e águas superficiais. Os métodos utilizados foram fluorescência e difratometria de raios-x, microscopia ótica e análises isotópicas de Sr e Nd.

Os resultados demonstraram fator de enriquecimento de Sr, Nd, Nb, La, F e Ce nos sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante, comparado aos demais sedimentos fluviais analisados.

As composições isotópicas dos sedimentos fluviais regionais foram dentro do padrão das rochas e solos da bacia hidrográfica. A exceção se deve aos sedimentos fluviais superficiais do Rio Mogi jusante que apresentaram assinaturas química e isotópica semelhantes do fosfogesso.

O cálculo de proporção de mistura de composições isotópicas de Sr e Nd proveniente do fosfogesso indicou significativa discrepância para os dois métodos, de até 6% para Sr e 35% para Nd. Pelo contrário, diagramas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  apresentaram proporções menores de 10%, coerentes com estudo da literatura que estimou de 13% a 18% a solubilização do fosfogesso em água.

A normalização das composições isotópicas com a água do mar ( $e^{87}\text{Sr}$ ) dos resultados para extração parcial (ácido acético) indicou valores de  $e^{87}\text{Sr}$  semelhantes para solos, sedimentos e águas superficiais da bacia hidrográfica, inclusive, levanta-se hipótese da influência da maré nos sedimentos do Rio Jurubatuba, com padrão isotópico semelhante da água do mar. Distintamente, confirmaram-se assinaturas isotópicas do fosfogesso nos sedimentos do Rio Mogi jusante.

Em suma, isótopos de Sr e Nd demonstraram ser importantes ferramentas na identificação de plumas de contaminação antrópica, como também na identificação das prováveis fontes destas anomalias.

## ABSTRACT

This objective of this study was applying geochemical techniques of major and minor elements, as well as Sr. And Nd isotopes to identify contamination by phosphogypsum in fluvial sediments in the hydrographic basin of Mogi/Piaçaguera.

Profiles of sediments from Cubatão, Pereque, Mogi (upstream, middle and downstream), Piaçaguera and Jurubatuba rivers margins, inserted in the high Santista stuary, as well as soils, rocks and superficial waters were analysed. The methods used were fluorescence and difratometria of X-rays, optical microscopy and isotopic analyses of Sr and ND.

The results showed a factor of enrichment of Sr. Nd. NB, La, F and Ce in surface sediments of the Rio Mogi jusante, compared to other fluvial sediments analysed.

The isotopic compositions of regional fluvial sediments were in accordance with rocks pattern and the hydrographic basin soils. The exception is due to surface fluvial sediments of the Rio Mogi jusante, which showed chemical and isotopic signatures similar to phosphogypsum.

The calculation of proportion of isotopic composition mixtures of Sr. And Nd resulted from phosphogypsum indicated a significative discrepancy for these two methods of up to 6% to Sr and 35% to Nd. On the contrary,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dyagrams presented minor proportions of 10% in coherence with the literature study, which estimated 13% to 18% the solubilization of phosphogypsum in water.

The isotopic compositions normalization with sea water ( $e^{87}\text{Sr}$ ) of results for partial extraction (acetic acid) showed the value of  $e^{87}\text{Sr}$  similar for soils, sediments and surface waters of the hydrographic basin. The hypothesis of the tidal influence in sediments of Rio Jurubatuba was arised, with a isotopic pattern similar to sea water. In a distinct way, the isotopic signatures of phosphogypsum in sediments of Rio Mogi jusante were confirmed.

In summary, isotopes of Sr and Nd showed that are significant tools in the identification of plumas of antropic contamination, as well as in the identification of probable sources of these anomalies.

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO .....	4
ABSTRACT .....	5
I - INTRODUÇÃO .....	7
1.1 - Objetivos .....	8
1.2 - Localização .....	9
II – MATERIAIS E MÉTODOS .....	14
2.1 - Amostragem e caracterização dos materiais.....	14
2.1.1 <i>SEDIMENTOS FLUVIAIS</i> .....	14
2.1.2 <i>SOLOS</i> .....	18
2.1.3 <i>ROCHAS REGIONAIS</i> .....	28
2.1.4 <i>ÁGUAS SUPERFICIAIS</i> .....	33
2.1.4 <i>FOSFOGESSO E MINÉRIO CARBONATITO</i> .....	34
2.2 – Tratamento e análises .....	34
III – CONCEITOS TEÓRICOS .....	36
3.1 Manto de intemperismo.....	36
3.2 Geoquímica isotópica de Sr.....	38
3.3 Geoquímica isotópica de Nd .....	46
3.4 Mistura de dois componentes.....	48
3.5 Composição <i>background</i> .....	48
3.6 Contexto geológico regional .....	49
3.6.1 <i>ROCHAS PRÉ-CAMBRIANAS</i> .....	49
3.6.2 <i>SEDIMENTOS CLÁSTICOS TERRÍGENOS</i> .....	50
IV – GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E MENORES .....	55
4.1 Rochas regionais .....	55
4.2 Manto de alteração .....	60
4.3 Sedimentos fluviais regionais.....	63
4.4 Fosfogesso e minério de carbonatito .....	75
4.5 Normalização com solo residual .....	77
V - GEOQUÍMICA ISOTÓPICA .....	83
5.1 Isótopos de Sr.....	83
5.1.1 <i>EXTRAÇÃO TOTAL</i> .....	83
5.1.2 <i>EXTRAÇÃO PARCIAL</i> .....	91
5.1.3 <i>MISTURA DE DOIS COMPONENTES</i> .....	99
5.2 Isótopos de Nd .....	100
5.2.1 <i>EXTRAÇÃO TOTAL</i> .....	100
5.2.2 <i>EXTRAÇÃO PARCIAL</i> .....	104
5.2.3 <i>MISTURA DE DOIS COMPONENTES</i> .....	106
5.2 Isótopos de Sr e Nd na identificação de contaminação por fosfogesso .....	107
VI – CONCLUSÕES.....	108
VII - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	110

## I - INTRODUÇÃO

A industrialização e crescimento urbano desordenado, associado às condições meteorológicas e topográficas inadequadas na dispersão de poluentes, levaram Cubatão a um processo de degradação ambiental evidenciado, principalmente, na destruição da mata nas encostas da Serra do Mar, deteriorização da qualidade das águas superficiais e comprometimento da saúde e sobrevivência dos seres vivos (Clarice, 1999).

Neste panorama, destacam-se os rios Piaçaguera e Mogi por apresentar em suas cabeceiras resíduo sólidos, denominado “fosfogesso”, proveniente das indústrias de fertilizantes.

As indústrias de fertilizantes beneficiam depósitos de apatita-magnetita e terras raras que ocorrem em complexos zonados de *plugs* carbonatitos. A mineralogia exótica destes complexos apresentam assinatura geoquímica distinta, com anomalias radiométricas, magnéticas e dos elementos Th, U, Ti, Zn, Nb, Y, Ce, Mo, Cu, V, P, Mn, S, La, Sm, Pb, Zr, Ba, Eu, etc. (Singer, em <http://pubs.usgs.gov/bul/b1693/html/bullfrms.htm>).

O subproduto da fabricação de ácido fosfórico é basicamente sulfato de cálcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), porém apresentam níveis elevados de impurezas proveniente da rocha fosfática matriz, por exemplo radionuclídeos das séries naturais do U-238 e do Th-232, particularmente Ra-226 e Pb-210, considerados críticos do ponto de vista de radiotoxicidade (Santos, 2002).

Borges (2003) confirmou contaminação das águas subterrâneas das áreas dos depósitos de fosfogesso por fluoreto, sulfato, fósforo e radionuclídeos. Assim como Gutberlet (1996) já levantava preocupação no uso de minérios fosfáticos na produção de fertilizantes, por apresentar altas concentrações de flúor liberado durante o processo. O flúor é um gás altamente tóxico, e nas concentrações de 25 ppm leva irritação das vias respiratórias, falta de ar e edemas pulmonares.

Oliveira *et al.* (2006) identificaram altas concentrações de ETR, Ba, Zr e Th nos sedimentos do Rio Mogi e relacionaram com a presença dos depósitos de fosfogesso, estimado por Borges (*op.cit.*) em sete milhões de toneladas.

Em relação à mobilização de Ra-226 e do Pb-210 no ambiente aquático, Santos (*op.cit.*) avaliou através de extração seqüencial amostras de fosfogesso, e concluiu que parte do rádio e do chumbo se concentra nas frações insolúveis em água e apenas 13 a 18% foram distribuídos nas frações trocáveis.

Rutherford *et.al.* (1994) destaca preocupações ambientais com depósitos de fosfogesso: (i) circulação de fluoreto, sulfatos, sólidos dissolvidos, elementos traços e radionuclídeos, por debaixo das pilhas de fosfogesso com destino às águas subterrâneas; (ii) exalação de Radon-222 com risco a saúde de trabalhadores ou pessoas que vivem próximos as pilhas de rejeito; (iii) acidez do meio; e (iv) exalação de Radon-222 dos solos que utilizam fosfogesso para correção agrícola e/ou material de construção.

No contexto de aporte de resíduos sólidos provenientes das indústrias de fertilizantes na bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera foi realizado este estudo aplicando técnicas de geoquímica de elementos maiores e menores, e isótopos de Sr e Nd, para caracterizar o potencial uso destes isótopos como traçadores deste tipo de poluição.

O potencial uso dos isótopos de Sr e Nd em investigações de fontes antropogênicas como também naturais em direção aos rios foram estudados por Martin & McCulloch (1999). A mistura de composições isotópicas de diferentes fontes em uma bacia hidrográfica e o recente uso de fertilizantes fosfáticos em áreas agrícolas representam fonte adicional de Nd e Sr no solo, e pode atingir águas subterrâneas ou superficiais.

Segundo Martim *et al.* (1999) os solos, assim como sedimentos em suspensão dos

rios, deverão ter composições isotópicas de Nd que refletirá sua fonte, enquanto composições isotópicas de Sr poderão ser afetadas pelo intemperismo e processos de trocas e/ou adição de várias fontes.

Os isótopos de Nd e Sr confirmaram a potencialidade na discriminação de flutuações na evolução de bacias sedimentares, correlação estratigráfica e estudo de proveniência. As assinaturas isotópicas da seqüência sedimentar são funções da média isotópica dos domínios crustais que margeiam as bacias sedimentares. Sendo assim, a combinação do parâmetro isotópico  $\epsilon_{Nd}$  com a razão  $^{87}Sr/^{86}Sr$  em sedimentos é útil na compreensão da evolução geográfica das margens de uma bacia sedimentar.

Neste contexto, a bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera deverá apresentar composições isotópicas de Sr e Nd provenientes da mistura de dois componentes finais principais: (i) rochas do *Complexo Costeiro*; e (ii) fosfogesso depositados nas cabeceiras da bacia hidrográfica.

A aplicação destes isótopos para identificar contaminação do fosfogesso nos sedimentos fluviais da bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera se deve ao fato destes resíduos ser produtos do beneficiamento de minério carbonatito, que apresenta altas concentrações de Sr e baixas razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$  comparados às rochas regionais com altas razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$  e baixas concentrações de Sr. Para os isótopos de Nd, carbonatito apresenta altas concentrações de Nd e altas razões  $^{143}Nd/^{144}Nd$ , enquanto as rochas regionais apresentam baixas concentrações de Nd e baixas razões  $^{143}Nd/^{144}Nd$ .

Além disto, foram analisados composição química de elementos maiores e menores, difração de raios-x e microscopia ótica de minerais pesados dos sedimentos e rochas regionais.

A partir das razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$  e  $^{143}Nd/^{144}Nd$  dos sedimentos fluviais, rochas, solos e águas superficiais foi aplicada a *Teoria de Mistura*, derivada de Faure *et al.* (1977), que relaciona composições isotópicas de um elemento X e sua concentração em uma mistura de dois componentes (A e B), para estimar a proporção de mistura.

Em adição, as composições isotópicas de Sr e Nd obtidas foram normalizadas com composições de referência e forneceram boas indicações da proveniência dos sedimentos, conforme proposto por Hess *et al.* (1986) e Capo *et al.* (1998).

## 1.1 - Objetivos

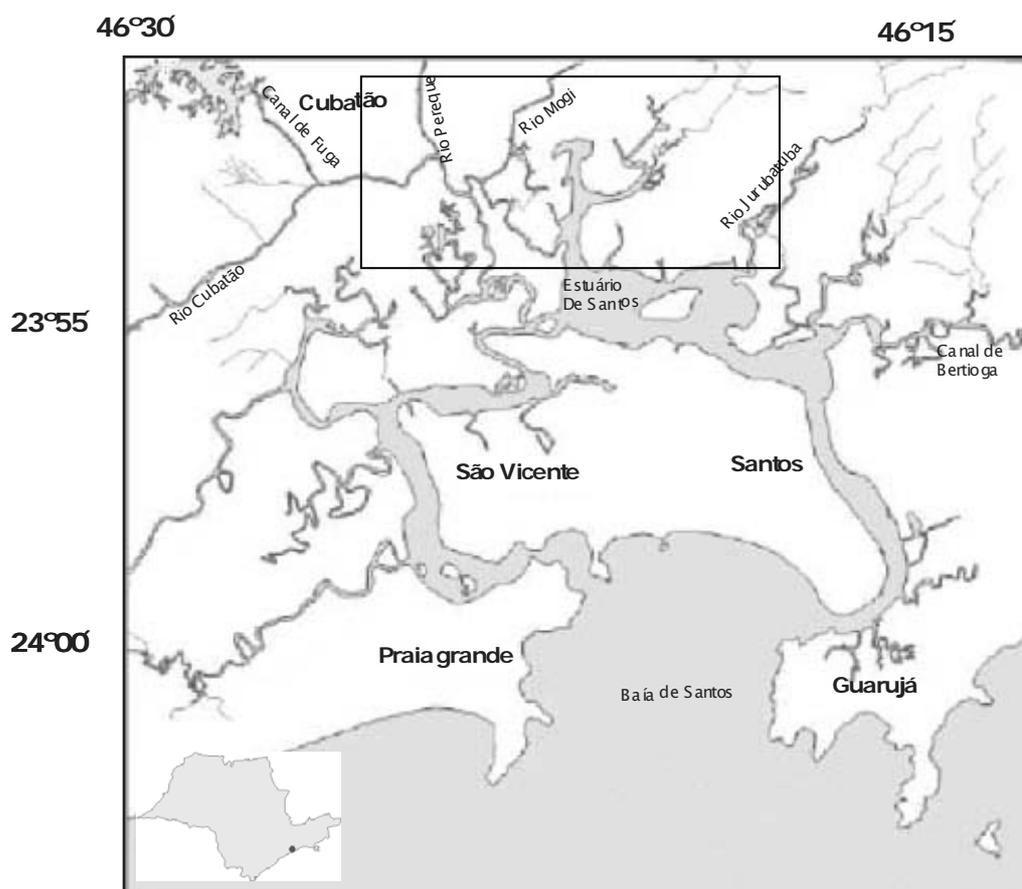
Caracterizar a composição química dos sedimentos fluviais provenientes dos rios Cubatão, Perequê, Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba, que deságuam no alto estuário Santos – São Vicente, além de solos e rochas, com propósito de identificar sedimentos anômalos provocados pelos depósitos de fosfogesso inseridos na área da bacia hidrográfica dos rios Mogi e Piaçaguera.

Caracterizar a composição isotópica de Sr e Nd nos sedimentos fluviais, solos, rochas, águas superficiais, e aplicar a equação de mistura (Faure, 1977), como também, definir assinaturas isotópicas ou padrão isotópico (Hess *et al.*, 1986; Capo *et al.*, 1998) para os compartimentos geoquímicos analisados, com intuito de testar a potencialidade destes isótopos, como traçadores de poluentes antrópicos, em especial o fosfogesso.

## 1.2 - Localização

A área de estudo está situada no Estado de São Paulo, municípios de Santos e Cubatão, cortada pela Rodovia Piaçaguera. Os sedimentos analisados são provenientes das margens dos rios Cubatão, Pereque, Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba.

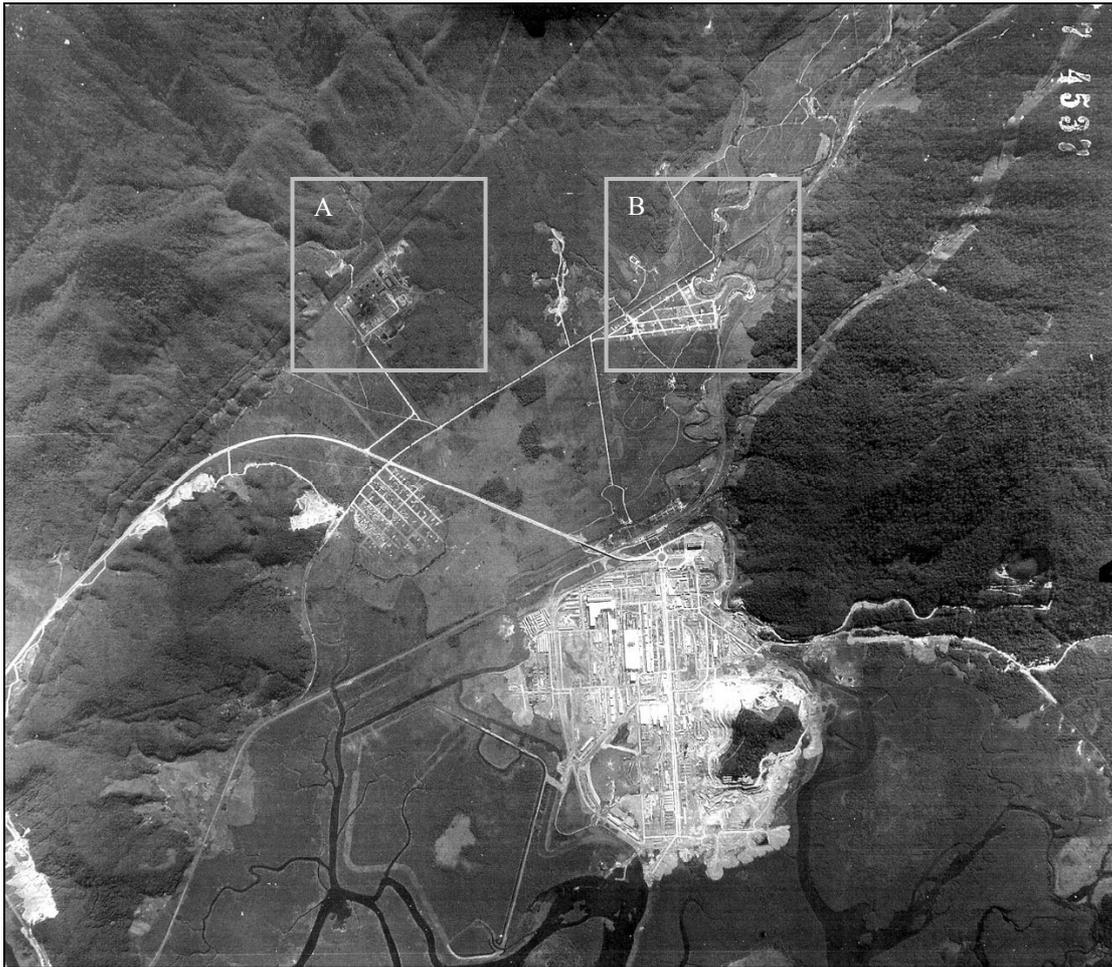
A Figura 1.1 ilustra a localização da área de estudo.



**Figura 1.1** – Localização da Área de Estudo

As fotografias aéreas dos anos de 1962, 1972 e 1994 destacam a área da bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera. É notável a importante intervenção do meio físico (Foto 1.1, 1.2 e 1.3) desde 1962, embora nesta época não havia depósitos de fosfogesso em suas drenagens, mesmo com instalações da Indústria A e início das instalações da Indústria B.

Após dez anos, a Indústria B apresenta dentro do site da indústria depósitos de fosfogesso. Em 1994, as indústrias A e B apresentavam gigantes depósitos de fosfogesso. Atualmente as pilhas de fosfogesso estão dispostas a céu aberto nos sites destas indústrias (Fotos 1.4 e 1.5) e, provavelmente, estão sob ação eólica, escoamento superficial, infiltração e transporte em solução pelas águas superficiais e subterrâneas, conforme já constatado em estudo de Borges (2003).



**Foto 1.1** - Fotografia aérea de 1962 da bacia Hidrográfica Moji/Piaçaguera. Instalações da Indústria B (esquerda) e início das instalações da Indústria A (direita).



**Foto 1.2** - Fotografia aérea de 1972 da bacia Hidrográfica Moji/Piaçaguera. Existência das pilhas de fosfogesso da Indústria B (destaque).



**Foto 1.3** - Fotografia aérea de 1994 da bacia Hidrográfica Moji/Piaçaguera. Existência das pilhas de fosfogesso nas indústrias A e B (destaque).



**Foto 1.4** - Vista da pilha de fosfogesso localizada na margem do Rio Mogi.



**Foto 1.5** - Vista da pilha de fosfogesso localizada a montante do Rio Piaçaguera.

## II – MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 - Amostragem e caracterização dos materiais

A Figura 2.1 apresenta a localização das amostras dos materiais geológicos analisados nesta pesquisa.

#### 2.1.1 SEDIMENTOS FLUVIAIS

A amostragem dos sedimentos fluviais foi realizada com execução de trincheiras de aproximadamente 50 cm de profundidade nas margens dos rios Cubatão, Pereque, Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba, que deságuam no alto estuário Santos-São Vicente.

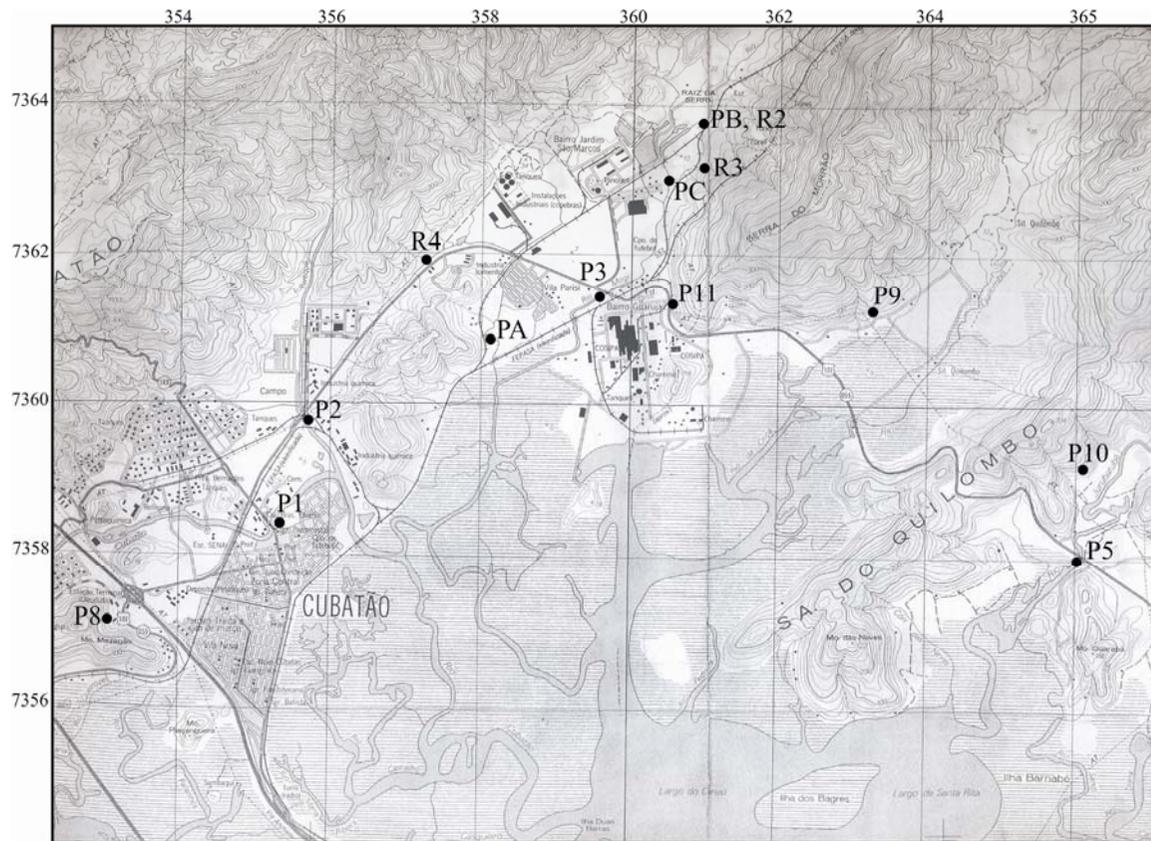
A Foto 2.1 apresenta a localização dos perfis de sedimentos fluviais analisados.

Para cada perfil de sedimento foram coletadas amostras em intervalos regulares de aproximadamente 10 cm, conforme sumarizado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Intervalos de profundidades dos perfis de sedimento

Perfis de sedimento	Intervalos de profundidade (cm)
P1 - Cubatão (STO)	0-5 5-10 10-20 40-50
P1 - Cubatão (FF)	0-10 10-20 30-50
P2 - Pereque (STO)	0-5 5-10 10-20 40-50
P3 - Moji jusante (STO)	0-5 5-10 10-20 40-50
P3 - Moji jusante (FF)	0-10 10-20 40-50
PC - Moji meio (STO)	0-10 10-20 20-30 30-40 40-50
PB - Moji montante (STO)	0-10 10-20 20-30
P5 - Jurubatuba (STO)	0-5 5-10 10-20 40-50
Piaçaguera (STO)	0-10 10-20 20-30 30-40 40-50

STO – Fração Total do sedimento; FF – Fração fina (>150 mesh)

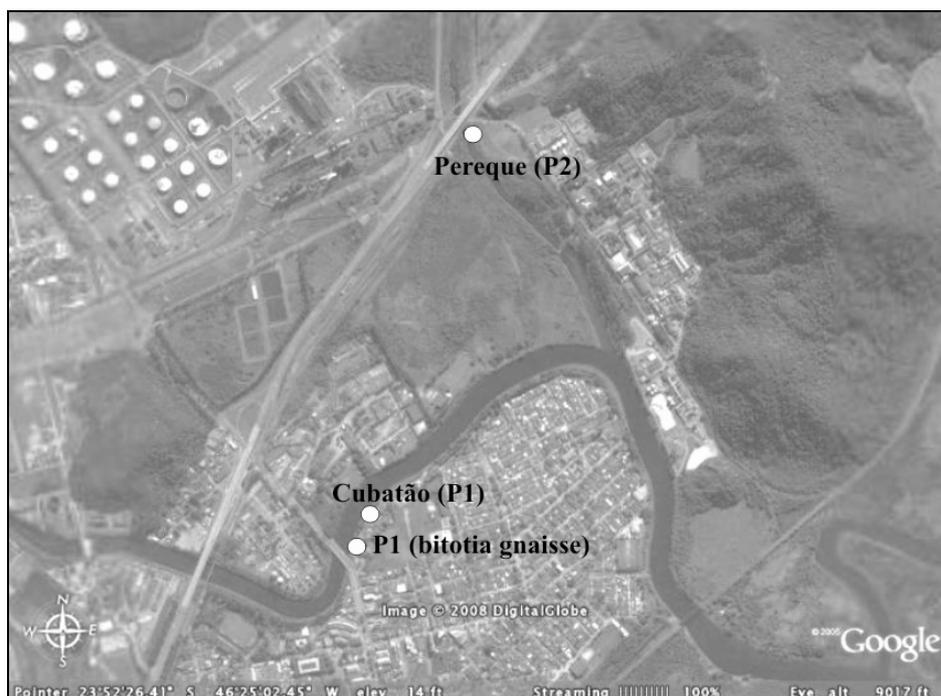


**Figura 2.1** – Localização das amostras de sedimentos fluviais, rochas regionais, solos e águas superficiais.

A variabilidade da composição química dos sedimentos em escala local pode ser testada nos sedimentos do rio Cubatão e Mogi. Nestes rios foram amostrados dois perfis em épocas distintas do ano (03/2005 e 09/2005) e analisado um na fração total e outro na fração fina (>150 mesh).

### ***Rio Cubatão***

Predominaram areia fina, textura areno-siltosa, marrom, com acamamento plano-paralelo cinza escuro nos intervalos de 0 a 35 cm de profundidade. Nos intervalos de 35 a 50 cm de profundidade predominaram areia fina, textura silto-arenosa, cinza e fragmentos vegetais. A Foto 2.1 apresenta a localização do perfil de sedimento localizado na margem do Rio Cubatão.



**Foto 2.1** – Localização dos perfis de sedimentos das margens dos rios Cubatão (P1), Perequê (P2) e Piaçaguera (PA) e rochas regionais.

### ***Rio Perequê***

Apresentou dois horizontes distintos em relação à granulação: até 23 cm de profundidade predominou sedimentos de areia fina-média, cor marrom; e, de 23 a 50 cm de profundidade predominaram areia fina, textura silto-argilosa, cinza escura e matéria orgânica. A Foto 2.1 ilustra a localização do perfil de sedimento das margens do Rio Perequê.

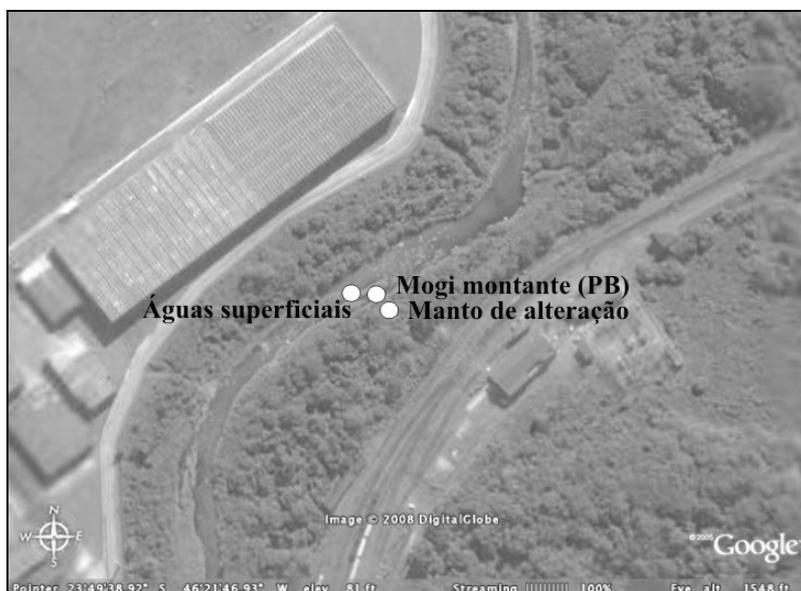
### ***Rio Mogi – montante, meio e jusante.***

Os sedimentos do Rio Mogi que apresentam influência direta dos efluentes das indústrias de fertilizantes foram coletados nas zonas virgens (montante e meio) e zona impactada (jusante) em relação à entrada dos efluentes líquidos provenientes destas indústrias.

Os sedimentos de montante foram coletados em depósito sedimentar inserido dentro do canal de drenagem, conforme destacado na Foto 2.2 e localização na Foto 2.3. Os sedimentos apresentaram homogeneidade nos diferentes intervalos de profundidade, com predomínio de grãos de quartzo, muscovita, feldspato, de granulação média e grossa, mal selecionados e fragmentos líticos.



**Foto 2.2** – Depósito sedimentar inserido dentro do canal do Rio Mogi – montante, imaturo com fragmentos líticos.



**Foto 2.3** – Localização do perfil de sedimento, manto de alteração (solos e rocha alterada) e águas superficiais.

O perfil de sedimento da margem esquerda do Rio Mogi meio, com aproximadamente 250 m da entrada de efluentes das indústrias, apresentaram homogeneidade nos diferentes intervalos de profundidade, com predomínio de quartzo e mica, granulação fina média, e entre

30 a 50 cm de profundidade predominaram textura silto-argilosa. A Foto 2.4 ilustra a localização do perfil de sedimento do Rio Mogi meio.



**Foto 2.4** – Localização das amostras do perfil de sedimento do Rio Mogi meio.

A jusante do Rio Mogi o perfil de sedimento da margem direita da drenagem apresentou nos primeiros 20 cm de profundidade predomínio de areia fina-média, textura silto-arenosa, mal selecionada. A partir de 20 cm de profundidade predominaram areia fina, textura silto-argilosa e significativa quantidade de matéria orgânica. A Foto 2.5 ilustra a localização do perfil de sedimento e águas superficiais.



**Foto 2.5** – Localização das amostras do perfil de sedimento do Rio Mogi jusante e águas superficiais.

### ***Rio Piaçaguera***

O perfil de sedimento da margem esquerda de pequeno afluente do Rio Piaçaguera apresentou homogeneidade entre 0 a 40 cm de profundidade, com predomínio de areia fina argilosa. A partir de 40 cm de profundidade predominaram argila cinza escura e muita matéria orgânica (Foto 2.2). A Foto 2.6 apresenta a localização do perfil de sedimento, águas superficiais e biotita quartzo gnaisse aflorante.



**Foto 2.2** – Canal de drenagem do Rio Piaçaguera



**Foto 2.6** – Localização do perfil de sedimento, biotita quartzo gnaisse e águas superficiais do Rio Piaçaguera.

### **Rio Jurubatuba**

Os sedimentos são provenientes de depósito na margem direita, constituídos de areia fina média, mal selecionada, cinza escura e homogênea para os diferentes intervalos de profundidade. Estes sedimentos estão fora da ação direta de efluentes líquidos das indústrias de Cubatão.

A Foto 2.7 apresenta a localização do perfil de sedimento das margens do Rio Jurubatuba e biotita granito.



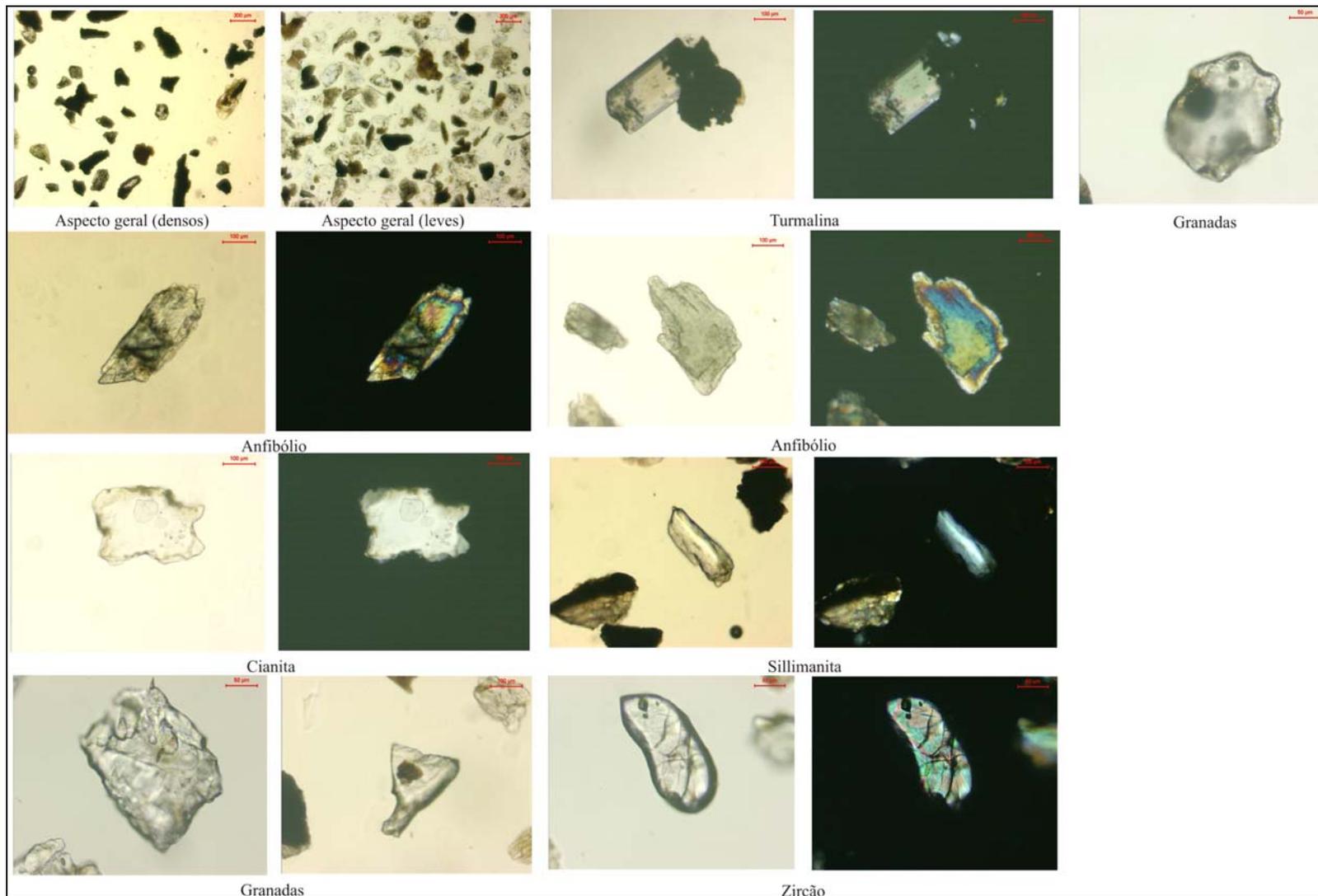
**Foto 2.7** – Localização do perfil de sedimento do Rio Jurubatuba e biotita granito.

Ferrer (2001) descreveu lâminas dos sedimentos a jusante dos rios Mogi e Cubatão e identificou quartzo (~60%), biotita (30-35%), muscovita (5-10%), e 1% para feldspato, epidoto, sillimanita, turmalina, zircão, piroxênio, rutilo e opacos.

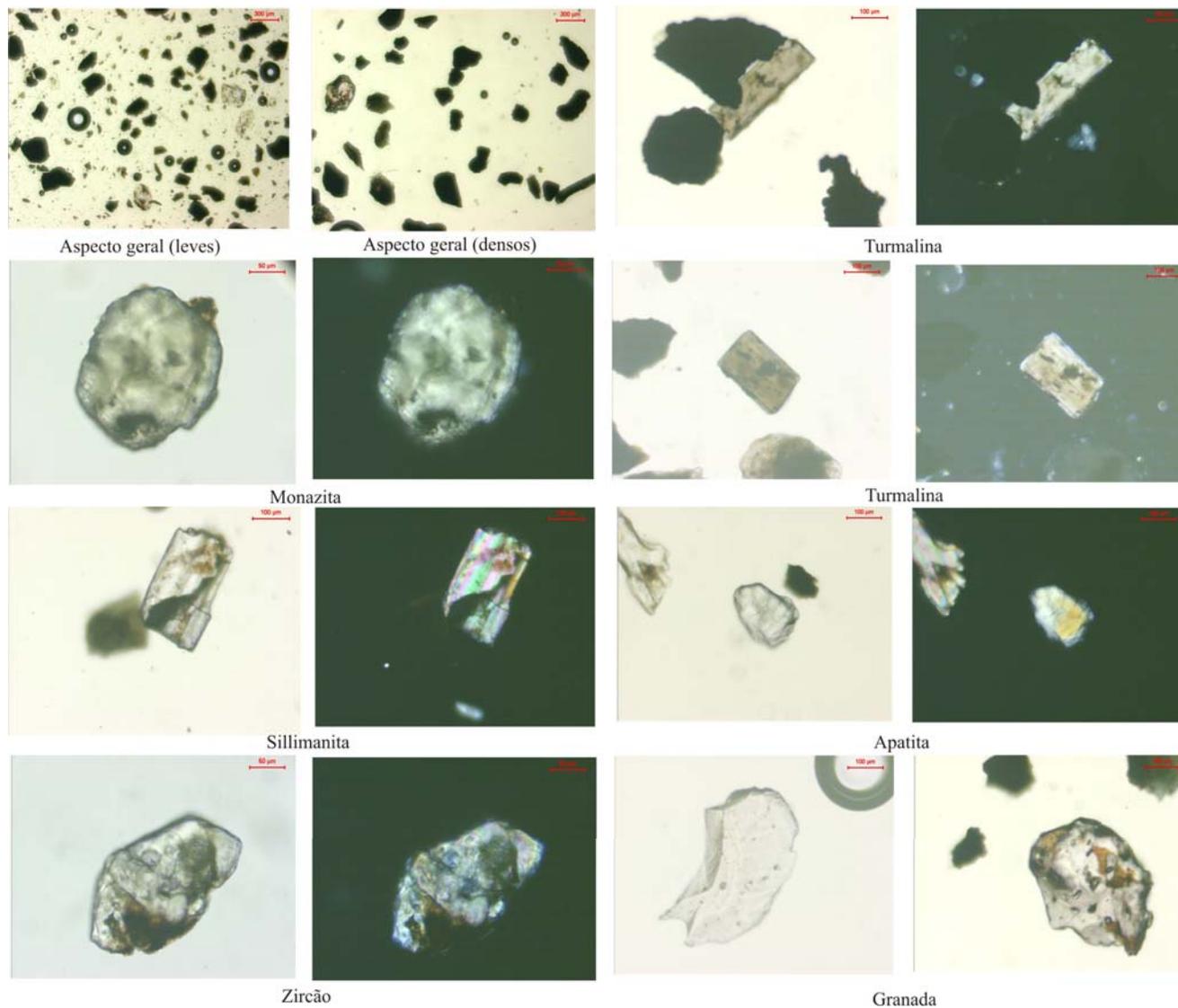
A Tabela 2.2 apresenta caracterização mineralógica por difratometria de raios-x e as Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 os minerais pesados identificados em microscopia ótica dos sedimentos fluviais analisados.

**Tabela 2.2**– Difração de raios-x dos sedimentos fluviais analisados

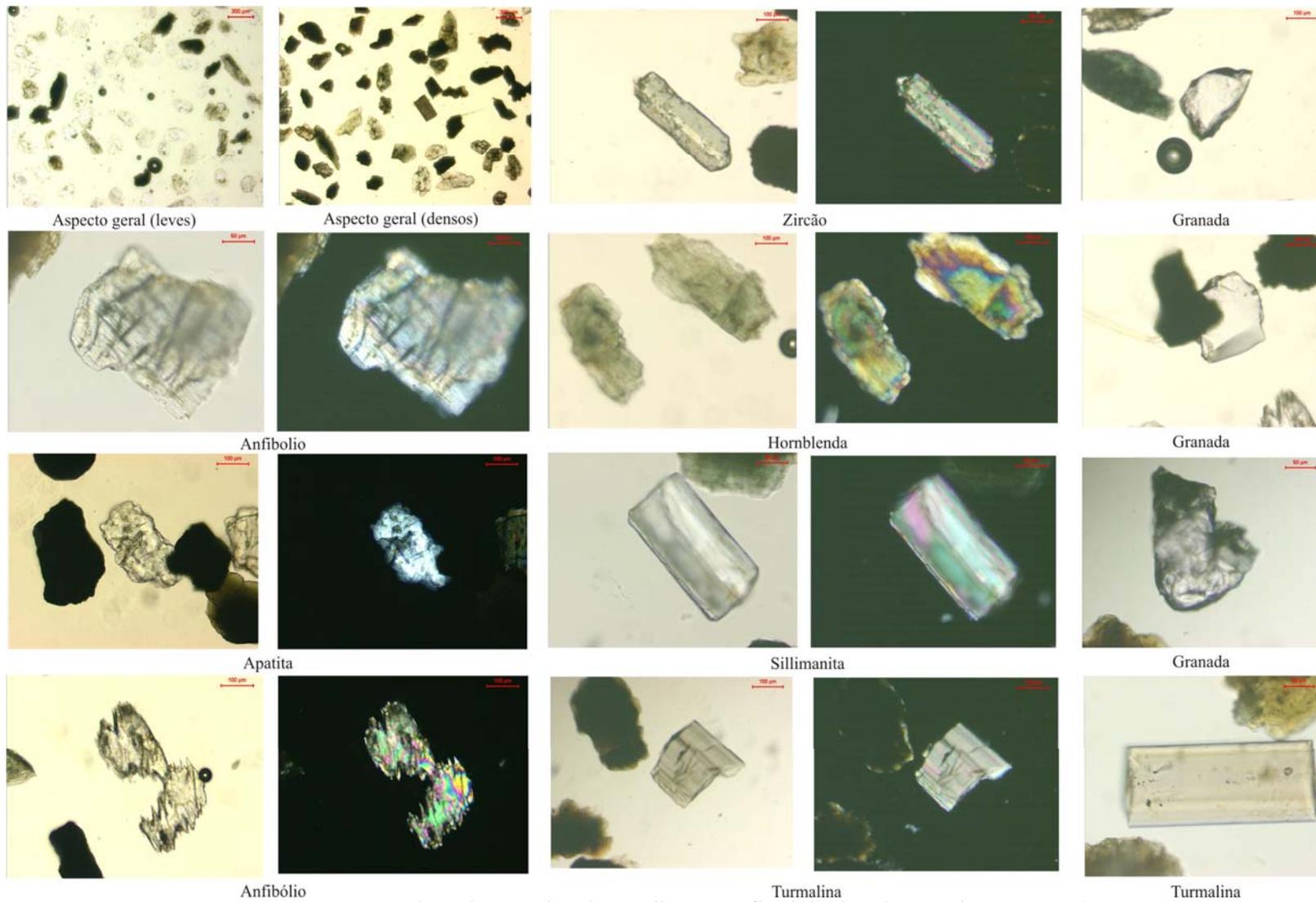
<b>Amostra</b>	<b>Rio</b>	<b>Minerais</b>
P1A	Cubatão	Quartzo – SiO <sub>2</sub> Muscovita – (rico em V-Ba) (K,Ba,Na) <sub>0.75</sub> (Al,Mg,Cr,V) <sub>2</sub> (Si,Al,V) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH, O) <sub>2</sub> Mica rica em Fe – (Mg, Fe) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Kaolinita - Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> Gibbsita - Al(OH) <sub>3</sub>
P3-0-10	Mogi – jusante	Quartzo – SiO <sub>2</sub> Muscovita (rico em V-Ba) (K,Ba,Na) <sub>0.75</sub> (Al,Mg,Cr,V) <sub>2</sub> (Si,Al,V) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH, O) <sub>2</sub> Gibbsita - Al(OH) <sub>3</sub> Feldspato (microclínio) – (K <sub>.95</sub> Na <sub>.05</sub> )AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
PB-20-30	Mogi – montante	Quartzo – SiO <sub>2</sub> Muscovita KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> Kaolinita - Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> Montmorilonita – (Na,Ca) <sub>0.3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O
P5-0-5	Jurubatuba	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Muscovita - (rico em V-Ba) (K,Ba,Na) <sub>0.75</sub> (Al,Mg,Cr,V) <sub>2</sub> (Si,Al,V) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH, O) <sub>2</sub> Montmorilonita - AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Gibbsita- Al(OH) <sub>3</sub> Microclínio – K(Si <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
PA-0-10	Piaçaguera	Clorita - (Ni, Mg, Al) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Muscovita - (rico em V-Ba) (K,Ba,Na) <sub>0.75</sub> (Al,Mg,Cr,V) <sub>2</sub> (Si,Al,V) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH, O) <sub>2</sub>



**Figura 2.1** - Minerais pesados dos sedimentos fluviais do Rio Mogi jusante (0-10 cm)



**Figura 2.2** - Minerais pesados dos sedimentos fluviais do Rio Piaçaguera (0-10 cm)



**Figura 2.3** - Minerais pesados dos sedimentos fluviais do Rio Mogi montante (PB-20-30 cm)

### 2.1.2 SOLOS

Para obtenção de parâmetros de sedimentos não contaminados foram amostrados dois horizontes de solo: solo orgânico e solo residual; além de rocha alterada inserida no manto de alteração. A Figura 2.3 apresenta a localização do manto de alteração amostrado.

O solo orgânico apresentou textura areno-siltosa, cor preta, fragmentos vegetais, concha de gastrópode, e grão de minério de Fe (*pellets*) provavelmente devido à proximidade do trilho de trem que transporta minério das indústrias siderúrgicas da região. A Foto 2.3 ilustra detalhes do solo orgânico. Difractometria de raios-x identificou predomínio de quartzo, seguido de micas, caolinita, goethita, gibbsita e pouco feldspato.



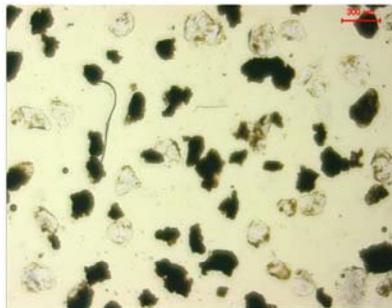
Foto 2.3 – Detalhe do solo orgânico, concha de gastrópode e *pellets*

O solo residual apresentou textura silto-arenosa, com cores amarelo laranja e preto, presença de minerais de quartzo e feldspatos de granulação grossa e matéria orgânica. A Foto 2.4 ilustra detalhes do solo residual.

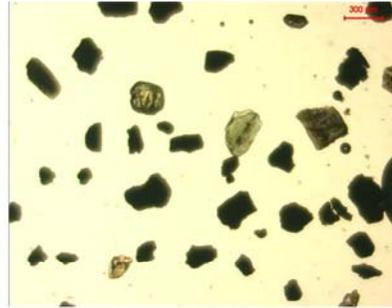


Foto 2.4 – Detalhe do solo residual

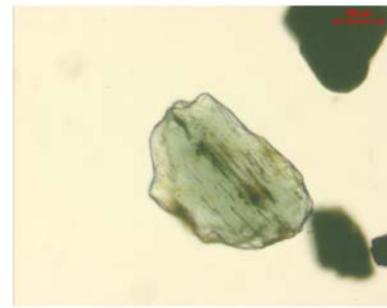
A Figura 2.4 ilustra minerais pesados do solo residual.



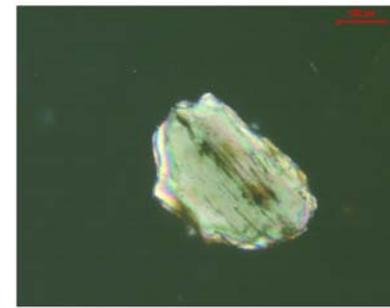
Aspecto geral (leves)



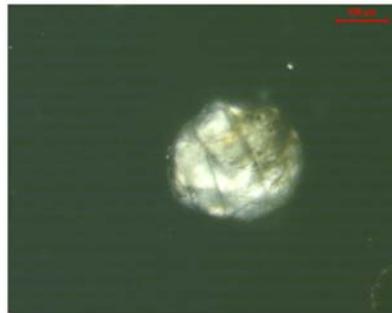
Aspecto geral (densos)



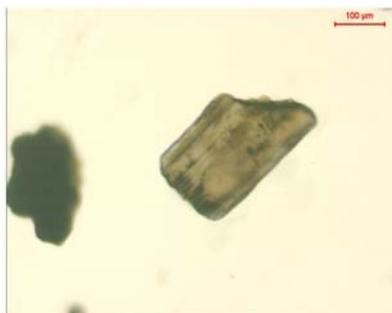
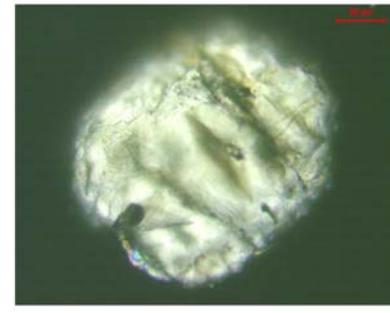
Anfibólio



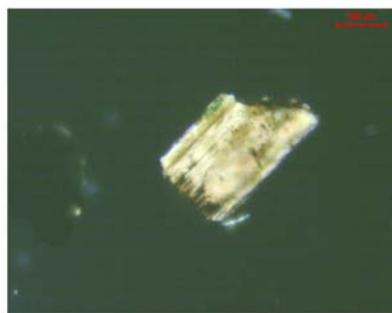
Monazita



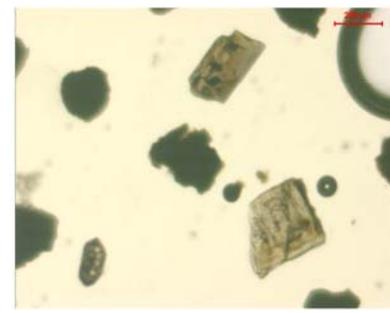
Monazita



Turmalina



Zircão



Turmalina

**Figura 2.4 - Minerais pesados do solo residual.**

A rocha alterada inserida no manto de alteração apresenta elevado grau de decomposição, composta predominantemente de quartzo e feldspatos, conforme ilustra a Foto 2.5.



Foto 2.5 – Detalhe da rocha quartzo feldspática com elevado grau de alteração

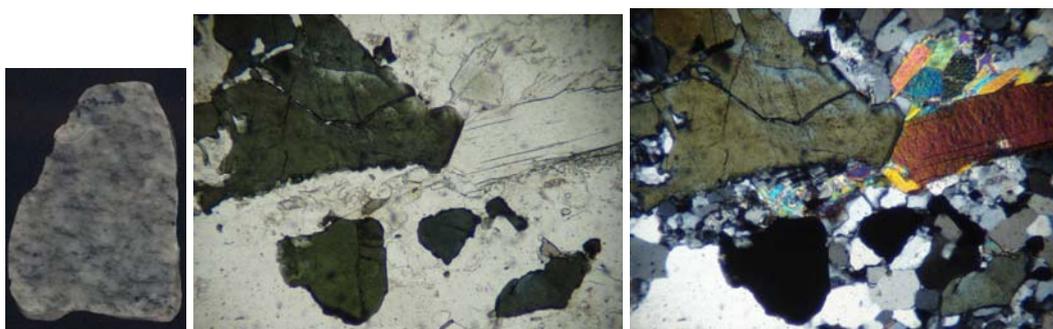
### 2.1.3 ROCHAS REGIONAIS

As amostras de rochas cristalinas regionais foram coletadas a partir de afloramentos e pedreiras abandonadas no contexto da área de influência das respectivas bacias hidrográficas dos rios analisados.

Duas amostras coletadas na antiga Pedreira Morro Mazagão, localizada na proximidade da Rodovia BR-101, foram caracterizadas em lâmina petrográfica, respectivamente como: granada biotita muscovita gnaisse (P8A) e biotita gnaisse com pórfiros de feldspato potássico (P8B), listado na Tabela 2.3.

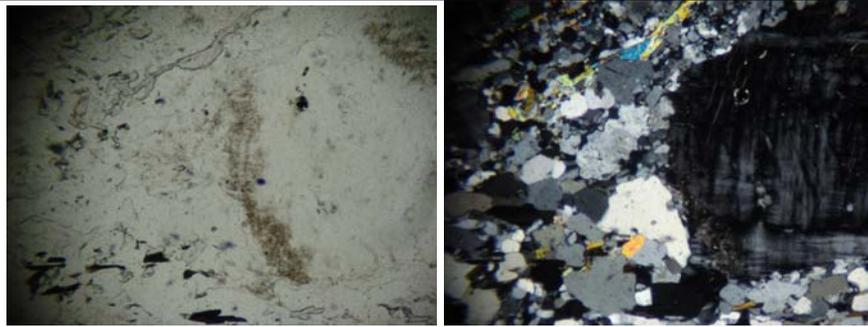
**Tabela 2.3** – Descrição petrográfica das rochas gnáissicas do Morro Mazagão

**P8A** Biotita Muscovita gnaisse; textura grano-lepidoblástica, oftalmítica; de granulação fina-média (Biotita (5); Muscovita (15); Quartzo (30); Feldspato (30); Plagioclásio (20); Turmalina (<1))



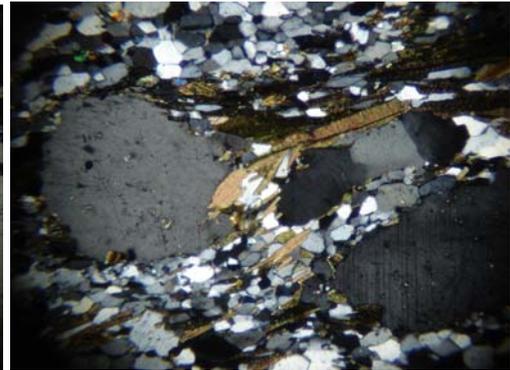
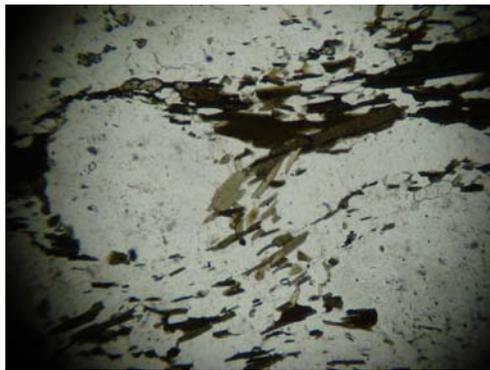
Macro

Lâmina (10x) – Turmalina, quartzo e muscovita

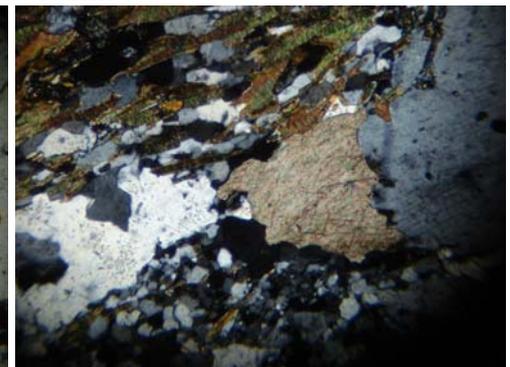


Biotita, muscovita, quartzo e pórfiros de feldspato

**P8B** Biotita gnaiss de textura grano-lepidoblástico, oftalmítica, de granulação fina-média a média-grossa; fenocristais de feldspato potássico (Biotita (15); Quartzo (20); Feldspato (30); Plagioclásio (30); Carbonato (5); Titanita (<1); Zircão (<1); Apatita (<1); Clorita (<1))



Biotita, quartzo, feldspato; estrutura oftalmítica

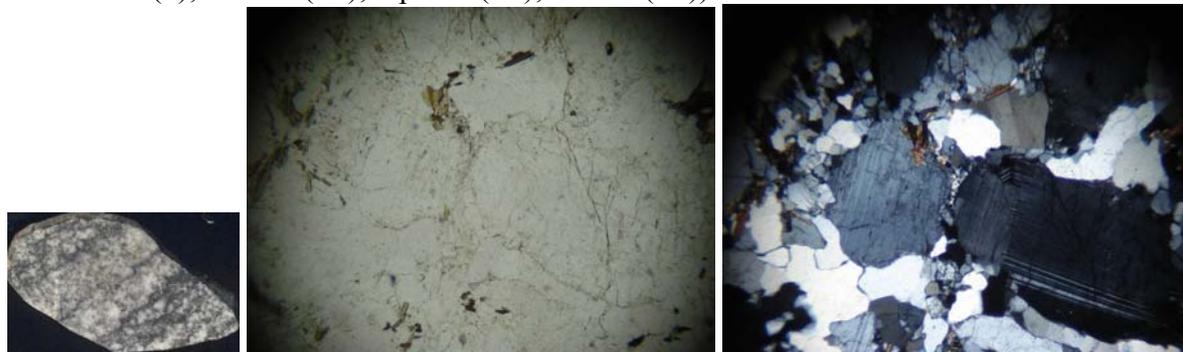


Carbonato

Afloramento na margem direita do Rio Cubatão, zona central da cidade de Cubatão, foi caracterizado como biotita gnaiss (P1) de textura oftalmítica associada à milonitização das rochas inseridas no contexto da zona de cisalhamento de Cubatão (Tabela 2.4).

**Tabela 2.4 – Descrição petrográfica de rocha gnáissica do Rio Cubatão**

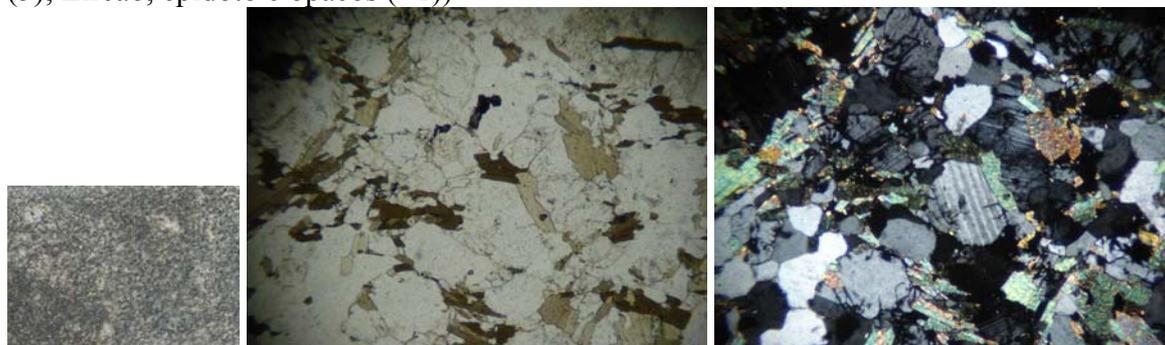
**P1** Biotita Gnaiss, textura granoblástica, oftalmóide, inequigranular, de granulação fina-média (Biotita (15); Quartzo (20); Feldspato (20); Plagioclásio (30); Muscovita (5); Clorita (<1); Apatita (<1); Zircão (<1))



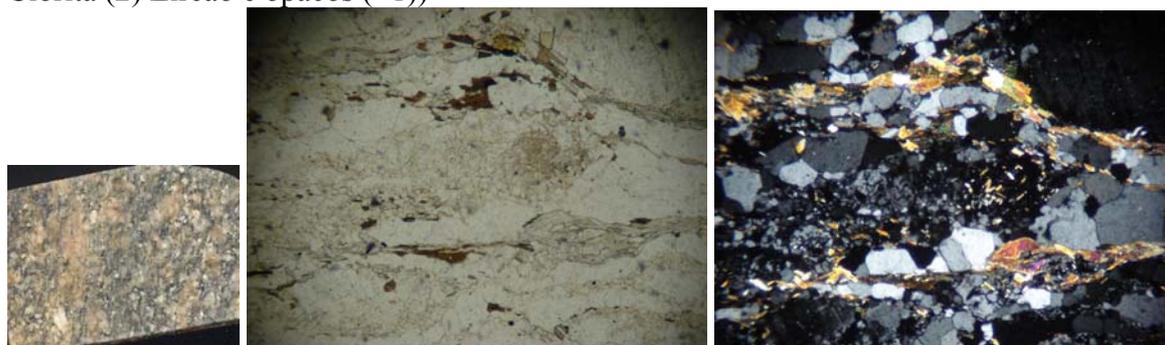
Duas rochas coletadas em matacões inseridos em aflente da margem esquerda do Rio Mogi foram caracterizadas, respectivamente, diorito (R3A) e granito milonito (R3B) (Tabela 2.5).

**Tabela 2.5 - Descrição petrográfica de gnaisses do Rio Mogi**

**R3A** Biotita plagioclásio, estrutura nematoblástica, inequi - equigranular de granulação fina-média (Biotita (10); Quartzo (15); Feldspato (20); Plagioclásio (30); Clorita (5); Zircão, epidoto e opacos (<1))



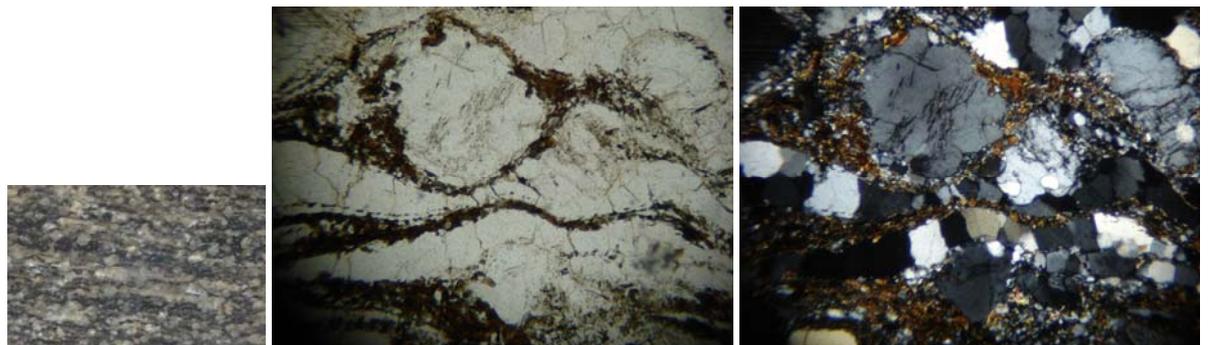
**R3B** Granito Milonito, estrutura oftalmítica, inequigranular de granulação fina-média (Biotita (5); Quartzo (20); Feldspato (35); Plagioclásio (10); Muscovita (8); Clorita (2) Zircão e opacos (<1))



Afloramento situado no morro Piaçaguera foi caracterizado em biotita quartzo gnaiss milonito (Tabela 2.6).

**Tabela 2.6** - Descrição petrográfica de gnaiss milonito do Morro Piaçaguera

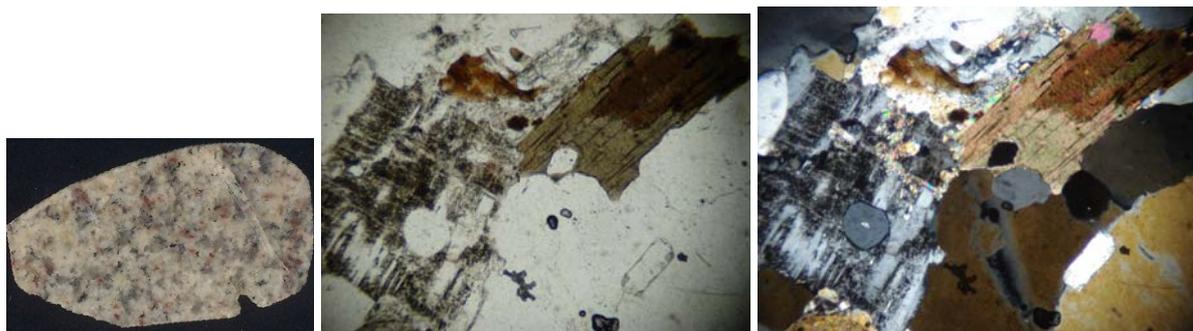
**R1** Biotita Quartzo Gnaiss milonito, textura granolepidoblástica de granulação média-grossa (Biotita (15); Quartzo (25); Feldspato (20); Plagioclásio (30); Muscovita (<5); Clorita (<1); Zircão (<5))



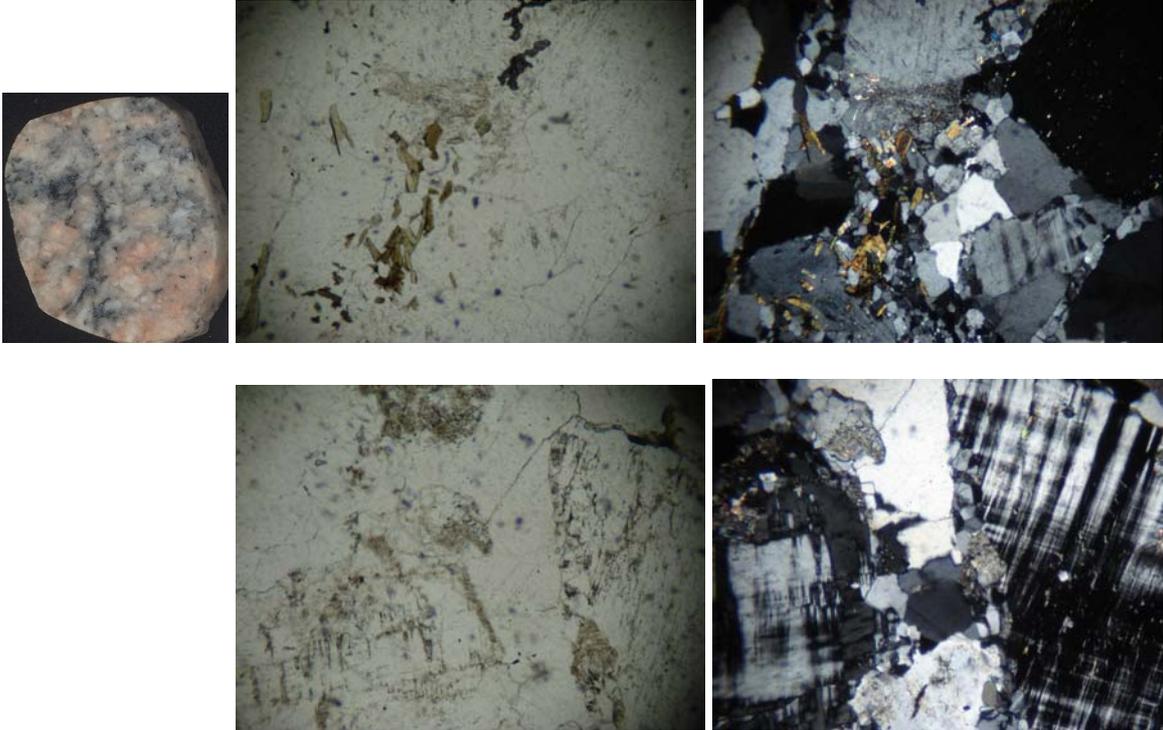
As rochas associadas à unidade dos granitos da Serra do Morrão foram caracterizadas, respectivamente, granito leucocrático (P10) aflorante na estrada vicinal de acesso ao Sítio Quilombo e bolsões graníticos (P11B), inseridos em biotita gnaiss oftalmítico (P11A) (Tabela 2.7).

**Tabela 2.7** - Descrição petrográfica das rochas da Serra do Morrão.

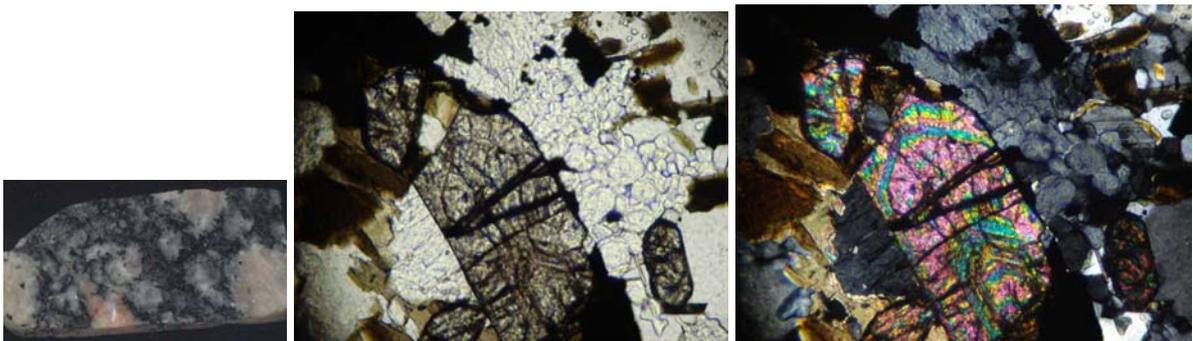
**P10** Biotita Muscovita Granito, equigranular de granulação média-grossa (Biotita (5); Muscovita (5); Quartzo (20); Feldspato (30); Plagioclásio (30); Carbonato (<1); Apatita (<1); opacos (<1))



**P11B** Bolsão granítico, textura pegmatóide granoblástico de granulação grossa (Biotita (10); Muscovita (5); Quartzo (15); Feldspato (35); Plagioclásio (35); Zircão e opacos (<1))



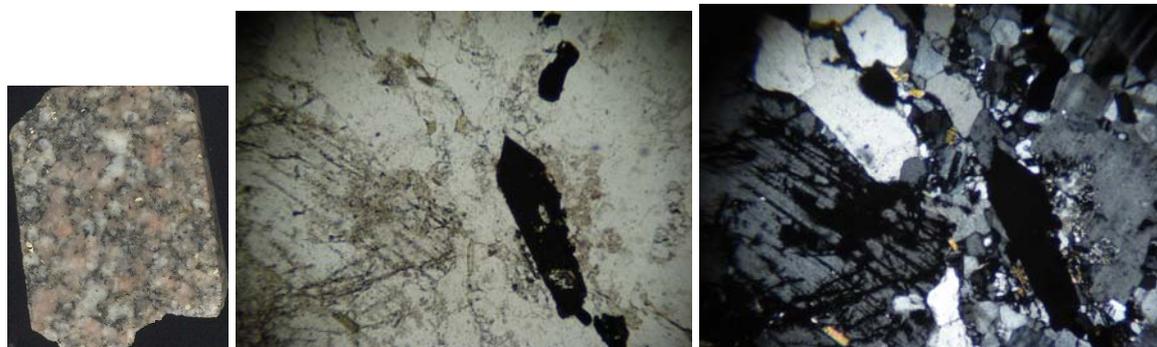
**P11A** Biotita gnaiss oftalmítico grano e lepidoblástico média-grossa (Biotita (10-15); Quartzo (20); Feldspato (30); Plagioclásio (30); Apatita (<1); Clorita (<1); Magnetita (<1); Zircão e opacos (<1))



Amostra de rocha proveniente de mar de matações na borda oeste da Serra do Quilombo, cerca de 300 metros do Rio Jurubatuba, foi caracterizada como granito milonito (Tabela 2.8).

**Tabela 2.8** - Descrição petrográfica do granitóide milonítico da Serra do Quilombo.

**P9** Granito Milonito, equigranular de granulação fina-média (Biotita (15); Muscovita (10); Quartzo (15); Feldspato (30); Plagioclásio (30); Zircão, clorita, allanita e opacos (<1))



#### 2.1.4 ÁGUAS SUPERFICIAIS

As águas superficiais dos rios Mogi (montante e jusante) e Piaçaguera (jusante) foram coletadas diretamente no corpo d'água, em frascos descontaminados de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Foto 2.3 e 2.4).



**Foto 2.3** – Amostragem das águas superficiais do Rio Piaçaguera.



**Foto 2.4** – Vista para montante do Rio Piaçaguera

### 2.1.4 FOSFOGESSO E MINÉRIO CARBONATITO

As amostras de fosfogesso foram obtidas na Faculdade de Engenharia de Minas da Universidade de São Paulo, proveniente de duas indústrias de fertilizantes de Cubatão, não identificadas (I1 e I2).

O minério de carbonatito utilizados pelas indústrias de fertilizantes foi obtido na Mina de Cajati e Catalão, a partir de visita de campo. Os resultados da difratometria de raios-x para duas amostras de fosfogesso foram semelhantes com presença de gypsum e anidrita.

## 2.2 – Tratamento e análises

As amostras de rochas regionais foram britadas, pulverizadas, quarteadas e separadas duas alíquotas para análises química e isotópica.

Os sedimentos dos rios Cubatão, Pereque, Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba foram secados em estufa de 40°C, peneirados na fração <35 mesh, pulverizados e separadas duas alíquotas para análises de FRX e isotópica. Estes representam a fração total dos sedimentos analisados (STO). Para os rios Cubatão e Mogi foram realizadas coletas em duplicatas em distinta época do ano (03/2005) sendo uma peneirada na fração >150 mesh (<0,063 mm) e representam a fração fina dos sedimentos (FF), conforme sumariza o quadro abaixo.

<b>Secagem</b> (40°C)	<b>Peneiramento</b> <35 mesh	Sedimento Total (STO)	<b>Pulverização</b>	2 alíquotas (FRX) (Isotópica)
	150-250 mesh	Fração Fina (FF)		

As amostras foram analisadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X (FRX-WDS) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Os elementos químicos e os respectivos limites de detecção analisados estão listados na Tabela 2.2. Os resultados abaixo do limite de detecção foram admitidos, por convenção, metade deste limite.

**Tabela 2.2** – Elementos analisados por FRX-WDS e respectivos limites de detecção

<b>Óxidos (limite de detecção)</b>	<b>Elementos traços (limite de detecção)</b>
SiO <sub>2</sub> (0,03), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,02), MnO (0,002), MgO (0,01), CaO (0,01), Na <sub>2</sub> O (0,02), K <sub>2</sub> O (0,01), TiO <sub>2</sub> (0,003), P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,003), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,01), Loi (0,01)	Ba (7), Ce (12), Cl (39), Co (2), Cr (5), Cu (2), F (355), Ga (1), La (9), Nb (1), Nd (23), Ni (3), Pb (4), Rb (1), Sc (4), Sr (1), Th (2), U (3), V (3), Y (1), Zn (2), Zr (1), S (150)

O procedimento para extração química de Sr seguiu metodologia adaptada de Steinmann *et al.* (1997) e está sumarizado a seguir:

*Procedimento 1 (Cubatão, Mogi jusante e Jurubatuba)*

- 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<sub>3</sub> 1N por 30 min;
- Centrifugar a solução;
- Separar fase líquida – L3;
  
- Adicionar 4 mL HNO<sub>3</sub> + 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1N;
- Evaporar solução;

Depositar em filamento de Ta para espectrometria de massa.

*Procedimento 2 (Piaçaguera, Mogi jusante, Mogi montante, Mogi meio e Solos)*

Os lixiviados foram feitos com ác. Acético 1N, deixando atacar durante 45 minutos, centrifugando durante 15 minutos e retirando o sobrenadante, evaporando-se até secar o mesmo, adicionando 1ml de HCl 2,62N e passando pela resina primária de troca iônica para separar Sr e terras raras e depois passando-se pela coluna Ln para separar o Nd. O resíduo evaporou-se até secar, e depois seguiu o procedimento das rochas totais (ver procedimento em anexo).

*Análises espectrométricas*

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  $0,710280 \pm 0,00003$  ( $1\sigma$ ). Para  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  o padrão internacional é La Jolla, cujo valor é de  $0,511857 \pm 0,000046$ .

### III – CONCEITOS TEÓRICOS

#### 3.1 Manto de intemperismo

O conjunto de processos químicos, físicos e/ou biológicos de desintegração e decomposição de rochas, causados por agentes geológicos diversos junto à superfície da crosta terrestre, é denominado de intemperismo (<http://www.unb.br/ig/glossario/>).

A laterização, processo intempérico dominante nas regiões quentes e úmidas das zonas intertropicais, provoca alteração intensa em todos minerais primários alteráveis. Os produtos são constituídos de minerais secundários neoformados e minerais resistentes ao intemperismo. Sob o ponto de vista físico-químico este processo ocorre através da ação de soluções diluídas, ricas em CO<sub>2</sub> e pH's na faixa entre 5 e 9.

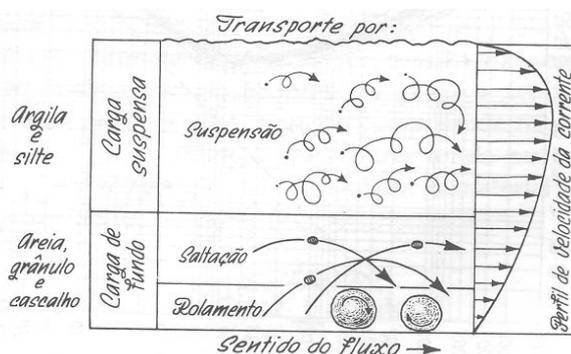
A extração e individualização de ferro e alumínio na forma de compostos pouco solúveis se acumulam no perfil de intemperismo como hidróxidos ou óxidos livres. Os outros elementos, como silício e cátions alcalinos terrosos, permanecem em solução (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) ou como “bases” altamente ionizadas (M<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>), onde M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, etc. (Licht, 1998).

O solo orgânico apresenta composições que refletem a química da vegetação. Levinson (1974) salienta que materiais orgânicos podem apresentar composições anômalas relacionadas à mineralização e/ou contaminação antrópica, ou mesmo, mecanismos de adsorção. Além do mais, em prospecção geoquímica, minerais secundários como óxidos de Fe/Mn hidratados apresentam habilidade em adsorver e/ou co-precipitar metais traços.

A resistência dos minerais ao intemperismo químico é geralmente na ordem: óxidos > silicatos > carbonatos e sulfetos. Neste caso, destaca o efeito dos argilominerais nos solos, com adsorção de cátions em ordem decrescente para Ba>Sr>Ca>Mg>Cs>Rb>K>Na>Li, entretanto, varia em função do tipo de argilomineral.

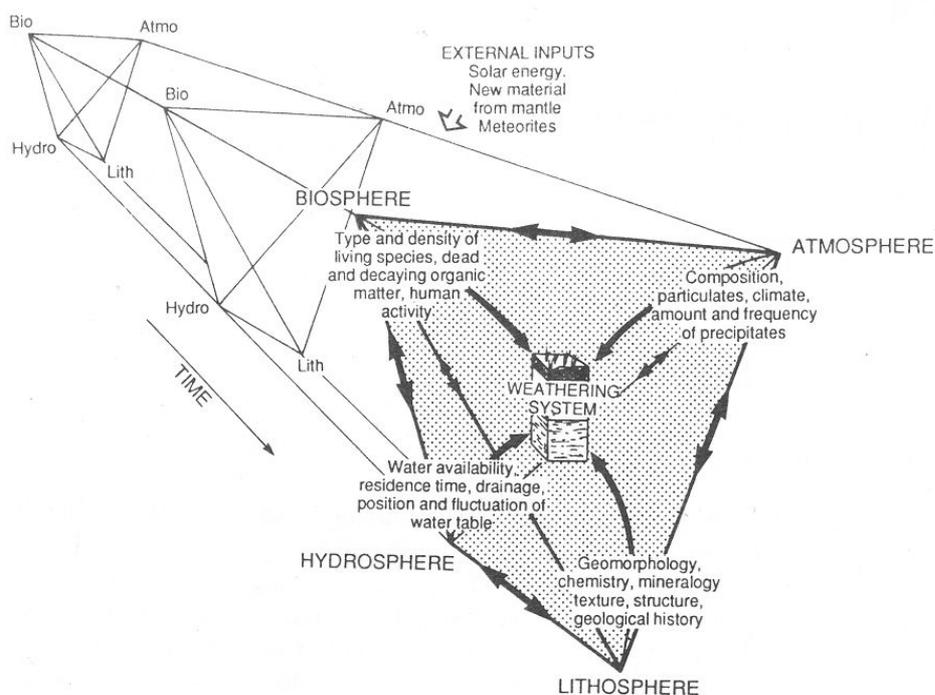
Segundo Levinson (*op.cit.*), três tipos de produtos finais podem ser observados no manto de intemperismo: (i) elementos solúveis; (ii) minerais insolúveis neoformados; e (iii) minerais primários insolúveis e residuais.

Os tamanhos dos grãos minerais desagregados do manto de alteração serão transportados pelo escoamento superficial. O transporte da carga detrítica é função da velocidade do fluxo de corrente. Carga de fundo predomina granulos e cascalhos com transporte por rolamento e saltação, enquanto carga em suspensão predomina argila e silte com transporte em suspensão em função da velocidade de corrente. A **Figura 3.1** ilustra transporte de carga detrítica em função da granulação e velocidade do fluxo.



**Figura 3.1** - Transporte da carga detrítica em função da granulação do material e velocidade do fluxo (Suguio *et al.*, 1990).

A disponibilidade de água atua na velocidade de transformação mineral, geração de solos, erosão, transporte e sedimentação. Embora se devam incorporar outros fatores, como por exemplo, atmosfera, biosfera, litosfera e hidrosfera, que são compartimentos geoquímicos inter-relacionados no tempo geológico e atuam diretamente no sistema intempérico (**Figura 3.2**).



**Figura 3.2** – Fatores que afetam o sistema intempérico (Fonte: Martini *et.al.*, 1992).

A água ao infiltrar-se no solo superficial se move pelos fenômenos hidrodinâmicos de capilaridade, e seu tempo de residência irá variar em função da posição na bacia hidrográfica ou flutuação do nível de água subterrânea.

As águas na interface mineral-solução estarão disponíveis ou indisponíveis para o fluxo de água subterrânea em função da porosidade e tensão atmosférica atuante. A existência de água disponível implica em transporte de solutos por advecção, no entanto, argilas com poros inferiores a 0,2  $\mu\text{m}$  apresentam água intersticial não disponível para fluxo subterrâneo e, portanto, são compartimentos com alto poder de retenção de íons em solução.

A **Figura 3.3** ilustra diferentes tipos de água que ocorrem em subsuperfície.

		ÁGUA ASSIMILÁVEL				TENSÃO (atm)
		31	15	10,1-0,3		
		< 0,2	0,8 - 8,0	8,0 - 30,0	> 30,0	POROS ( $\mu\text{m}$ )
SOLO	ADESÃO					PROPRIEDADES
	ÁGUA HIGROSCÓPICA	indisponível	disponível	fluxo lento	fluxo rápido	
		ÁGUA CAPILAR		ÁGUA GRAVITACIONAL		
		ÁGUA DE RETENÇÃO				

**Figura 3.3** - Diferentes tipos de águas associadas ao solo e propriedades (Fonte: Hypolito R., 2006).

O principal efeito geoquímico devido à solubilidade e remoção de elementos químicos do manto de intemperismo em direção aos oceanos é seu armazenamento por longos ou curtos períodos de tempo, e/ou redistribuição em carbonatos, evaporitos e minerais autigenicos (Taylor & McLennan, 1985).

A **Tabela 3.1** fornece composição química dos minerais comumente encontrados nos sedimentos terrígenos, juntamente com sua estabilidade frente aos processos de decomposição (Levinson, 1974).

**Tabela 3.1** – Composição química de minerais de sedimentos terrígenos

Mineral	X%	0.X%	0.0X%	0.00X%	Estabilidade
Olivina	-	Ni, Mn	Ca, Al, Cr, Ti, P, Co	Zn, V, Cu, Sc	Facilmente alterado
Anfibólio	-	Ti, F, K, Mn, Cl, Rb	Zn, Cr, V, Sr, Ni	Ba, Cu, P, Co, Ga, Pb, Li, B	
Piroxênio	-	Ti, Na, Mn, K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	P, Cu, Co, Zn, Li, Rb, Ba	
Biotita	Ti, F	Ca, Na, Ba, Mn, Rb	Cl, Zn, V, Cr, Li, Ni	Cu, Sn, Sr, Co, P, Pb, Ga	
Plagioclásio	Na	Sr	Ba, Rb, Ti, Mn	P, Ga, V, Zn, Ni, Pb, Cu, Li	
Epidoto	RE	Mn, Ti	Th, Sn	V, Nb, Zn, Be, U	Moderadamente alterado
Sphene	-	RE, Nb, Sn, Sr	Mn, Ta, V, Cr	Ba	
Apatita	-	Sr, RE, Mn	U, Pb	As, Cr, V	
Granada	Mn, Cr	Ti, RE	Ga	-	
K-Feldspato	K	Ca, Ba, Sr	Rb, Ti	Pb, Ga, V, Zn, Ni, Cu, Li	
Muscovita	-	Ti, Na, Fe, Ba, Rb, Li	Cr, Mn, V, Cs, Ga	Zn, Sn, Cu, B, Nb	Estável
Turmalina	-	Ti, Li, Mn	Cr, Ga, Sn, Cu, V	Rb	
Magnetita	Ti, Al, Cr	Mn, V	Zn, Cu, Sn, Ni	Co, Pb, Mo	
Zircão	Hf	RE, Th	Ti, Mn, P	Be, U, Sn, Nb	
Quartzo	-	-	-	Fe, Mg, Al, Ti, Na, B, Ga, Ge, Mn, Zr	

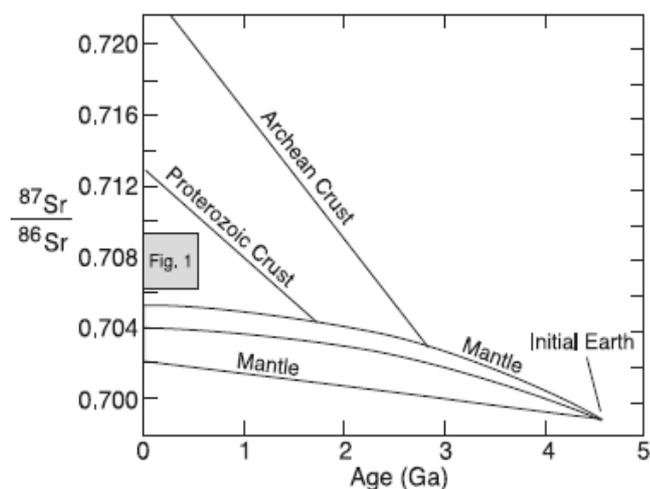
### 3.2 Geoquímica isotópica de Sr

A crosta e o manto terrestre apresentam variadas razões Rb/Sr devido sua distinta assembléia mineralógica (Banner, 2004). As rochas antigas enriquecidas em Rb, como granitos pré-cambrianos, apresentam razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  muito altas em comparação com rochas vulcânicas recentes, empobrecidas em  $^{87}\text{Sr}$ . Portanto, a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos materiais geológicos é função da idade e da razão Rb/Sr das rochas e minerais.

A Figura 3.4 ilustra a evolução de Sr no tempo geológico, onde a inclinação da reta é função do tempo e depende do reservatório de Rb/Sr da amostra, regida pela *Equação 1*.

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{amostra}) = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{inicial}) + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1) \text{ Equação 1}$$

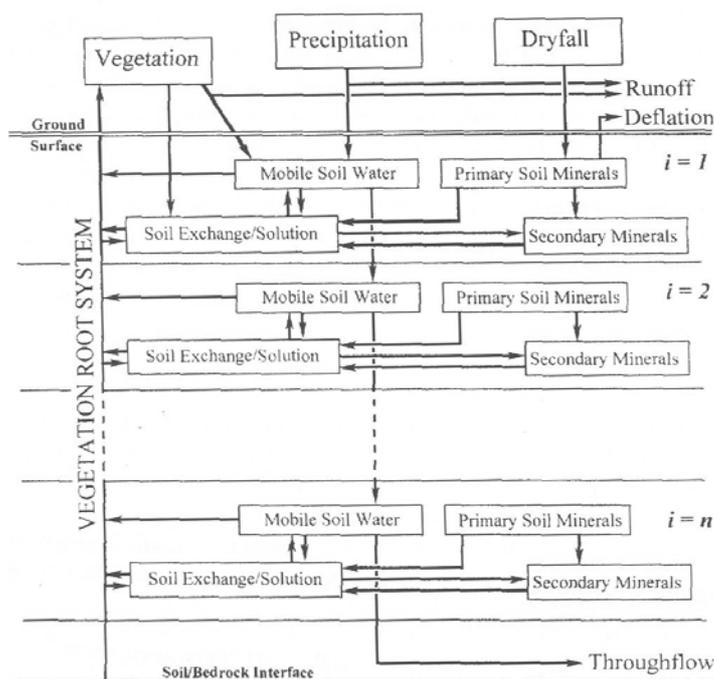
A linha de evolução de Sr no tempo geológico retrata crescimento com o tempo do isótopo  $^{87}\text{Sr}$  radiogênico presente nas rochas, minerais, ou em qualquer outro reservatório geoquímico, considerando seu comportamento em um sistema fechado, onde a composição isotópica de Sr no presente é função da composição isotópica inicial, razão Rb/Sr e a idade da rocha.



**Figura 3.4** – Evolução dos isótopos de Sr ao longo do tempo geológico (Fonte: Faure, 1986).

A composição isotópica de Sr de meteoritos antigos (~0.699) representa a composição isotópica de Sr na terra primordial. O manto superior apresenta razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  baixas e com ampla extensão (~0.703), distintos comparados à crosta terrestre, que produz altas razões Rb/Sr nos magmas através da diferenciação do manto via fusão parcial ou cristalização fracionada, e resulta alta razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nos dias atuais.

Na dinâmica de superfície a vegetação remove Sr disponível nos solos através de trocas complexas na interface mineral - solução. A disponibilidade de Sr nos minerais pode ser reabastecida pela taxa de intemperismo dos minerais portadores de Sr ou pela fonte atmosférica (Figura 3.5).



**Figura 3.5** – Fluxo de Sr no sistema solo (Fonte: Stewart *et al.* 1998)

As trocas complexas representam reservatórios de íons atraídos pelas cargas negativas da matéria orgânica e argilominerais e as soluções representam água e íons atraídos pela ação de capilaridade dos poros nos solos. Estes íons se tornam concentrados quando ocorre à evaporação da água, o que pode levar a precipitação de minerais secundários.

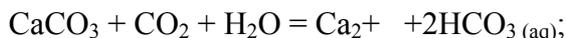
Dois reservatórios geoquímicos de trocas iônicas ocorrem em solos saturados. O primeiro inclui íons em solução e depende da composição mineralógica do solo, o segundo inclui íons adsorvidos aos solos provenientes da solução. Portanto, minerais secundários, como argilominerais e carbonatos pedogênicos, têm composição isotópica que reflete materiais parentais, porém modificados pela diferença da ação intempérica e fontes externas como poeira e precipitação (Stewart *et al.*, 1998).

Stewart *et al.* (*op.cit.*) encontrou concentrações de Sr de 0.2 a 20 ppm em solos e admite que processos biológicos que envolvem metabolismo animal ou vegetal, não apresentam significativo fracionamento dos isótopos de Sr. Segundo os autores, a vegetação terrestre apresenta composição isotópica de Sr resultado dos cátions presentes no solo, com níveis de parte por milhão em raízes e até 0.2% em muitas madeiras.

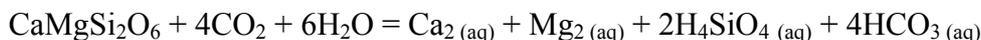
Prohaska *et al.* (2005) estudou composições isotópicas de Sr de solos submetidos à extração com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . As concentrações de Sr do solo superficial foram maiores do que em profundidade, e segundo os autores, foi atribuído a fontes de deposição atmosférica, derivada da pavimentação de estradas ou provenientes de florestas. Os solos digeridos totalmente em ácido apresentaram diferentes razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que estariam relacionadas à variação litológica de suas camadas.

O elemento Sr associa-se a Ca na geoquímica aquosa de baixa temperatura e na estrutura dos minerais. Carbonatos, silicatos e evaporitos submetidos aos agentes intempéricos irão produzir novas fases minerais, fases residuais e íons em solução, e deverão introduzir Sr na solução conforme equações abaixo (Banner, 2004).

### *Dissolução da Aragonita*



### *Dissolução do diopsideo*



### *Conversão de anorthita a caulinita*



O trabalho pioneiro sobre comportamento geoquímico de Rb e Sr no manto de alteração foram realizados por Clauer (1976) que apresentou dados da evolução isotópica de biotita, glauconita, muscovita e feldspato no domínio da alteração. O autor investigou perfis de intemperismo de rochas graníticas e migmatíticas com biotita e feldspato, e notou concentrações de Rb, Sr e razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fortemente dependentes do ambiente circunvizinho e do local de coleta no manto de intemperismo.

Para Clauer (op.cit.) minerais em perfis de intemperismo esforçam-se para equilíbrio químico com o fluido intersticial, e cada equilíbrio, em particular o isotópico, pode unicamente ser alcançado em escalas pequenas.

Mizusaki *et al.* (1998) analisaram amostras da planície de maré da Baixada de Jacarepaguá, do Talude Continental e da Foz do Rio Amazonas, e observou nos sedimentos de ambiente marinho ou em contato com águas de salinidade elevada, maior facilidade de uniformização da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , devido a trocas iônicas se processarem mais rapidamente, corroborando com Clauer (op.cit.) que tais processos são efetivos somente a pequenas distâncias.

Para Clauer (1976) as composições isotópicas de Sr nos argilominerais formados no manto de alteração dependem da natureza da rocha fonte. Sendo assim, argilominerais formados da mesma rocha fonte irão apresentar razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similares, e confirmarão a uniformização isotópica de Sr em argilominerais cogenéticos.

Contudo, as características isotópicas do fluido intersticial são indiretamente avaliadas através de análises de sais solúveis proveniente da remoção por lixiviação parcial do material analisado. Clauer (1976) através da lixiviação com água destilada de materiais saprolíticos encontrou variações nas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na medida em que aprofunda no manto de alteração.

Conforme a Série de Goldich (1938, *in*: Clauer *et al.* 1995) o plagioclásio altera mais rapidamente do que biotita no manto de intemperismo. Assim, as composições isotópicas de Sr nos produtos finais da alteração intempérica serão produtos destes dois minerais.

Dasch (1969) observou composições radiogênicas com o avanço do grau de intemperismo, o que explica pela alteração de minerais residuais. As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da lixiviação apresentaram composições isotópicas menos radiogênica do que análise do material parental.

Brass (1975) examinou isótopos de Sr em perfis de intemperismo sob arcóseos e observaram diferenças no alinhamento isocrônico das amostras de solos, com baixos mergulhos em comparação com rochas inalteradas. Segundo o autor, o mergulho próximo a zero indica total perda de  $^{87}\text{Sr}$  radiogênico nos tempos recentes, sugerindo equilíbrio isotópico do Sr do meio ambiente circunvizinho. Brass (*op cit.*), meramente por especulação, supõe que razões de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial, definida pela linha isocrônica, corresponderia à razão do fluido intersticial.

Steinmann *et al.* (1997) utilizaram diagrama de mistura de Sr através das razões Rb/Sr e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  onde observaram composições isotópicas de Sr em argilominerais influenciadas por duas diferentes fontes, a saber: (i) proveniente do Sr incorporado na cristalização do argilomineral; e, (ii) proveniente da química das águas subterrâneas e circulação das águas superficiais, com baixos conteúdos de Sr e altas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,78).

Entretanto, estrôncio é um elemento não volátil e permanece nos oceanos durante o processo de evaporação. Assim, águas das chuvas apresentam baixas concentrações de Sr, em torno de parte por bilhão (Figura 3.6). Além do que, as concentrações diminuem da costa em direção ao interior, assim como diminui o efeito dos *sprays* oceânicos e aumentam ciclos de chuva (Banner, 2004).

**Figura 3.6** – Concentração de alguns elementos nas águas naturais, crosta continental e rochas sedimentares em parte por milhão (Fonte: Banner, 2004)

Element	Rain	River water	Ground-water	Seawater	Upper crust	Shales	Carbonate rocks	Oceanic residence time (years)
Cl	0.1–0.6	8	$1-10^5$	19,350	150	200	150	$630 \times 10^6$
Na	0.02–0.6	6.1	$1-10^5$	10,760	25,700	13,000	6000	$200 \times 10^6$
K	0.05–0.09	2	$1-10^3$	399	28,000	27,000	3000	$13 \times 10^6$
Rb	0.0002	0.0031	0.002	0.12	110	140	4	$0.79 \times 10^6$
Ca	0.05–0.1	26	$10-10^5$	411	29,450	22,000	380,000	$1.3 \times 10^6$
Sr	0.0001–0.0002	0.11	0.1–2000	8	316	250	500	$5 \times 10^6$
Ce	–	$6 \times 10^{-5}$	–	$3.5 \times 10^{-6}$	64	80	12	50
Nd	–	$1.7 \times 10^{-4}$	$10^{-6}-10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-6}$	26	25	10	400
Sm	–	$4.1 \times 10^{-5}$	$10^{-7}-10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-6}$	4.5	7.2	2	400
U	$<1 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$	$10^{-6}-1$	$3.1 \times 10^{-3}$	2.5	3.2	1	$1 \times 10^6$
Th	$<2 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-4}$	$10^{-7}-10^{-5}$	$6 \times 10^{-8}$	10.3	12	0.01	3
Pb	0.0006–0.006	0.003	$3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-6}$	17	22	5	50
Os	–	$5-25 \times 10^{-9}$	–	$1.1 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-4}$	–	–	$10^3-10^5$

Dupri *et al.* (1994) estudaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  associadas aos maiores cátions (Ca, Na, Mg e K) e concentrações de Sr dissolvidas em amostras sequenciais de um evento de chuva. As chuvas apresentaram variação de abundância dos elementos químicos, com decréscimo não contínuo entre início e fim do evento de chuva. As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  apresentaram grandes variações durante o evento de chuva (0.71326 – 0.71035), com razões mais altas no início do evento e, mais baixas no fim. Para os autores a ocorrência das variações isotópicas na chuva se deve por causa da mistura de pelo menos duas fontes com diferentes assinaturas isotópicas.

A partir de análises isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em pedaços de madeiras inseridos no solo, Graustein & Armstrong (1982) concluíram que o Sr é derivado predominantemente da atmosfera pela deposição na folhagem das árvores, e também pela dissolução parcial de minerais parentais presentes no solo. Portanto, nas florestas o Sr é derivado de duas principais fontes: (i) intemperismo com alteração química e dissolução parcial de materiais parentais no solo; e, (ii) poeiras de áreas remotas transportadas pela atmosfera. Concluiu os autores que o Sr presente na vegetação é então derivado principalmente de poeiras eólicas do que dos constituintes das rochas. A similaridade das composições isotópicas do Sr na seiva, madeira, solo superficial e solução de solo corroboram que o ciclo de nutrientes botânicos rapidamente homogeneiza o Sr adicionado do intemperismo das rochas e aerossóis da atmosfera.

De modo geral, as reações químicas na interface solução-mineral são o modo pelo qual Sr é adicionado ao ciclo hidrológico (Krauskopf *et al.*, 1995).

Em comparação com as variações de íons maiores como Na, Ca e Mg nas águas superficiais, as composições dos isótopos de Sr refletem, em primeira ordem, ser controlada pelas características geológicas da área, isto é, tipo de rocha e idade (Banner, 2004). A suscetibilidade mineral das rochas ao intemperismo e os diferentes tipos de rochas deverão

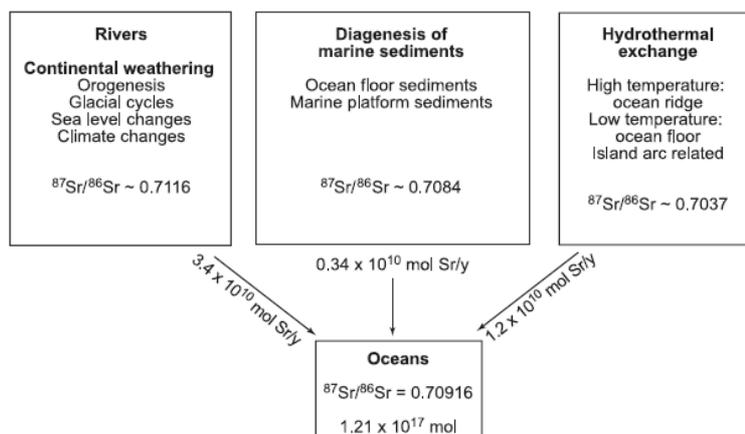
mudar as composições isotópicas dos rios continuamente a jusante. Isto se deve a mistura de águas provenientes de diferentes tributários, águas subterrâneas e/ou escoamento superficial.

Segundo Banner (*op cit.*) a maioria dos rios que drenam a porção sul da América do Norte tem razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,710; consistente com a combinação de crosta proterozóica e paleozóica como fonte sedimentar de Sr. Da mesma maneira, os isótopos de Sr nos rios canadenses apresentaram composições isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fixas de  $\sim 0,711$ , provavelmente relacionado a influencia de crostas velhas de escudos pré-cambrianos.

Os rios que drenam crosta arqueana e proterozóica, como nas regiões da Austrália Ocidental, apresentaram altas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Diferentemente, baixas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,704 – 0,708) foram encontradas em rios que drenam terrenos de arcos vulcânicos, como no Japão e nas Filipinas, consistente com a idade jovem e fontes derivadas do manto (Banner, *op.cit.*).

Neste sentido, isótopos de Sr indicam assinatura diagnóstica da fonte de constituintes dissolvidos e em suspensão nas águas superficiais, o que não seriam perceptíveis durante estudos dos elementos traços e maiores.

O moderno ciclo geoquímico de Sr mostrado em termos de fluxos (em unidade de mols de Sr por ano) e composição isotópica do *input* para o oceano está representado na Figura 3.7. As mudanças nas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  por intermédio do tempo são usadas para inferir mudanças nos processos de superfície que controlam estes fluxos. No entanto, Davis *et al.* (2003) salienta a necessidade de maiores conhecimentos dos fluxos de baixa temperatura, mecanismos de trocas geoquímicas, e evolução estrutural, temporal e espacial destes sistemas.



**Figura 3.7** - O moderno ciclo geoquímico de Sr mostrado em termos de fluxos (em unidade de mols de Sr por ano) e composição isotópica do *input* para o oceano (Banner, 2004).

Em síntese, águas superficiais refletem o conteúdo de Sr dos minerais solúveis que compõem as rochas parentais. Em geral, rochas antigas compostas de minerais silicáticos resultam em soluções com baixas concentrações de Sr e altas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  comparadas 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).

As variações dos isótopos de Sr nas águas subterrâneas são similares das águas superficiais. As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas subterrâneas refletem a composição isotópica do tipo de rocha do aquífero. As alterações nas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das águas subterrâneas se devem em consequência da temperatura, pressão, força iônica, tempo de trânsito e superfície mineral (Banner, 2004).

As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas subterrâneas irão variar em função das seguintes características: (i) mineralogia, idade da rocha e fonte crustal vs mantélica das rochas percoladas; (ii) proveniência e maturidade; (iii) idade e extensão de alteração de carbonatos marinhos, evaporitos, e fosforitos; e, (iv) composição do solo. Os valores dos isótopos de Sr podem ser influenciados pelo controle climático ou quantidade de recarga e rotas de fluxo das águas subterrâneas (Banner et al., 1996).

As diferentes concentrações de Rb nos minerais do aquífero levam a uma diferença na relativa proporção do  $^{87}\text{Sr}$  radiogênico e, conseqüentemente, nos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Assim, quando um mineral portador de Sr reagir ao longo das rotas de fluxo das águas subterrâneas,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos minerais será dissolvido na água. Em teoria, águas subterrâneas apresentam várias rotas de fluxo e, neste sentido, poderão resultar em diferentes razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Bullen et al., 1996).

Bullen et al. (*op.cit.*) contrasta duas rotas de fluxo: (i) proveniente da infiltração da água da chuva com importante contribuição atmosférica (aerossóis) e da zona não saturada do solo; e (ii) fluxo das águas subterrâneas. Nestas rotas de fluxo a assinatura isotópica varia e depende do tempo de residência, mobilidade das águas subterrâneas, direção do fluxo, composição inicial da água e diferença na distribuição e reatividade dos minerais.

Para identificar fontes de solutos ao longo de rotas de fluxo das águas subterrâneas seria necessário compreender diferenças na reatividade mineral ao intemperismo. As rochas graníticas e metamórficas têm razões Rb/Sr e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de minerais distintos entre si, e tipicamente crescente na ordem: plagioclásio, diopsídio/hornblenda, feldspato potássico e micas (Faure, 1996).

Em ambientes sedimentares as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dependem de fatores como diversidade litológica e idade das fontes dos sedimentos. Em depósitos sedimentares derivados de múltiplas litologias, as distinções entre os minerais podem obscurecer a análise dos isótopos de Sr, mas sempre uma média irá persistir.

Bullen et al. (1996) desenvolveu um experimento para testar se composições isotópicas de Sr dissolvidas na água subterrânea resultam da diferença de mobilidade da água subterrânea. Em outras palavras, é possível o tempo de residência atuar na modificação das composições isotópicas das águas subterrâneas de um determinado aquífero?

Os resultados experimentais sugerem que as composições isotópicas se devem ao modo como Sr é perdido dos vários minerais que compreendem os aquíferos sedimentares. A composição isotópica parece ser controlada por dois grupos de minerais, aqueles com baixos  $\delta^{87}\text{Sr}$  (predominante plagioclásio/hornblenda) e dominam quando as águas movem por intermédio da matriz (condições saturadas), e aquelas com altos  $\delta^{87}\text{Sr}$  (predominantemente feldspatos potássicos e/ou biotita) que dominam quando as águas estão estagnadas dentro da matriz (condição insaturada).

Para facilidade de comparação, as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras podem ser normalizadas com composição padrão. Uma das primeiras normalizações usadas foi a notação  $e_{\text{Sr}}$  (DePaolo & Wasserburg, 1976), onde  $e_{\text{Sr}} = 10^4 * [(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{amostra})} / ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{CHUR})}) - 1]$ , e CHUR corresponde a composição de meteoritos condríticos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{CHUR})} = 0.7045$ ), frequentemente utilizada em discussões da evolução do manto terrestre. Outra forma comumente utilizada é a notação  $\delta^{87}\text{Sr} = 10^4 * [(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{amostra})} / ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{água do mar})}) - 1]$ .

Os estudos de Bullen et al. (1996) concluíram que vasta extensão dos valores de  $\delta^{87}\text{Sr}$  das águas subterrâneas é atribuído ao intemperismo e, portanto, uma resposta da alteração mineralógica das rochas. Ambientes com baixa força iônica e caráter redutor promove a prematura dissolução de plagioclásio e uma herança de Sr não radiogênica ao longo das rotas de fluxo. Em outra mão, a estagnação da água por infiltração na zona não saturada, e o caráter de oxidação da atividade biológica neste ambiente, promove a

lixiviação de Sr predominante dos minerais como feldspato potássico e/ou biotita, com uma herança de Sr radiogênico ao longo das rotas de fluxo superiores.

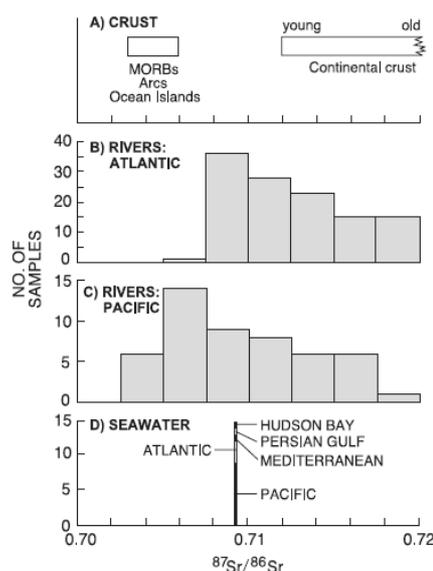
Frost & Toner (2004) estudou rochas de diversos aquíferos e notou distintas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  com pequenas sobreposições, e composições similares das águas subterrâneas das respectivas formações rochosas. A exceção foram arenitos com razões mais radiogênicas em comparação com as águas subterrâneas, o que segundo os autores seria reflexo de que as águas subterrâneas não interagem com o Sr em todos os componentes minerais da rocha, o que é corroborado pelos estudos em amostras de rochas dissolvidas sequencialmente. As soluções com  $\text{MgCl}_2$  apresentaram valores mais próximos aos da água subterrânea (0,71022), do que soluções com  $\text{NaOAc}$  (0,70997) onde as razões, também indistinguíveis das águas subterrâneas, porém com concentrações de Sr mais elevadas, o que é atribuído à remoção por lixiviação de cimentos carbonáticos durante a extração sequencial.

Os oceanos, receptáculos das águas superficiais e águas subterrâneas, apresentam composição isotópica de Sr em função do relativo fluxo dos agentes no ciclo hidrológico, como também fluxos provenientes das alterações hidrotermais de basaltos oceânicos e sedimentos carbonáticos (Banner, 2004).

O fluxo é a quantia de material (número de átomos, volume de água, etc.) transportado para dentro ou fora do reservatório por unidade de tempo. A caracterização da quantia de Sr e suas composições isotópicas nos vários fluxos de Sr para os oceanos podem ser usadas para estimar a quantia de Sr nos oceanos e uma percepção da relativa importância dos diferentes componentes do ciclo geoquímico.

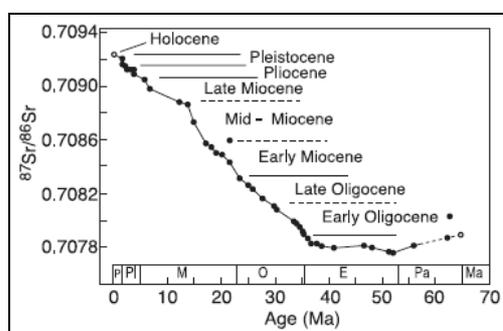
No entanto, as concentrações e composições médias de Sr nos rios são extrapoladas por análises de apenas 54% dos rios globais, além de não levar em conta correlações de eventos de chuva, descarga, diluição e fontes controladoras da concentração e composição de Sr (Davis *et al.* 2003).

Os oceanos, mesmo com grandes extensões, possuem razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  provenientes dos vários fluxos, com alto grau de homogeneidade em sua composição, conforme observado na Figura 3.8.



**Figura 3.8** - Comparação da variabilidade isotópica de Sr. (A) continental e crosta oceânica (MORB – basalto da cadeia meso-oceânica; Arcs – basaltos de arcos de ilhas); (B, C) rios que drenam em direção ao Atlântico e Oceano Pacífico; (D) oceanos e mares modernos, baseados em análises de conchas marinhas holocênicas (Fonte: Banner, 2004).

DePaolo & Ingram (1985) analisou carbonatos dos oceanos Atlântico e Pacífico, e fósseis de moluscos e foraminíferos em estratos oligocenos e holocenos da Costa do Golfo-USA, e desenvolveram um segmento de curva das variações das composições isotópicas de Sr nas águas oceânicas para o Cenozóico, conforme observado na Figura 3.9.

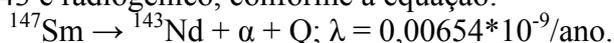


**Figura 3.9** – Composições isotópicas de Sr nas águas oceânicas para o Cenozóico (Fonte: Banner, 2004).

Capo & DePaolo (1990) determinaram as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em sedimentos pelágicos carbonáticos com micro-fósseis e materiais terrígenos obtidos do perfil DSDP Site 590 (Oceano da Tasmânia), para um passado de 2.5 milhões de anos de idade. Neste perfil, é possível concluir que as composições de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nos oceanos muda lentamente no tempo geológico e que, segundo os autores, em resposta das relativas taxas de intemperismo da superfície continental e hidrotermalismo do fundo oceânico.

### 3.3 Geoquímica isotópica de Nd

Samário (Sm, Z =62) e neodímio (Nd, Z=60) são elementos terras-raras (ETR) que ocorrem em muitos minerais formadores de rochas silicáticas, fosfatos e carbonatos. O elemento Sm apresenta isótopos com massa: 144, 147, 148, 149, 150, 152 e 154; onde 147 é radioativo, enquanto Nd apresenta isótopos com massa: 142, 143, 144, 145, 146, 148 e 150; onde 143 é radiogênico, conforme a equação:



Embora o isótopo  $^{147}\text{Sm}$  tenha a meia vida longa ( $T_{1/2} = 1,06 \cdot 10^{11}$  anos), o seu decaimento radioativo é importante na datação de materiais geológicos de idade antiga, como por exemplo, rochas terrestres, meteoritos e rochas lunares.

Os ETR ocorrem em altas concentrações em muitos minerais de importância econômica, como bastnaesita ( $\text{CeFCO}_3$ ), monazita ( $\text{CePO}_4$ ), e cerita [ $(\text{Ca}, \text{Mg})_2(\text{Ce})_8(\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]. Em adição, ocorrem como elementos traços em minerais formadores de rochas, substituindo íons maiores na estrutura cristalina dos minerais ou mesmo em inclusões em certos minerais acessórios. Os minerais exercem um considerável grau de seletividade em admitir ETR em sua estrutura cristalina. Feldspato, biotita e apatita tendem a concentrar os elementos terras raras leves, enquanto, piroxênio, anfíbios e granada concentram os pesados.

As médias das concentrações de Sm e Nd em rochas terrestres se encontram listadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Média das concentrações de Sm e Nd em rochas terrestres e extraterrestres (Fonte: Faure, 2005)

<b>Tipo de rocha</b>	<b>Sm, ppm</b>	<b>Nd, ppm</b>	<b>Sm/Nd</b>
<b>Rochas vulcânicas</b>			
Komatiitos	1,14	3,59	0,318
Toleitos	1,96	6,67	0,294
MORB	3,3	10,3	0,320
Toleitos continentais	5,32	24,2	0,220
Basaltos calci-alcalinos	6,07	32,6	0,186
Alcali-basalto	8,07	41,5	0,194
Traquito	14,1	73,2	0,193
Fonolito	15,1	81,4	0,186
Andesito	3,9	20,6	0,189
Dacito	5,05	24,9	0,203
Riolito	4,65	21,6	0,215
<b>Rochas plutônicas</b>			
Ultramáficas	0,582	2,28	0,255
Gabros	1,78	7,53	0,236
Rochas intermediárias	5,65	26,2	0,216
Granitos	8,22	43,5	0,189
Granulitos	4,96	31,8	0,156
Syenitos	9,5	86	0,110
Kimberlitos	8,08	66,1	0,122
Carbonatitos	38,7	178,8	0,216
<b>Rochas sedimentares</b>			
Argilito	10,4	49,8	0,209
Grauvacas	5,03	25,5	0,197
Arenitos	8,93	39,4	0,227
Mármore	2,03	8,75	0,232
Fosfatos	341	1228	0,278
Água Marinha	0,000000545	0,00000258	0,211

As concentrações de Sm e Nd apresentam altos valores em alguns minerais fosfáticos acessórios (por exemplo, apatita e monazita) e carbonatitos, entretanto, mais enriquecidos em Nd do que Sm. Muitos outros minerais (por exemplo, feldspato, biotita, anfibólio e clinopiroxênio) têm alto Sm e Nd, porém com razões Sm/Nd < 0,32 (MORB).

Mesmo com raios iônicos pouco diferentes entre Sm (1,08A) em relação à Nd (1,04A), Nd é concentrado na fase líquida durante fusão parcial de minerais silicáticos, enquanto Sm permanece no resíduo. A preferencial partição de Nd na fase líquida tem causado um enriquecimento nas rochas crustais continental em relação ao Sm, que é enriquecido no manto litosférico, inclusive, em isótopos radiogênicos ( $^{143}\text{Nd}$ ).

A razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  da água do mar varia significativamente e são controladas pelo *input* proveniente dos continentes e, em menor extensão, pela interação rocha/água nas rochas vulcânicas de bacias oceânicas. As razões de diferentes oceanos variam de 0,51190 a 0,51260 e são muitos menores do que MORBs com variação de 0,51280 a 0,51340.

### 3.4 Mistura de dois componentes

Os processos geológicos resultam na mistura de materiais de diferentes composições químicas e isotópicas, como por exemplo, Sr e Nd. Exemplos de processos de mistura são rios efluentes de uma bacia hidrográfica, ou descarga de rios em um lago ou oceano, ou mesmo, mistura de dois tipos de sedimentos em uma bacia deposicional, assim como contaminação de magmas derivados do manto na interação com rochas crustais. Em cada caso a composição química e isotópica dos produtos de uma mistura podem ser relacionadas por simples modelos de mistura (Faure, 1986).

Entretanto, Faure (op.cit.) salienta que composições químicas e isotópicas dos componentes de uma mistura de materiais geológicos devem ser conservativas, ou seja, são excluídos ou assumidos como insignificantes perdas ou ganhos por reações químicas, como formação de precipitados insolúveis provenientes da solução, sorção de íons na superfície do mineral, dissolução do mineral e remoção de íons e cristalização de minerais secundários.

As equações envolvidas na *Teoria de Mistura* são:

$$XM = XA * fA + XB * [1 - fA] \quad \text{Equação (1),}$$

sendo XM = concentração do elemento conservativo X da mistura; XA = concentração do elemento conservativo no *end-member A*; fA = fração de A na mistura A+B; e XB = concentração do elemento conservativo no *end-member B*.

$$[R]M = [R]A * fA * [XA/XM] + [R]B * [1 - fA] * [XB/XM] \quad \text{Equação (2),}$$

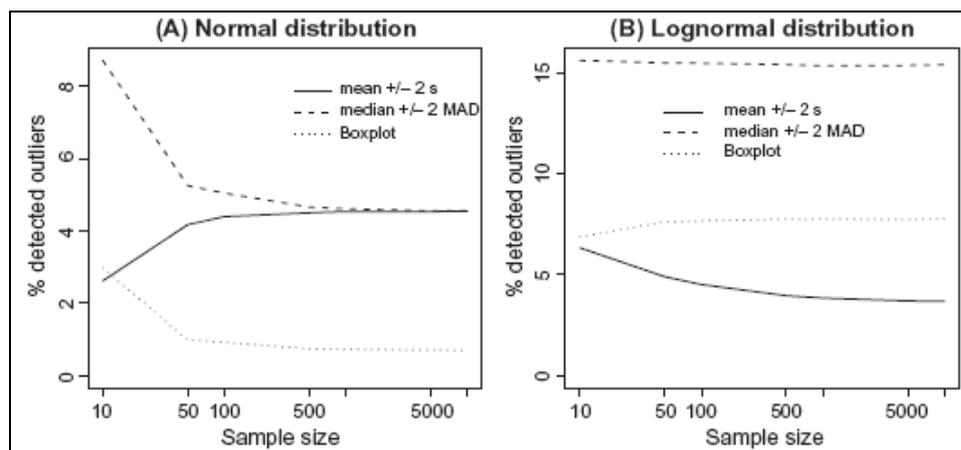
Sendo [R]M = razão isotópica dos elementos conservativos da mistura; [R]A = razão isotópica do elemento conservativo do *end-member A*; fA = fração de A na mistura A+B; [R]B = razão isotópica do elemento conservativo do *end-member B*; XA e XB = concentração do elementos conservativo nos *end-members A e B*, respectivamente; e XM = concentração do elementos conservativo na mistura.

### 3.5 Composição *background*

Em exploração geoquímica utiliza-se - média  $\pm$  2\*desvio padrão - para diferir *background* de valores anômalos. Entretanto, este cálculo é influenciado pelos valores extremos que podem derivar da distribuição natural dos dados, ou de uma distribuição secundária, como contaminação ou mineralização (Reimann *et.al.*, 2005).

Além do mais, os métodos estatísticos prevêm que as amostras pertençam a uma mesma distribuição normal. No entanto, diferentes processos influenciam, como por exemplo, material parental, topografia, vegetação, clima, presença de óxidos e hidróxidos de Fe/Mn, conteúdo de matéria orgânica, distribuição granulométrica, pH, mineralogia, presença de mineralização ou contaminação. Além de muitos dados das ciências naturais serem imprecisos porque contem incertezas inevitáveis introduzidas durante a amostragem, preparação e análises (Reimann *op.cit.*).

Neste estudo foi adotada técnica de dividir os valores obtidos em quatro partes iguais. Os quartis superiores e inferiores correspondem cada um a 25% da população e a mediana com aproximadamente 50% dos dados. Reimann *et.al.* (2005) calcularam a porcentagem média de *outliers* detectados pelas regras:  $\text{m\acute{e}dia} \pm 2 * \text{desvpad}$ ,  $\text{mediana} + 2 * (Q3 - Q1)$  e *boxplots* para diferentes tamanhos de amostras ( $n = 10$  a 10000) de distribui\c{c}oes normal e log-normal. Neste caso, os resultados sintetizados na Figura 3.10 indicaram a regra  $\text{mediana} + 2 * (Q3 - Q1)$  a mais indicada para  $n < 50$  amostras.



**Figura 3.10** – Porcentagem de outliers detectados para tr\^es diferentes crit\^erios em rela\c{c}o com o n\^umero de amostras (Fonte: Reimann *et.al.*, 2005).

Assim, a estrutura da distribui\c{c}o dos dados e o n\^umero real de *outliers* existentes na popula\c{c}o de amostras de sedimentos e rochas regionais foram crit\^erios utilizados para definir sedimentos e rocha com composi\c{c}oes an\^omalas.

### 3.6 Contexto geol\^ogico regional

#### 3.6.1 ROCHAS PR\^E-CAMBRIANAS

As rochas do setor costeiro na \c{a}rea de estudo est\c{a}o inserida no dom\^inio tect\^onico representado pelo Terreno Serra do Mar, constitu\^ido de rochas ortoderivadas e dep\^ositos supracrustais de idade neoproteroz\^oica pertencente ao *Complexo Costeiro* (Perrota *et.al.*, 2005).

O *Complexo Costeiro* \c{e} constitu\^ido de rochas do neoproteroz\^oico subdivididas em quatro unidades, a saber: (i) unidade quartz\^itica (quartzito bandadado, calcissilic\c{a}ticas, granada-sillimanita-biotita-quartzo xisto ou gnaiss, biotita gnaiss tonalito granodior\^itico); (ii) unidade ortogn\c{a}issicas (ortognaiss migmatito calcio-alcalino, hornblenda-biotita granit\^oide gn\c{a}issico porfir\^oide e augen gnaiss); (iii) unidade de gnaisses peraluminosos (гнаiss kinzig\^itico com nucleos antigos como restitos biot\^itico, rochas calcissilic\c{a}ticas e anf\^olito, datado pelo m\^etodo U-Pb SHRIMP em 593-571 Ma (Dias Neto, 2001); (iii) unidade granito gn\c{a}issica migmat\^iticas (hornblenda biotita gnaissgranit\^oide porfir\^oide e augen gnaiss, dato pelo m\^etodo U-Pb em 647-578 Ma (Passarelli *et.al.* 2003); e, (iv) unidade dos gnaisses bandados (гнаiss migmat\^itico de composi\c{c}o monzogran\^itica, com bandas quartzo-feldsp\c{a}ticas e m\c{a}ficas, datadas pelo m\^etodo U-Pb em 612 Ma (Passarelli *et.al.* 2003).

Na Serra do Morr\c{a}o, Coutinho (1971) descreveu granito r\^oseo, equigranular, com minerais de microclinio, oligocl\c{a}sio, quartzo, biotita, em contatos irregulares, discordantes e intrusivos, nos gnaisses cinzentos do *Complexo Costeiro*, localizados na pedreira abandonada da COSIPA. Esta unidade est\c{a} relacionada ao magmatismo do or\^og\^eno Ara\c{c}ua\^i-Rio Doce,

porém sem datação radiométrica, foi mapeado como granito peraluminoso, tipo S (Perrota *et.al.*, 2005).

Sadowski (op.cit.) descreveu petrograficamente o granito da Serra do Morrão, constituído essencialmente por quartzo, plagioclásio e microclínio, e secundariamente, biotita, muscovita e anfibólio, sendo zircão, apatita, opacos, carbonatos e allanita acessórios comuns.

O *Complexo Costeiro* está em contato com rochas metassedimentares do *Complexo Embu* através da zona de falhamento de Cubatão, orientada NE-SW, nos vales dos rios Mogi e Cubatão. Esta zona constitui limite sul de uma faixa de rochas ectiníticas, principalmente calciossilicáticas da encosta da Serra de Cubatão, e metassedimentos que se encontram no vale desses rios, através de um complexo sistema de falhas com características ora de empurrão, ora de transcorrência, como também normal (Sadowski, 1974). A unidade basal está representada por ortognaisses (biotita gnaiss homogêneo, granodiorítico e tonalítico), sobreposto por discordância a unidade de xistos, localmente migmatíticos (muscovita-biotita-quartzo xisto com cianita, estauroлита, granada, sillimanita e quartzo xisto com muscovita, biotita, granada e plagioclásio alternados ritmicamente, intercalações de rocha calciossilicáticas, anfibólito e metaultramáfica, datada pelo método U-Pb SHRIMP em 811 Ma (Cordani *et.al.* 2002) e de 749 Ma pelo método U-Th-Pb (Vlach, 2001).

Almeida (1953) descreveu uma seção geológica feita ao longo da Rodovia Anchieta, que liga São Paulo a Santos, e reconheceu espesso pacote de gnaiss rico em biotita nas partes altas da escarpa, e no sopé da escarpa são descritos micaxistos e filitos, intercalando-se a quartzitos e mármore.

Almeida (1953) atribuiu o relevo da Serra de Cubatão como resultado de um intenso e longo processo de erosão, substanciado na relativa antiguidade destes relevos e no clima tropical úmido, cuja pluviosidade anual aproxima-se localmente de 6000 mm.

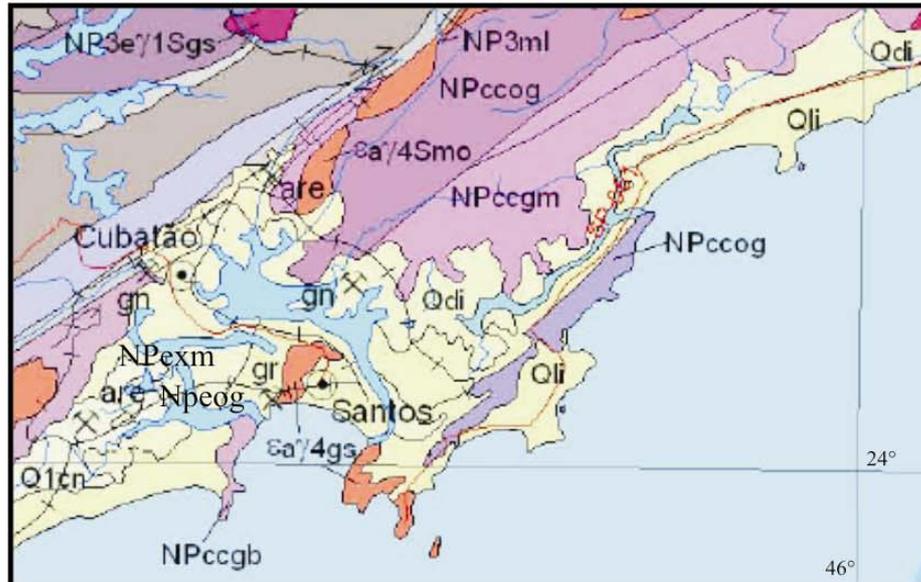
As rochas básicas ocorrem como diques e sills de diabásio de idades mesozóicas, dispersos em todo leste paulista, principalmente na região costeira (Almeida, 1969). As ocorrências de rochas básicas na área de estudo se encontram nas serras da Mãe Maria, Quilombo, Jurubatuba e Ilha de Santo Amaro e Santos, constituídos essencialmente por augita, laboradorita, e apatita e opacos como acessórios principais (Sadowski, 1974).

No contexto de poluentes antrópicos o fosfogesso está associado ao beneficiamento de minério carbonatito. O minério carbonatítico analisado nesta pesquisa pertence ao *Complexo plutônicos alcalinos* de jacupiranga, datado pelo método K-Ar em 130 Ma (Amaral, 1976).

### 3.6.2 SEDIMENTOS CLÁSTICOS TERRÍGENOS

Ponçano (1985) efetuou a subdivisão dos terrenos da Baixada Santista em três grandes grupos no que diz respeito à natureza de seus depósitos detríticos:

- (i) Depósitos de mangue: correspondem a sedimentos argilosos e siltosos, com abundantes restos orgânicos e, localmente capeados por lençóis descontínuos e rasos de areias marinhas;
- (ii) Aluviões e coluviões: aluviões atuais e sub-atuais (terraços), arenosos em superfície, e em algumas seções ao longo dos rios Cubatão e Mogi lentes de argila e cascalho, imaturos, passando por vezes a depósitos coluvionares finos; e,
- (iii) Depósitos marinhos antigos: correspondem a antigas praias e sedimentos de mar raso da Formação Cananéia e terraços marinhos pós-glaciais, arenosos, maduros, com concentrações de conchas.



Q2a **Depósitos aluvionares (Q2a):** areia, areia quartzosa, cascalheira, silte, argila e, localmente, turfa  
Q1cn **Formação Cananéia (Q1cn):** sedimento arenoso fino; na base ocorrem níveis de minerais pesados e intercalações argilosas, estratificações ondulada e cruzada de baixo angulo, intensa bioturbação e estrutura de sobrecarga

Qce Qli Qdi **Depósitos colúvio-aluvionares (Qce):** areia, silte e argila;  
**Depósitos litorâneos indiferenciados (Qli):** areia, silte e argila  
**Coberturas detriticas indiferenciadas (Qdi):** areia, silte, argila e cascalho inconsolidado

#### Magmatismo relacionado ao orógeno Araucaí-Rio Doce

ea/4S eaY4S - Granitos peraluminosos, tipo S (Morrão)

#### Magmatismo Domínio Embu

NP3eY1Sgs NP3eY1Sgs - Granitóides foliados peraluminosos, tipo S (Rio Grande da Serra)

NP3ml NP3ml - **Rochas miloníticas:** granitóide e, localmente, rocha metassedimentar milonítica, protomilonítica e ultramilonítica; biotita gnaiss milonítico; biotita granito porfiroblástico (596-571 Ma U-Pb (35-36))

#### Complexo Costeiro

NPccq NPccq - **Unidade quartzítica:** quartzito bandado, rocha calcissilicática; granada-sillimanita-biotita quartzo xisto ou gnaiss; biotita gnaiss tonalito granodiorítico.  
NPccog NPccog - **Unidade ortognáissica:** ortognaiss migmatito calcio-alcalino; hornblenda biotita granitóide gnáissico porfiróide e augen gnaiss.  
NPccgp NPccgp - **Unidade dos gnaiss peraluminosos:** gnaiss kinzigítico com núcleos antigos como restitos biotíticos, rocha calcissilicática e anfíbolito (593-571 Ma U-Pb SHRIMP (12))  
NPccgm NPccgm - **Unidade granito gnáissica migmatítica:** hornblenda-biotita gnaiss porfiróide e augen gnaiss (647-578 Ma U-Pb (33))  
NPccgb NPccgb - **Unidade dos gnaiss bandados:** gnaiss migmatito de composição monzogranítica, com bandas quartzo-feldspáticas e máficas (612 Ma U-Pb (33))

#### Complexo Embu

NPexm NPexm - **Unidade de xistos, localmente migmatitos:** muscovita-biotita-quartzo xisto com cianita, estauroлита, granada, sillimanita e quartzo xisto com muscovita, biotita, granada e plagioclásio alternados ritmicamente, intercalações de rocha calcissilicática, anfíbolito e metaultramáfica (811 Ma U-Pb SHRIMP (11) e 749 Ma U-Th-Pb (34))  
NPeog NPeog - **Unidade ortognáissica:** biotita gnaiss homogêneo, granodiorítico e tonalítico

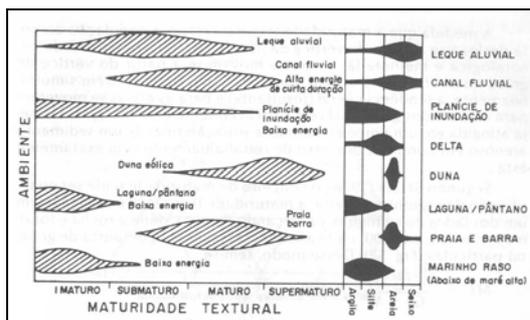
**Figura 3.11** – Geologia da baixada santista em escala 1:750.000, modificado de CPRM, 2006.

Conchas de moluscos provenientes de um terraço constituído de sedimentos arenosos e argilosos, típico de sistema lagunar na Ilha de Santo Amaro, apresentou idade holocênica de 4.120+-145 anos A.P. (Martim & Suguio, 1989).

O máximo da transgressão Cananéia, no qual o nível marinho atingiu o pé da Serra do Mar, e o início da regressão, o nível do mar atingiu cerca de -110 m em relação ao presente nível, e depósitos sedimentares antigos e embasamento cristalino foram parcialmente erodidos. A transgressão de Santos, o oceano entrou pelas zonas deprimidas e estabeleceu sistemas lagunares, constituídos de sedimentos argilosos com fragmentos de conchas e plantas. Ao mesmo tempo, depósitos marinhos pleistocênicos foram erodidos, provindo material para a deposição das transgressivas areias holocênicas é um modelo de evolução para a planície de Santos proposto por Martim & Suguio (1989).

A planície sedimentar santista consiste de areias argilosas, lagunas fluviais e depósitos sedimentares atuais, onde os canais fluviais são anastomosados e favorecem a deposição de sedimentos em ambiente de pântanos e lagunas, com influência da mistura de dois fluxos: (i) oscilação das marés; e (ii) escoamento fluvial. Nesta interface, ocorrem sedimentos de manguezais nas zonas protegidas por baías e lagunas, com influência da maré e constituídos de materiais argilo-siltoso rico em matéria orgânica (Martin, 1988).

Suguio *et al.* (1990) ilustra na Figura 3.12 ambientes sedimentares relacionados a maturidade textural e granulometria.



**Figura 3.12** - Transporte da carga detrítica em função da granulação do material e velocidade do fluxo (Fonte: Suguio *et al.*, 1990).

Poucos estudos enfatizaram os sedimentos da planície de Santos. A exceção se deve ao mapa geológico da planície costeira de Santos realizado por Martim & Suguio (1989), conforme apresentado na Figura 3.13.

Os sedimentos analisados nesta pesquisa são sedimentos holocênicos de origem fluvial ou lagunar, e depósitos continentais indiferenciados.

O clima na região é altamente influenciado pelo relevo, o que favorece a existência de micro-climas naturais em uma área relativamente pequena. Os ventos predominantes são de SW durante o dia, com forte interferência da brisa marítima, e de NE durante a noite, associado aos ventos frios da drenagem da Serra do Mar. Nos meses de setembro a dezembro há forte influência dos fluxos de W-SW (Nimer, 1989).

Em consequência da influência de massas de ar marítimas e equatoriais, da brisa marítima e do efeito da retenção orográfica, a média anual de umidade relativa do ar fica entre 70 e 90%. Gutberlet (1996) apresenta índice pluviométrico médio anual para o período de 1953 a 1983 de 2600 mm para a região costeira da baixada santista. Dados históricos de estações pluviométricas, listadas na Tabela 3.3, apresentam precipitação média anual de 2.900 mm.

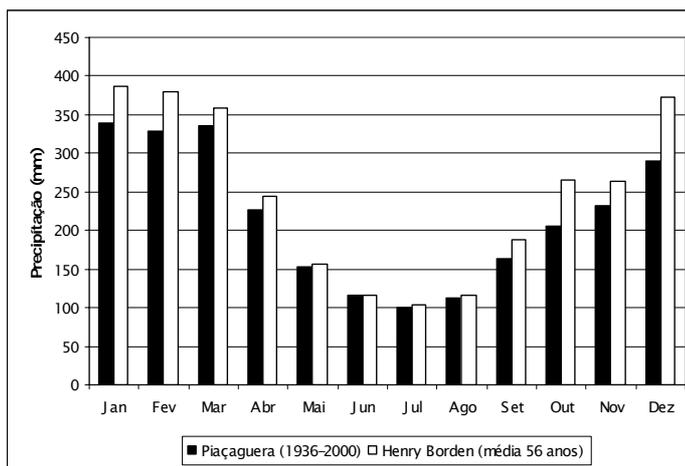
Estação	Ano	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Total
Piaçaguera <sup>(1)</sup>	1936-2000	339,5	329,1	336,4	227,6	153,2	116,0	101,0	111,6	162,9	205,5	231,9	290,4	2605,2
Cubatão (Henry Borden) <sup>(2)</sup>	média de 56 anos	385,9	380,1	359,0	244,5	156,6	116,6	103,7	116,5	187,6	266,0	264,1	373,3	2953,9

(1): Fonte DAEE; (2) IPEN, 1986

**Tabela 3.3** - Precipitação pluviométrica histórica em duas estações inseridas regionalmente na área de estudo.

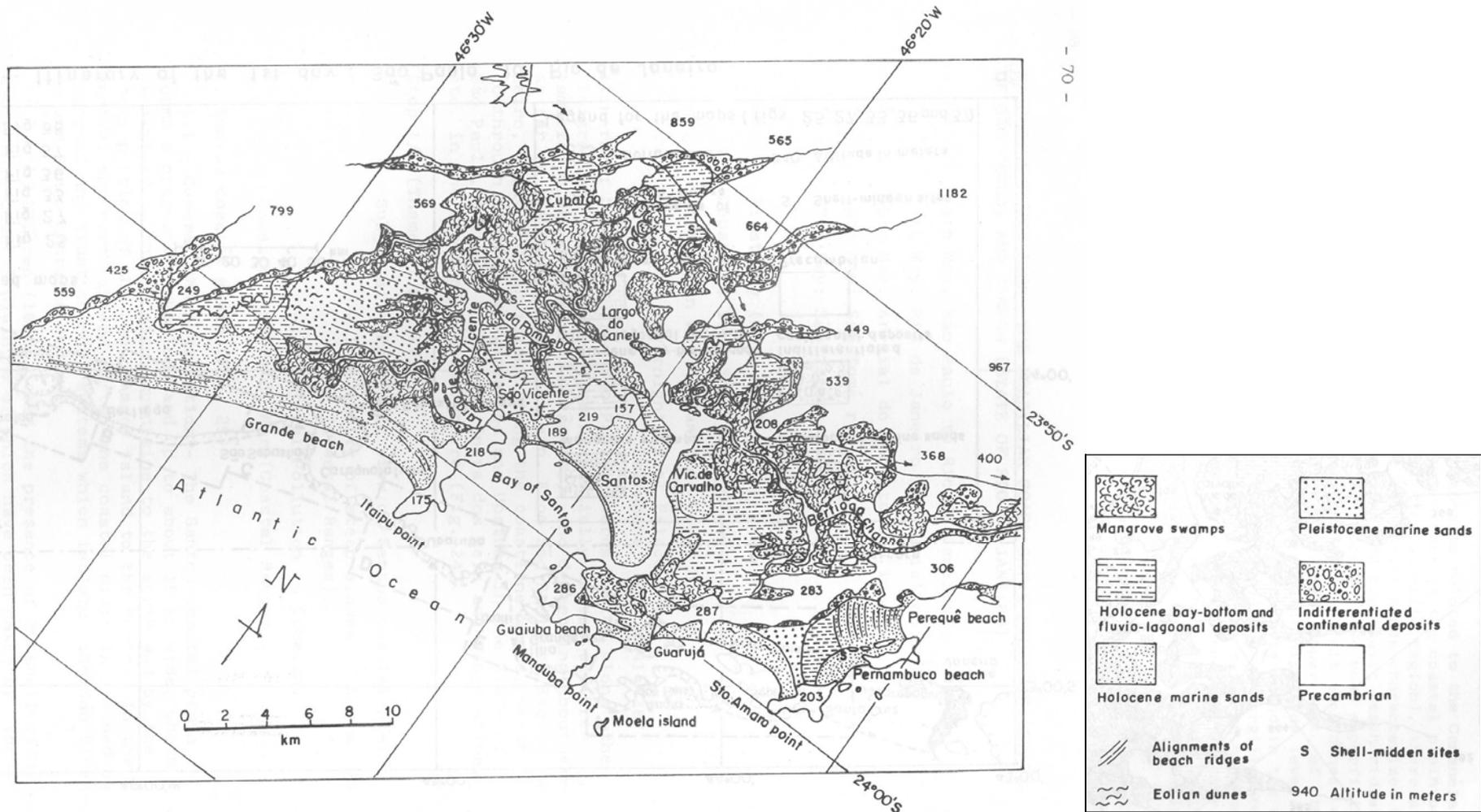
As chuvas se concentram nos meses de dezembro a março quando chegam a ultrapassar 250 mm mensais (Figura 3.13) e decaem a menos de 150 mm mensais nos meses de junho a agosto, onde ocorrem as maiores concentrações de poluentes na atmosfera de Cubatão.

A precipitação elevada provoca ação erosiva incessante e aporte de sedimentos com destino a *Baixada Litorânea*, constituída de areias de praias e dunas, argilas, lamas orgânicas dos mangues e sedimentos detríticos, geralmente finos, que a rede de drenagem arrasta das serras vizinhas para o litoral, onde se acumulam em planícies aluviais, canais fluviais, restingas, praias e lagunas.



**Figura 3.13** - Precipitação histórica anual da estação Piaçaguera e Henry Borden

O golfo de Santos, assim denominado por Azevedo (Almeida, 1953), está entulhado pelos processos combinados de sedimentação litorânea, restingas de Santos e Praia Grande e sedimentação fluvial.



**Figura 3.13** – Cópia integral do mapa geológico da planície costeira de Santos (Fonte Martim & Suguio 1989).

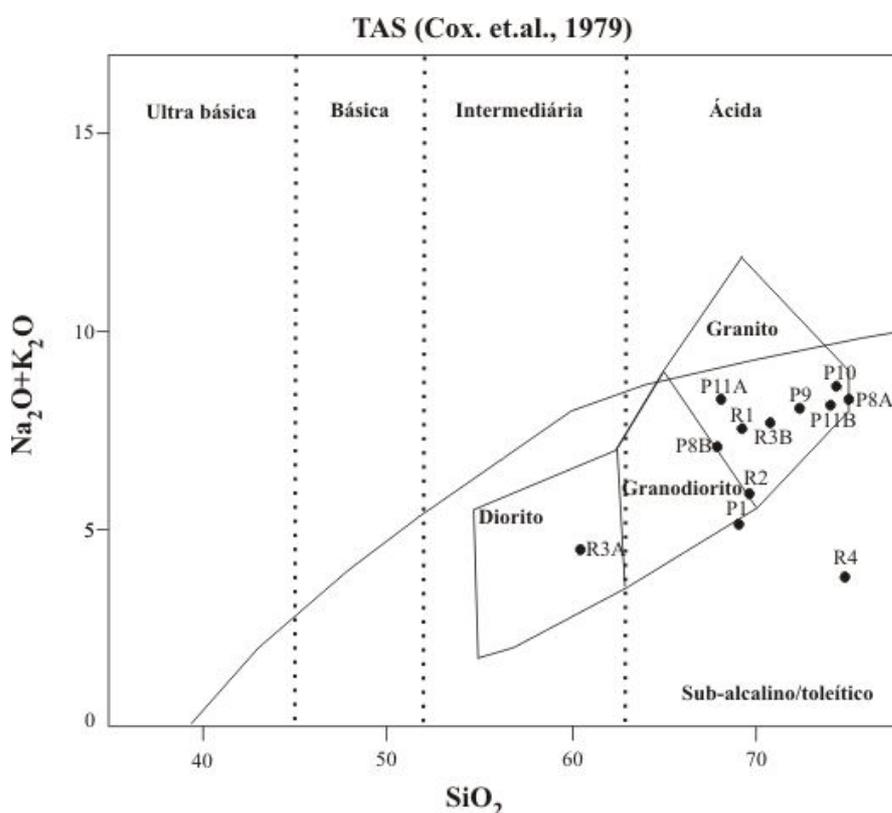
## IV – GEOQUIMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E MENORES

### 4.1 Rochas regionais

As rochas coletadas predominaram gnaisses constituídos por quartzo, biotita, plagioclásio, feldspato potássico, muscovita, como minerais principais; e zircão, granada, turmalina, apatita, cianita, sillimanita, etc. como acessórios; metassedimentos constituídos de granada muscovita gnaisse; e, leucogranito Serra do Morrão e granitóide.

As composições químicas das rochas regionais encontram-se listadas nas tabelas 4.1 e 4.2.

A classificação de rochas plutônicas através de diagrama binário  $SiO_2$  vs  $(Na_2O + K_2O)$  proposto por Cox *et.al.* (1979) está ilustrado na Figura 4.1, para os campos representativos das rochas analisadas neste estudo.



**Figura 4.1** - Classificação de rochas plutônicas (modificado de Cox *et.al.*, 1979).

De fato, as rochas regionais são predominantemente de composição granítica, com algumas exceções, como diorito (R3A), e granodioritos (P8B e R2) e composição intermediária de granodiorito – granítica (P1). A amostra R4, caracterizada como granada muscovita biotita gnaisse, está geneticamente associada a rochas metassedimentares e não se enquadram na classificação de Cox *et.al.* (1979).

**Tabela 4.1** – Composição dos elementos maiores das rochas regionais

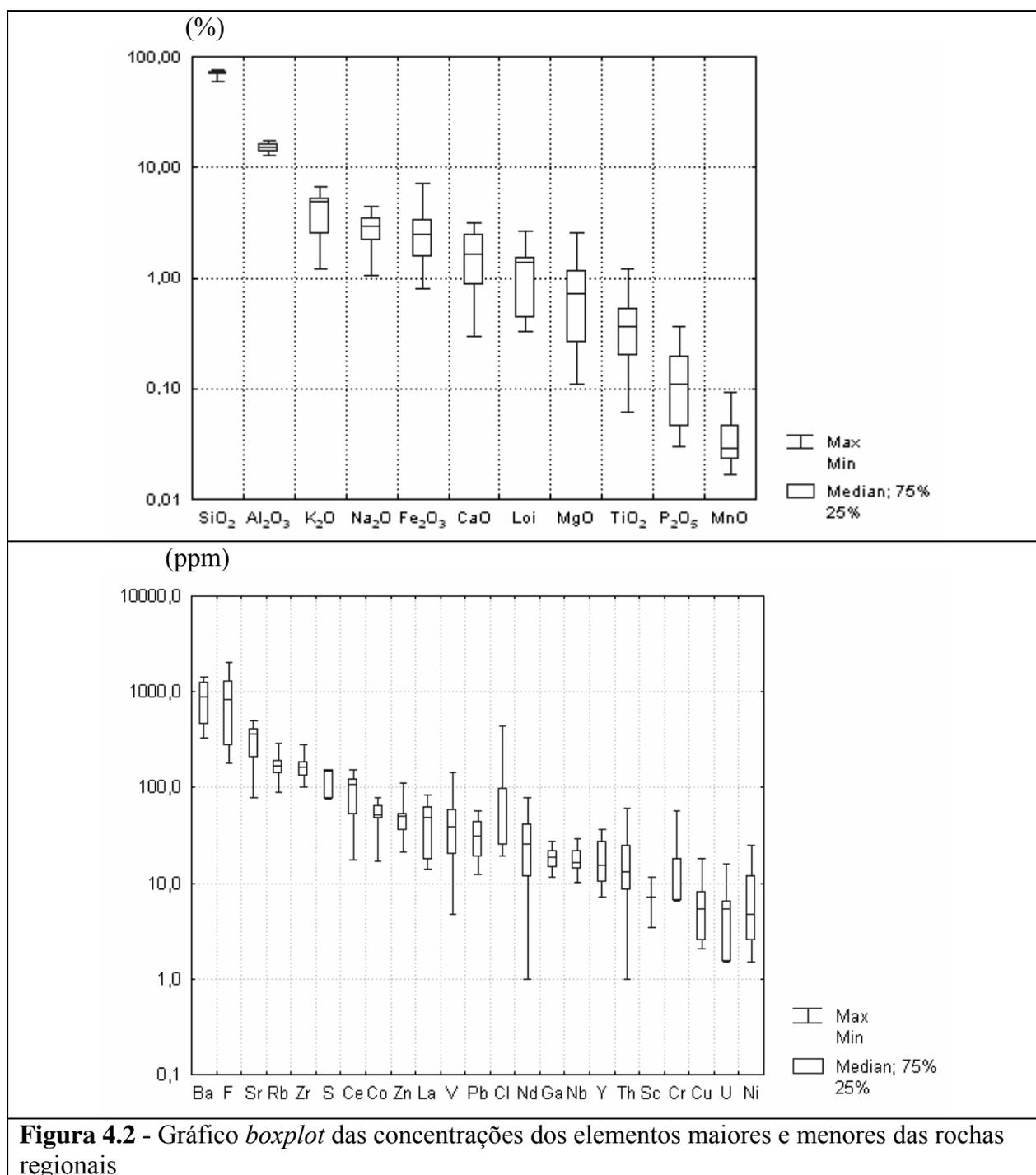
Sample	R3A	P8B	P11A	P1	R1	R2	R3B	P9	P11B	P10	R4	P8A
SiO <sub>2</sub>	60,38	67,74	68,05	69,01	69,18	69,58	70,65	72,27	73,91	74,24	74,75	74,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,29	14,06	15,3	16,56	16,11	16,93	15,23	14,41	13,81	13,29	12,87	13,51
MnO	0,094	0,082	0,042	0,043	0,028	0,028	0,023	0,022	0,017	0,021	0,051	0,028
MgO	2,58	1,37	0,87	1,04	0,63	0,79	0,5	0,37	0,14	0,13	1,31	0,11
CaO	2,7	3,04	2,32	3,18	1,46	2,02	0,3	1,01	1,69	0,68	1,09	0,65
Na <sub>2</sub> O	2,21	2,93	2,89	3,89	2,77	4,46	1,05	2,06	2,8	3,36	1,08	3,54
K <sub>2</sub> O	2,27	4,13	5,33	1,21	4,78	1,44	6,63	5,95	5,32	5,24	2,73	4,74
TiO <sub>2</sub>	1,209	0,522	0,602	0,301	0,386	0,313	0,537	0,274	0,124	0,115	0,487	0,062
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,366	0,176	0,185	0,098	0,118	0,05	0,25	0,062	0,033	0,03	0,039	0,204
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,14	3,69	3	2,78	2,26	2,26	2,49	1,81	1,3	1,23	4,07	0,81
Loi	2,62	0,9	0,33	1,57	1,5	1,39	1,93	1,3	0,39	0,39	1,41	0,49

**Tabela 4.2** – Composição dos elementos menores das rochas regionais

Sample	R3A	P8B	P11A	P1	R1	R2	R3B	P9	P11B	P10	R4	P8A
Ba	852	1296	1199	413	333	852	489	1426	991	342	660	1329
Ce	109	102	111	17,5	17,5	49	155	69	156	136	56	106
Cl	25	19,5	25	25	25	25	441	19,5	25	174	25	188
Co	58	17	51	47	50	78	52	47	50	72	71	36
Cr	6,5	17	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	24	6,5	10	57	20
Cu	2,5	9	10	7	6	2,5	5	5	2,5	2	18	6
F	1544	731	1013	2043	275	564	1458	177,5	275	857	275	1180
Ga	27	13	19	20	27	21	23	14	15	17	15	12
La	46	56	48	14	14	14	83	21	80	70	33	51
Nb	16	16	25	10	14	20	23	10	14	30	21	16
Nd	54	35	30	7	14	7	78	11,5	45	38	19	11,5
Ni	19	14	2,5	9	2,5	5	2,5	5	2,5	1,5	25	10
Pb	12	22	47	13	30	28	56	42	35	54	16	31
Rb	163	151	202	128	90	166	295	170	176	269	111	154
Sc	7	12	7	7	7	7	7	4	7	4	7	11
Sr	498,2	412,4	338,8	481,9	278,4	364,9	79	368,3	338,3	132,5	117,1	407,6
Th	11	12	18	7	13	3,5	61	25	25	42	10	1
U	6	5	3	6	16	1,5	1,5	6	7	8	1,5	1,5
V	145	57	50	37	25	39	17	23	10	5	61	60
Y	15	31	23	7	9	12	18	9	13	37	15	31
Zn	113	52	55	53	50	46	56	27	21	24	48	44
Zr	185	165	191	102	125	153	283	154	123	138	245	172
S	150	75	150	150	150	150	150	75	150	75	150	121,89

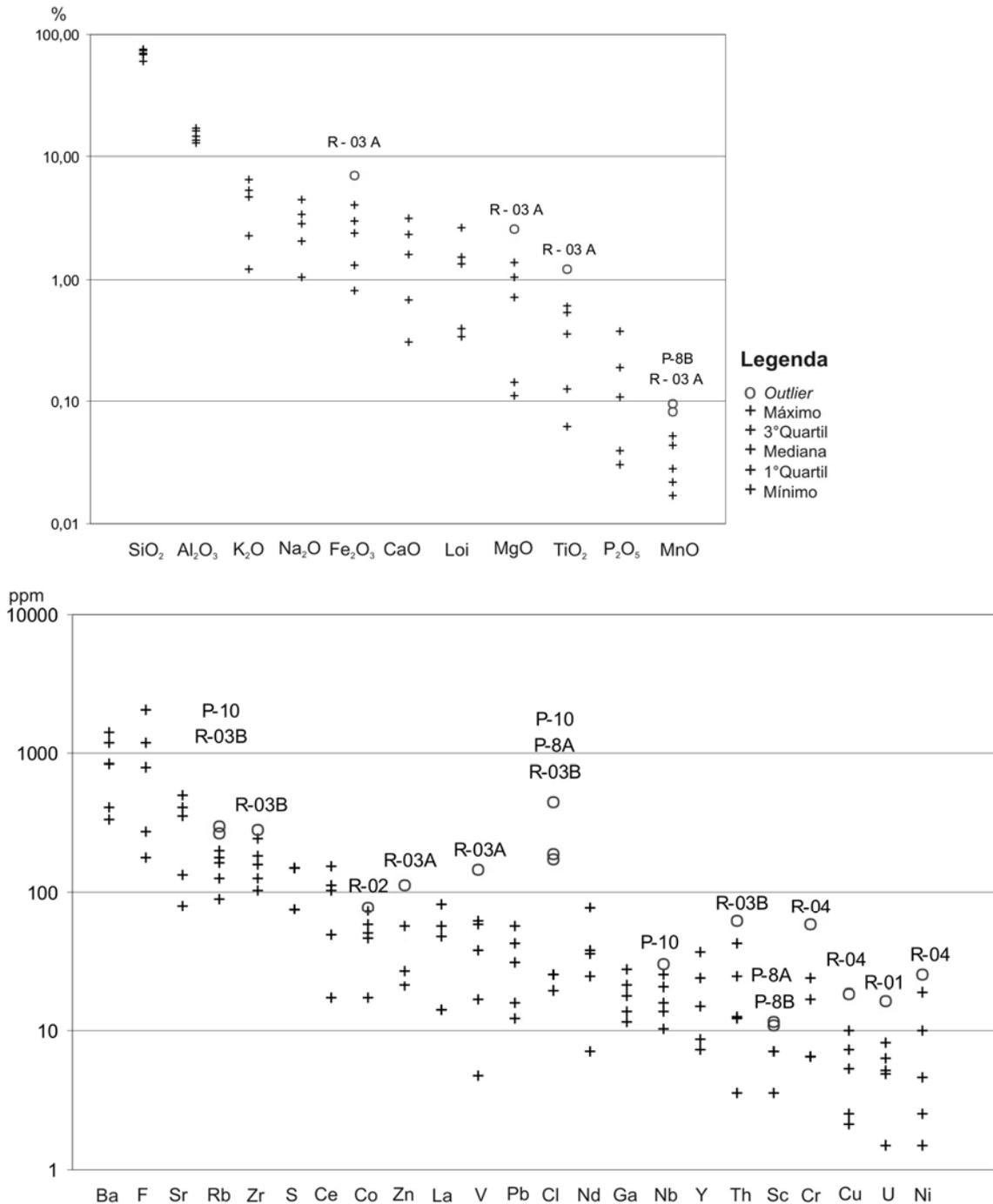
Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

A Figura 4.2 ilustra valores mínimos, máximos, medianos, e 1º e 3º quartis da composição química das rochas regionais.



**Figura 4.2** - Gráfico *boxplot* das concentrações dos elementos maiores e menores das rochas regionais

A definição de valores *background* segundo critério de Reinman *et.al.* (2005) foi aplicado para a composição química das rochas regionais. A Figura 4.3 ilustra os resultados e destacam as amostras que apresentaram valores *outliers*, acima do *background* regional.



**Figura 4.3** - Número de *outliers* da composição química das rochas regionais analisados

A amostra R-03A, classificada na petrografia em biotita plagioclásio gnaíse, e quimicamente inserida no campo dos dioritos (Figura 4.1), apresentou concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Zn e V, acima do *background* regional. Distintamente, biotita muscovita granito (P-10) apresentou concentrações de Rb, Cl e Nb; assim granito milonito (R-03B) com Rb, Zr, Cl e Th, acima do *background* regional.

Os metais pesados como Cr, Cu e Ni apresentaram concentrações acima do *background* nas rochas metassedimentares, como no caso do granada muscovita gnaíse (R-04).

Os valores *background* têm finalidade fornecer populações de determinado numero de

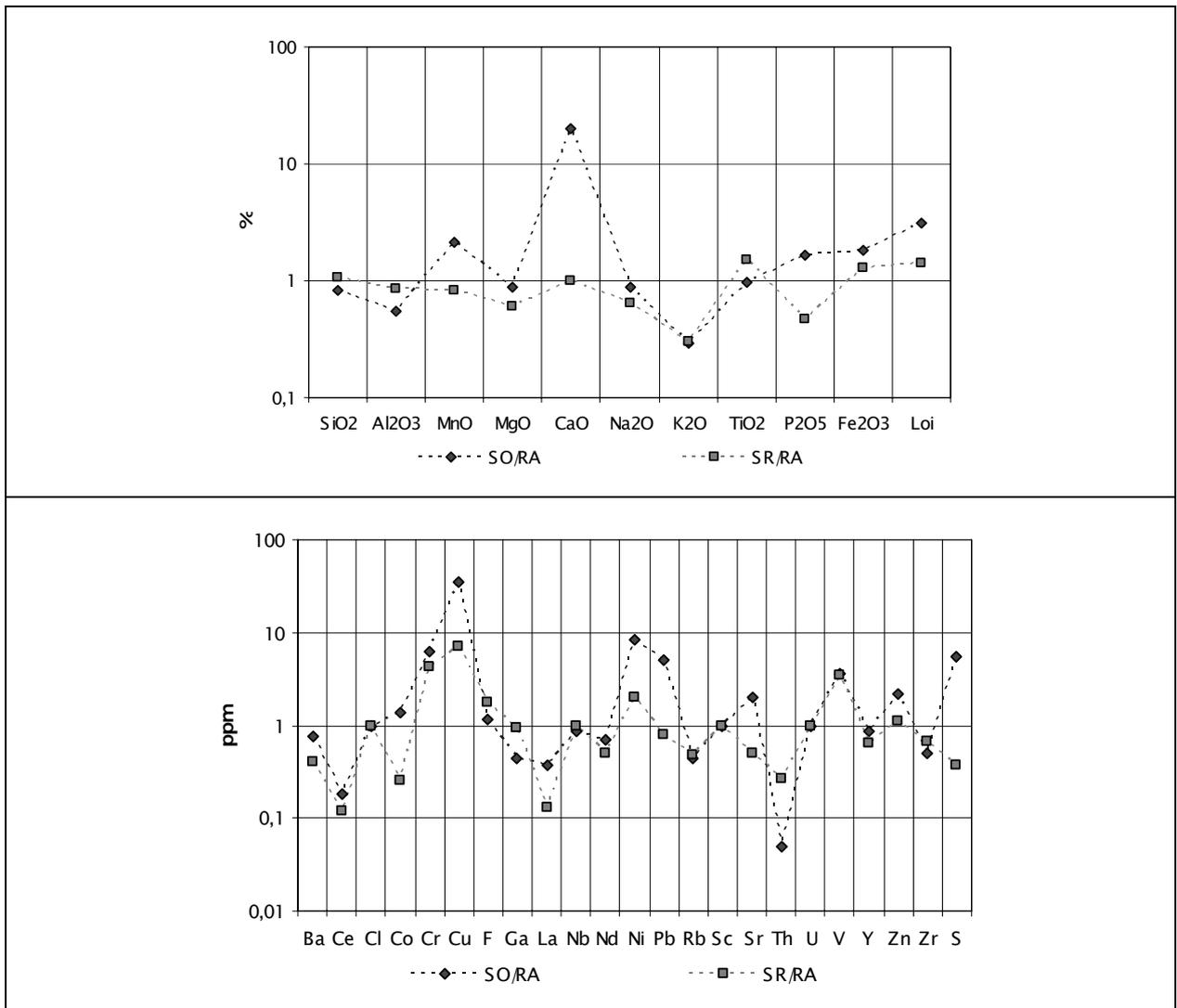
amostras que apresentam composições distintas de uma distribuição de dados. Neste caso, os resultados indicaram dioritos, granitos e metassedimentos como rochas distintas entre as amostras.

## 4.2 Manto de alteração

A composição química dos compartimentos do manto de intemperismo, constituído de solo orgânico, solo residual e rocha alterada, está listada na Tabela 4.3.

O estudo do manto de intemperismo permitiu relação importante na definição de elementos diluídos e concentrados no perfil de intemperismo. Esta relação foi interpretada com base na normalização da composição química dos solos em relação à rocha alterada inserida no perfil, inclusive, comparando com o range das composições das rochas regionais.

A Figura 4.3 ilustra a normalização do solo residual (SR) e solo orgânico (SO) em relação à rocha alterada (RA) inserida no perfil de intemperismo.



**Figura 4.3** – Resultados da normalização dos solos com rocha alterada inserida no perfil de intemperismo.

**Tabela 4.3 – Composição química dos compartimentos do manto de alteração**

Elementos	A Solo orgânico	B Solo residual	C Rocha alterada	A/C	B/C
SiO <sub>2</sub>	54,74	70,1	66,5	0,82	1,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,14	14,15	16,67	0,55	0,85
MnO	0,071	0,027	0,033	<b>2,15</b>	0,82
MgO	0,39	0,27	0,44	0,89	0,61
CaO	0,4	0,02	0,02	<b>20,00</b>	1,00
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,21	0,33	0,88	0,64
K <sub>2</sub> O	1,63	1,66	5,58	<b>0,29</b>	<b>0,30</b>
TiO <sub>2</sub>	0,521	0,811	0,537	0,97	<b>1,51</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0,09	0,19	<b>1,68</b>	0,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5	4,7	3,61	<b>1,80</b>	<b>1,30</b>
Loi	17,75	8,01	5,74	<b>3,09</b>	<b>1,40</b>
Ba	504	263	665	0,76	<b>0,40</b>
Ce	65	42	359	0,18	<b>0,12</b>
Cl	25	25	25	1,00	1,00
Co	65	12	47	1,38	<b>0,26</b>
Cr	40	28	6,5	<b>6,15</b>	<b>4,31</b>
Cu	88	18	2,5	<b>35,20</b>	<b>7,20</b>
F	904	1376	790	1,14	<b>1,74</b>
Ga	11	23	24,9	0,44	0,92
La	41	14	112	<b>0,37</b>	<b>0,13</b>
Nb	20	22	23	0,87	0,96
Nd	51	37	73	0,70	0,51
Ni	41	10	5	<b>8,20</b>	<b>2,00</b>
Pb	276	44	54	<b>5,11</b>	0,81
Rb	92	100	211	<b>0,44</b>	<b>0,47</b>
Sc	7	7	7	1,00	1,00
Sr	155,6	39	79,2	<b>1,96</b>	<b>0,49</b>
Th	3,5	18	66	<b>0,05</b>	<b>0,27</b>
U	1,5	1,5	1,5	1,00	1,00
V	83	79	23	<b>3,61</b>	<b>3,43</b>
Y	17	13	20	0,85	0,65
Zn	126	66	59	<b>2,14</b>	1,12
Zr	228	303	450	0,51	0,67
S	2165,4	150	395	<b>5,48</b>	<b>0,38</b>

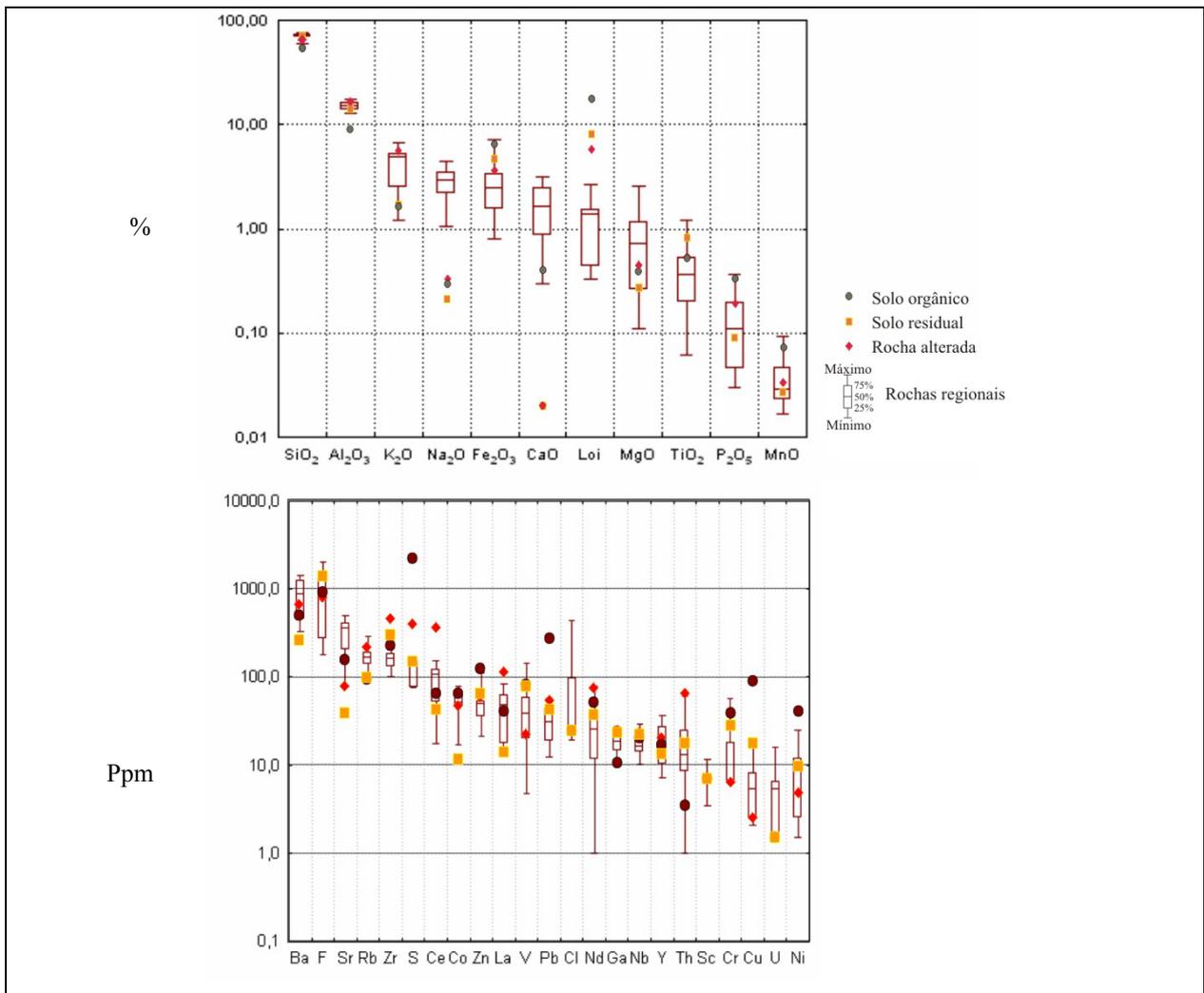
Obs : resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

A Tabela 4.4 apresenta a classificação dos elementos com base nos resultados da normalização discutida anteriormente.

**Tabela 4.4** – Classificação dos elementos em função dos resultados de normalização

Elementos	Solo residual	Solo orgânico
Transportados ou diluídos	K, P, Mg, Mn, Al, Na, Ca, Ce, La, Co, Th, S, Ba, Rb, Sr, Y, Zr, Pb	K, Al, Si, Na, Mg, Th, Ce, La, Ga, Rb, Zr, Nd, Ba, Y, Nb
Inalterados	Si, Ga, Nb, Cl, Sc, U	Ti, Cl, Sc, U
Concentrados	Fe, Ti, Zn, F, Ni, V, Cr, Cu	P, Fe, Mn, Ca, F, Co, Sr, Zn, V, Pb, S, Cr, Ni, Cu

A concentração de CaO no solo residual foi igual na rocha alterada e corrobora com a idéia da elevada lixiviação deste elemento dos minerais de feldspato e plagioclásio, já nos estágios iniciais de alteração de rocha. Isto se confirma na Figura 4.4 que ilustra concentrações de CaO na rocha alterada uma ordem de grandeza menor do que o *range* de composição química das rochas regionais.



**Figura 4.4** – Composição química do solo orgânico, solo residual, rocha alterada e *range* da composição das rochas regionais.

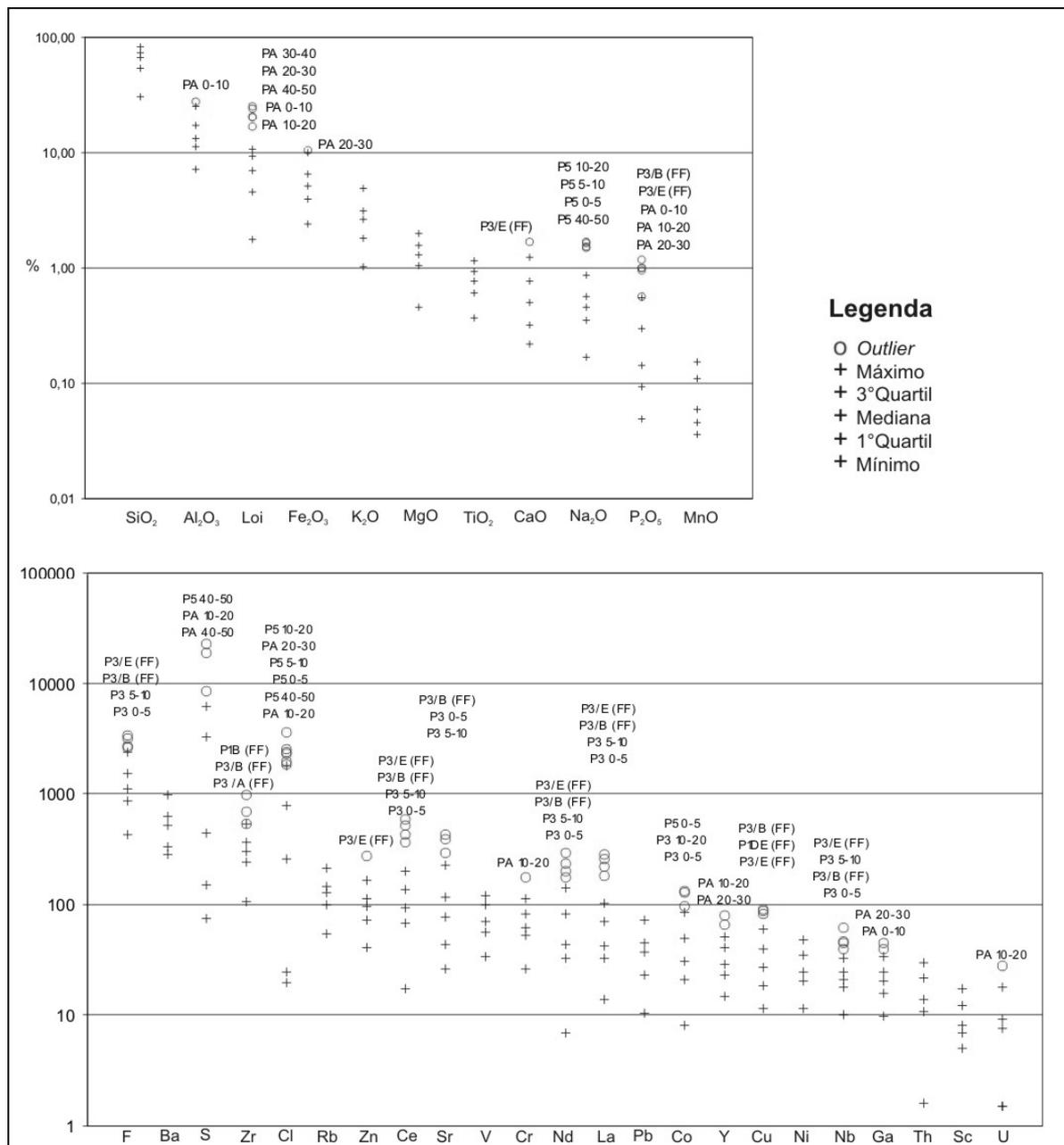
Os elementos transportados ou diluídos do perfil de intemperismo estão disponíveis

para absorção e/ou adsorção pela matéria orgânica, argilominerais, minerais resistentes, ou mesmo, solúveis nas águas superficiais e/ou subterrâneas com destino ao mar.

### 4.3 Sedimentos fluviais regionais

As composições químicas dos sedimentos fluviais provenientes dos rios Cubatão, Pereque, Mogi (montante, meio e jusante), Piaçaguera e Jurubatuba estão listada na Tabela 4.5; 4.6; 4.7; 4.8 e 4.9.

Os valores *background* da composição química dos sedimentos fluviais regionais foram estimados pelo critério de Reimann *et.al.*(2005) que propõe a regra *mediana*+2\*(3ºquartil-1ºquartil). Os resultados estão ilustrados na Figura 4.5.



**Figura 4.5** – Número de *outliers* da composição química dos sedimentos analisados

**Tabela 4.5 – Composição química dos sedimentos do Rio Cubatão**

<b>Rio Cubatão</b>	<b>Sedimento Total</b>				<b>Fração &lt; 150 mesh</b>		
	<b>Prof. (cm)</b>	0-5	5-10	10-20	40-50	0-10	10-20
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58.54	61.33	64.15	67.69	53.94	52.86	51.76
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.94	15.86	14.86	13.57	19.99	20.67	24.49
<b>MnO</b>	0.111	0.134	0.126	0.119	0.126	0.155	0.111
<b>MgO</b>	1.77	1.61	1.51	1.29	1.75	1.7	0.98
<b>CaO</b>	0.54	0.51	0.45	0.34	0.51	0.5	0.22
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.42	0.38	0.34	0.24	0.43	0.42	0.27
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.77	2.61	2.52	2.27	3.14	3.19	3.45
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.929	0.895	0.847	0.741	1,093	1,113	1,140
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.162	0.137	0.136	0.114	0.162	0.179	0.142
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.22	6.99	6.35	5.44	7.98	7.73	5.66
<b>Loi</b>	9.08	7.91	7.06	6.42	9.18	9.24	9.99
<b>Ba</b>	647	584	577	504	721	781	869
<b>Ce</b>	101	90	93	83	105	114	111
<b>Cl</b>	349	416	291	386	253	250	516
<b>Co</b>	22	26	36	30	16	19	10
<b>Cr</b>	85	78	76	79	91	98	112
<b>Cu</b>	40	39	36	38	56	60	89
<b>F</b>	1047	1052	986	811	1085	825	434
<b>Ga</b>	24	23	21	20	28	29	31
<b>La</b>	46	43	38	43	50	57	49
<b>Nb</b>	18	17	18	16	19	19	19
<b>Nd</b>	38	44	50	40	44	51	51
<b>Ni</b>	39	35	34	34	43	44	39
<b>Pb</b>	36	44	33	43	38	42	41
<b>Rb</b>	130	121	116	100	142	140	125
<b>Sc</b>	12	13	11	12	16	18	17
<b>Sr</b>	81	73.6	87	52.6	85.2	90.6	64.5
<b>Th</b>	15	14	13	10	18	20	15
<b>U</b>	9	9	8	8	10	10	9
<b>V</b>	99	90	90	80	114	113	112
<b>Y</b>	34	32	31	27	38	41	41
<b>Zn</b>	138	114	106	99	141	167	141
<b>Zr</b>	351	364	337	310	496	542	538
<b>S</b>	328	75	75	307	263	287	629

Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

**Tabela 4.6**– Concentração dos elementos maiores e menores dos sedimentos do Rio Perequê.

<b>Rio Perequê (STO)</b>				
<b>Prof. (cm)</b>	0-5	5-10	10-20	40-50
<b>SiO<sub>2</sub></b>	81.45	79.12	77.09	66.06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.15	8.24	8.96	13.2
<b>MnO</b>	0.038	0.041	0.042	0.052
<b>MgO</b>	0.96	1.1	1.09	1.29
<b>CaO</b>	0.23	0.24	0.26	0.44
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.17	0.17	0.2	0.18
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.32	1.47	1.53	1.82
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.55	0.612	0.64	0.879
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.054	0.049	0.065	0.134
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.57	4	4.07	5.52
<b>Loi</b>	3.37	3.4	4.64	9.19
<b>Ba</b>	296	303	325	417
<b>Ce</b>	56	70	70	100
<b>Cl</b>	19.5	261	19.5	178
<b>Co</b>	43	12	42	48
<b>Cr</b>	59	56	57	77
<b>Cu</b>	19	20	23	32
<b>F</b>	1168	834	838	855
<b>Ga</b>	13	12	14	19
<b>La</b>	28	34	33	42
<b>Nb</b>	13	10	16	22
<b>Nd</b>	40	44	26	46
<b>Ni</b>	21	23	25	34
<b>Pb</b>	11	23	17	36
<b>Rb</b>	62	64	70	79
<b>Sc</b>	7	5	7	12
<b>Sr</b>	27.3	26.5	33	44.2
<b>Th</b>	2	9	6	12
<b>U</b>	6	7	7	8
<b>V</b>	57	57	62	96
<b>Y</b>	21	23	24	30
<b>Zn</b>	70	77	85	97
<b>Zr</b>	215	230	243	353
<b>S</b>	75	75	559	6220

Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

**Tabela 4.7** – Composição química dos sedimentos do Rio Mogi – montante, meio e jusante

Fração	Montante			Meio					Jusante						
	Total			Total					Total				< 150 mesh		
	0-10	10-20	20-30	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	0-5	5-10	10-20	40-50	0-10	10-20	40-50
<b>pH</b>	5.88	6.08	6.3	4.67	5.47	6.25	6.26	5.62	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>Eh</b>	136	105	111	322	350	169	117	289	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	75.95	83.31	77.01	80.26	80.11	71.91	72.98	74.28	64.77	66.38	72	69.87	68.13	56.49	52.38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.57	7.41	9.97	8.42	8.35	11.79	11.44	11.13	13.66	13.66	10.9	11.4	13.01	17.2	18.17
<b>MnO</b>	0.049	0.04	0.091	0.049	0.045	0.065	0.068	0.059	0.082	0.062	0.057	0.06	0.078	0.093	0.109
<b>MgO</b>	0.64	0.68	0.84	1.05	1.05	1.48	1.48	1.3	1.39	1.47	1.22	1.24	1.32	1.58	1.69
<b>CaO</b>	0.22	0.3	0.37	0.48	0.45	0.52	0.56	0.47	0.86	0.75	0.66	0.77	0.96	1.07	1.7
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.69	0.42	0.47	0.46	0.35	0.39	0.53	0.48	0.41	0.47	0.47	0.43	0.56	0.5	0.59
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4.93	2.71	3.23	2.34	2.2	2.62	2.6	2.63	2.6	2.87	2.66	2.65	3.23	3.41	3.38
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.367	0.442	0.804	0.497	0.479	0.645	0.619	0.605	0.822	0.743	0.611	0.61	0.921	1	0.899
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.052	0.049	0.069	0.066	0.067	0.099	0.096	0.094	0.548	0.348	0.3	0.496	0.29	0.564	0.963
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.74	2.41	4.19	3.04	3.11	4.51	4.47	4.23	5.62	5.26	4.12	4.37	5.09	6.45	7.19
<b>Loi</b>	2.09	1.75	2.17	2.76	3.2	5.56	5.12	4.4	7.01	6.63	5.41	5.94	4.62	9.13	10.77

**Tabela 4.7 (continuação)** – Composição química dos sedimentos do Rio Mogi – montante, meio e jusante

Fração Prof. (cm)	Montante			Meio					Jusante						
	Total			Total					Total				< 150 mesh		
	0-10	10-20	20-30	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	0-5	5-10	10-20	40-50	0-10	10-20	40-50
<b>Ba</b>	578	331	474	299	306	393	412	388	917	869	474	513	620	910	981
<b>Ce</b>	17.5	68	100	52	50	47	74	57	589	519	164	168	200	433	371
<b>Cl</b>	78	25	25	25	25	25	25	25	19.5	194	53	269	351	237	337
<b>Co</b>	25	48	46	12	68	66	31	51	131	25	128	24	8	11	10
<b>Cr</b>	31	27	46	39	36	51	53	62	57	53	53	53	53	68	91
<b>Cu</b>	14	13	18	14	17	24	22	22	32	28	24	27	41	83	89
<b>F</b>	846	519	885	831	977	1311	958	1214	3352	3139	1734	1847	1256	2662	2573
<b>Ga</b>	16	10	15	12	11	17	17	16	21	21	17	18	20	25	25
<b>La</b>	14	34	48	14	14	33	40.3	30	285	256	80	71	102	219	180
<b>Nb</b>	14	19	25	14	23	25	19	23	62	45	33	23	27	47	39
<b>Nd</b>	7	17	55	24	26	43	42	32	291	235	82	78	93	202	179
<b>Ni</b>	14	12	16	16	18	24	24	22	26	27	20	22	22	33	37
<b>Pb</b>	38	19	20	18	16	23	24	21	27	40	26	44	36	39	52
<b>Rb</b>	212	130	145	129	121	145	146	143	142	158	148	149	167	182	187
<b>Sc</b>	7	7	7	7	7	7	7	7	12	11	7	8	9	11	15
<b>Sr</b>	69.3	40.6	44.7	39.4	37.8	41.6	43.4	42.8	387.3	432.5	96.2	104.7	116.8	289.4	224.2
<b>Th</b>	11	14	30	13	11	14	16	12	27	25	14	15	29	30	29
<b>U</b>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	8	7	7	8	11	10	10
<b>V</b>	40	34	63	41	43	70	56	56	71	66	53	55	67	79	98
<b>Y</b>	15	23	42	25	23	30	29	27	46	38	27	29	44	51	47
<b>Zn</b>	49	42	55	51	56	74	72	70	100	92	87	111	107	152	273
<b>Zr</b>	128	198	362	261	251	325	318	301	405	284	304	305	961	678	401
<b>S</b>	150	150	150	150	150	150	150	150	753	861	505	446	443	1583	1731

Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

**Tabela 4.8** – Concentração dos elementos maiores e menores dos sedimentos do Rio Piaçaguera.

<b>Prof. (cm)</b>	<b>0-10</b>	<b>20-Oct</b>	<b>20-30</b>	<b>30-40</b>	<b>40-50</b>
<b>pH</b>	5.32	6	6.44	6.52	6.4
<b>Eh</b>	258	13	-60	-23	22
<b>SiO<sub>2</sub></b>	30.79	36.81	38.55	52.45	54.59
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27.88	22.84	25.23	20.68	15.28
<b>MnO</b>	0.036	0.061	0.149	0.048	0.048
<b>MgO</b>	0.46	1.17	1.02	0.91	1.13
<b>CaO</b>	0.24	0.69	0.32	0.3	0.45
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.34	0.86	0.5	0.46	0.7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.03	1.82	1.67	1.64	1.61
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,151	1,017	1,139	1,003	0.828
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.997	1,011	1,194	0.228	0.122
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.92	9.34	10.48	5.69	5.09
<b>Loi</b>	24.02	25.04	20.54	17.03	20.56
<b>Ba</b>	287	515	404	331	308
<b>Ce</b>	136	138	197	107	87
<b>Cl</b>	786	3564	1977	1345	1772
<b>Co</b>	21	35	23	27	39
<b>Cr</b>	93	176	93	59	56
<b>Cu</b>	32	46	44	37	25
<b>F</b>	1540	2397	1914	1373	1122
<b>Ga</b>	46	34	40	30	21
<b>La</b>	63	94	78	39	42
<b>Nb</b>	30	27	25	21	19
<b>Nd</b>	105	140	113	60	42
<b>Ni</b>	39.6	48.2	37.8	29.1	22
<b>Pb</b>	56	72	73	62	46
<b>Rb</b>	55	105	81	86	79
<b>Sc</b>	16.7	16	16	7	7
<b>Sr</b>	77	117.5	58.4	64.9	82
<b>Th</b>	22	22	22	15	9
<b>U</b>	6	28	18	1.5	1.5
<b>V</b>	181	157	170	120	91
<b>Y</b>	18	66	79	29	28
<b>Zn</b>	109	167	110	127	99
<b>Zr</b>	107	153	202	280	222
<b>S</b>	5013	18648	4086	5690	22618

Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

**Tabela 4.9** – Concentração dos elementos maiores e menores dos sedimentos do Rio Jurubatuba.

<b>Prof. (cm)</b>	<b>0-5</b>	<b>5-10</b>	<b>10-20</b>	<b>40-50</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62.27	64.65	66.2	58.77
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.84	13.22	12.65	15.48
<b>MnO</b>	0.046	0.045	0.044	0.052
<b>MgO</b>	1.64	1.66	1.57	1.99
<b>CaO</b>	1.24	1.18	1.18	1.17
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.63	1.54	1.51	1.69
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.12	3	2.92	3.19
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.645	0.659	0.646	0.779
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.143	0.161	0.143	0.156
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.69	3.87	3.67	4.51
<b>Loi</b>	6.63	7.88	7.36	10.62
<b>Ba</b>	574	550	515	584
<b>Ce</b>	55	75	62	68
<b>Cl</b>	2377	2260	1853	2556
<b>Co</b>	96	72	85	49
<b>Cr</b>	73	71	71	81
<b>Cu</b>	20	12	12	14
<b>F</b>	1130	821	1236	1194
<b>Ga</b>	19	21	18	22
<b>La</b>	24	36	33	40
<b>Nb</b>	21	23	23	19
<b>Nd</b>	11.5	32	30	38
<b>Ni</b>	19	20	20	26
<b>Pb</b>	40	46	37	49
<b>Rb</b>	131	130	122	142
<b>Sc</b>	8	8	8	11
<b>Sr</b>	174.2	171.6	163.9	173.2
<b>Th</b>	7	7	8	11
<b>U</b>	8	8	9	9
<b>V</b>	68	68	67	86
<b>Y</b>	15	16	15	19
<b>Zn</b>	72	74	69	89
<b>Zr</b>	306	296	278	316
<b>S</b>	3110	3293	4783	8517

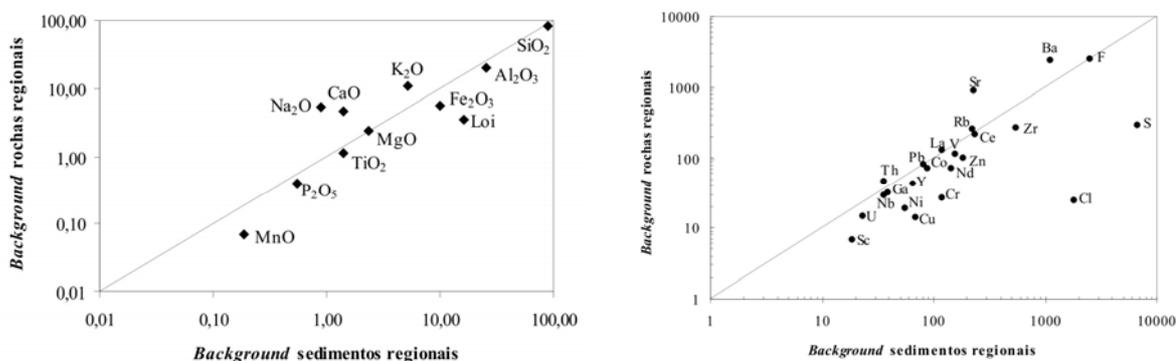
Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).

Os valores de *background* funcionaram como limiares na separação de populações distintas em relação ao conjunto de dados analisados. Os sedimentos fluviais regionais dos rios Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba apresentaram composições acima do *background* regional, conforme listado na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** – Associação química acima dos valores de *background*

Rio	Associação química acima do <i>background</i> regional
Jurubatuba	Na <sub>2</sub> O, Cl, Co, S
Mogi jusante	CaO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ce, Cu, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn
Piaçaguera	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Loi, Cl, Cr, Ga, U, V, Y, S

A comparação dos valores *background* dos sedimentos fluviais regionais com valores *background* das rochas regionais forneceram informações do fracionamento dos elementos químicos na dinâmica de alteração de rocha, como ilustra Figura 4.6.



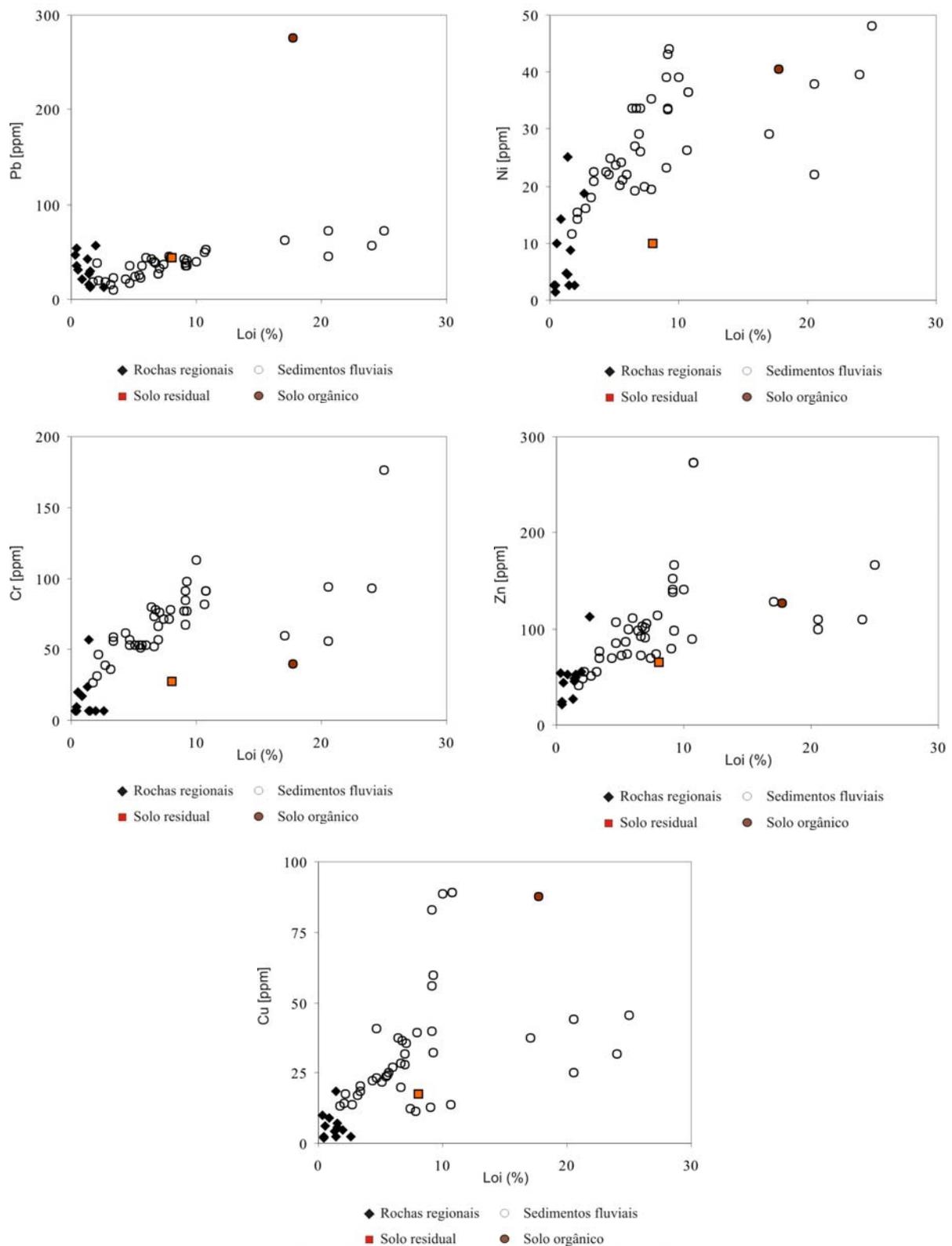
**Figura 4.6** – Relação dos valores *background* calculados para os sedimentos e rochas regionais

Os valores *background* das rochas regionais apresentaram Na, Ca e K, assim como Sr e Ba, maiores comparados aos sedimentos regionais. Estes elementos são transportados do manto de intemperismo e não se concentraram nos sedimentos fluviais, o que ratifica sua predominância nas águas superficiais e marinhas. Ao contrário, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Cr, Cu, Cl, Nd, Ni, Sc, Y, Zn, Zr e S foram maiores nos sedimentos fluviais regionais em relação as rochas regionais.

A presença de matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe/Mn e minerais acessórios enriquecidos naturalmente em ETR, Sc, Y e Zr, como zircão, turmalina, monazita, etc., podem explicar este natural enriquecimento destes elementos químicos.

Para cloro sugere-se hipótese da influência dos aerossóis oceânicos e enxofre associado à chuva ácida provocada pela intensa emissão de combustíveis fósseis de veículos e indústrias da região, como também decomposição da matéria orgânica.

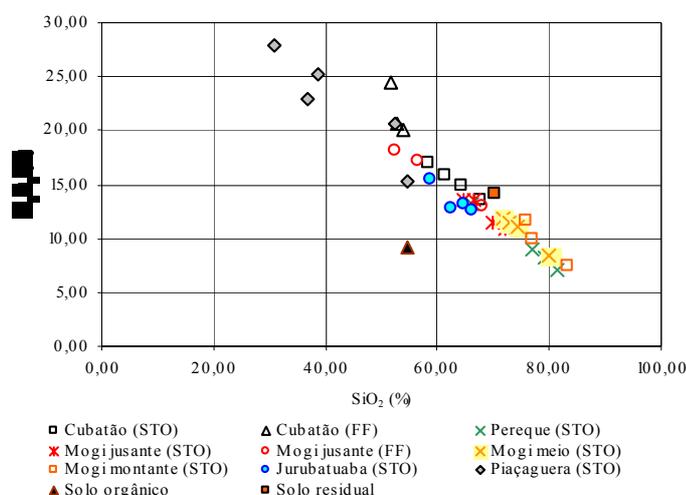
As concentrações de matéria orgânica (Loi) nos sedimentos fluviais apresentaram correlações positivas com metais pesados (Pb, Ni, Cr, Zn e Cu) e confirmam seu alto poder de retenção de ions disponíveis, conforme ilustra Figura 4.7.



**Figura 4.7** – Diagramas binários de Loi com Pb, Ni, Cr, Zn e Cu.

O solo orgânico apresentou concentrações elevadas de Pb, Ni e Cu, com destaque para concentrações de Pb muito acima do *background* regional de 80 ppm. Neste caso, sugere hipótese da presença de *pellets* de minério de Fe proveniente da ferrovia próxima ao local, onde ocorre transporte de minério das indústrias siderúrgicas da região (veja Foto 2.3), como também do alto poder de retenção de metais e outros íons em solução pela matéria orgânica.

Diagrama  $SiO_2 \times Al_2O_3$  dos sedimentos fluviais regionais forneceram, em conjunto com descrições de campo e laboratório, informações sobre granulação e maturidade dos sedimentos (Figura 4.8).

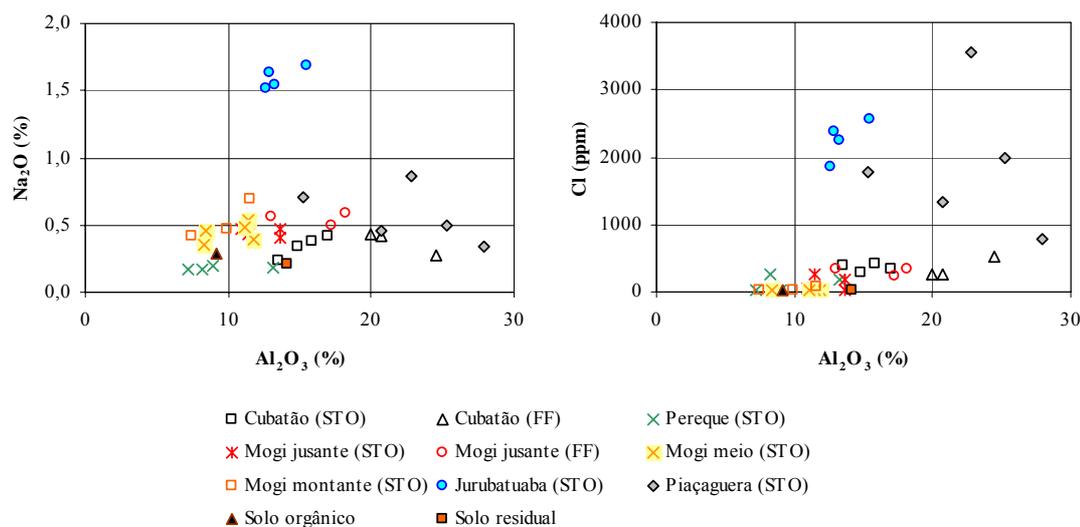


**Figura 4.8** - Diagrama binário  $SiO_2 \times Al_2O_3$  dos sedimentos fluviais e solos

Por exemplo, sedimentos imaturos do Rio Mogi montante com predomínio de quartzo, muscovita, biotita, além de fragmentos líticos e granulação grossa (veja Foto 2.1), apresentaram concentrações de  $SiO_2$  elevadas (75-83%) e baixas de  $Al_2O_3$  (7,4 a 11,5 %), comparados aos sedimentos do Rio Piaçaguera com predomínio de argila e lodo, e variação de 30,7 a 54,5% de  $SiO_2$ , e 20,6 a 27,8% de  $Al_2O_3$ . Neste caso, sedimentos imaturos do Rio Mogi montante e meio são considerados *end-member* no range destas concentrações.

Os sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram concentrações anômalas de  $Na_2O$  (1,5%), conforme ilustra a Figura 4.9, de até 1,9 vezes acima do *background* regional (0,8%). Este rio está fora da ação direta dos efluentes industriais do pólo industrial de Cubatão, portanto, sua composição química pode ser utilizada como referência para sedimentos não contaminados. Mesmo assim, concentrações de  $Na_2O$ , Cl e S estiveram acima dos valores *background* regionais. Neste caso, adota-se hipótese da influência da cunha salina com altas concentrações destes elementos.

O Rio Piaçaguera também apresentou sedimentos com composição anômala para cloro, embora sem associação direta com sódio. Neste caso, cloro estaria em solução com posterior adsorção nos sedimentos, já que predominaram sedimentos argilosos com alto poder de retenção de íons. Goldschmidt (1958) salienta importante contribuição da precipitação de cloro, especialmente nas regiões costeiras, o qual contém grande quantidade de cloro carregada pelos *sprays* oceânicos.



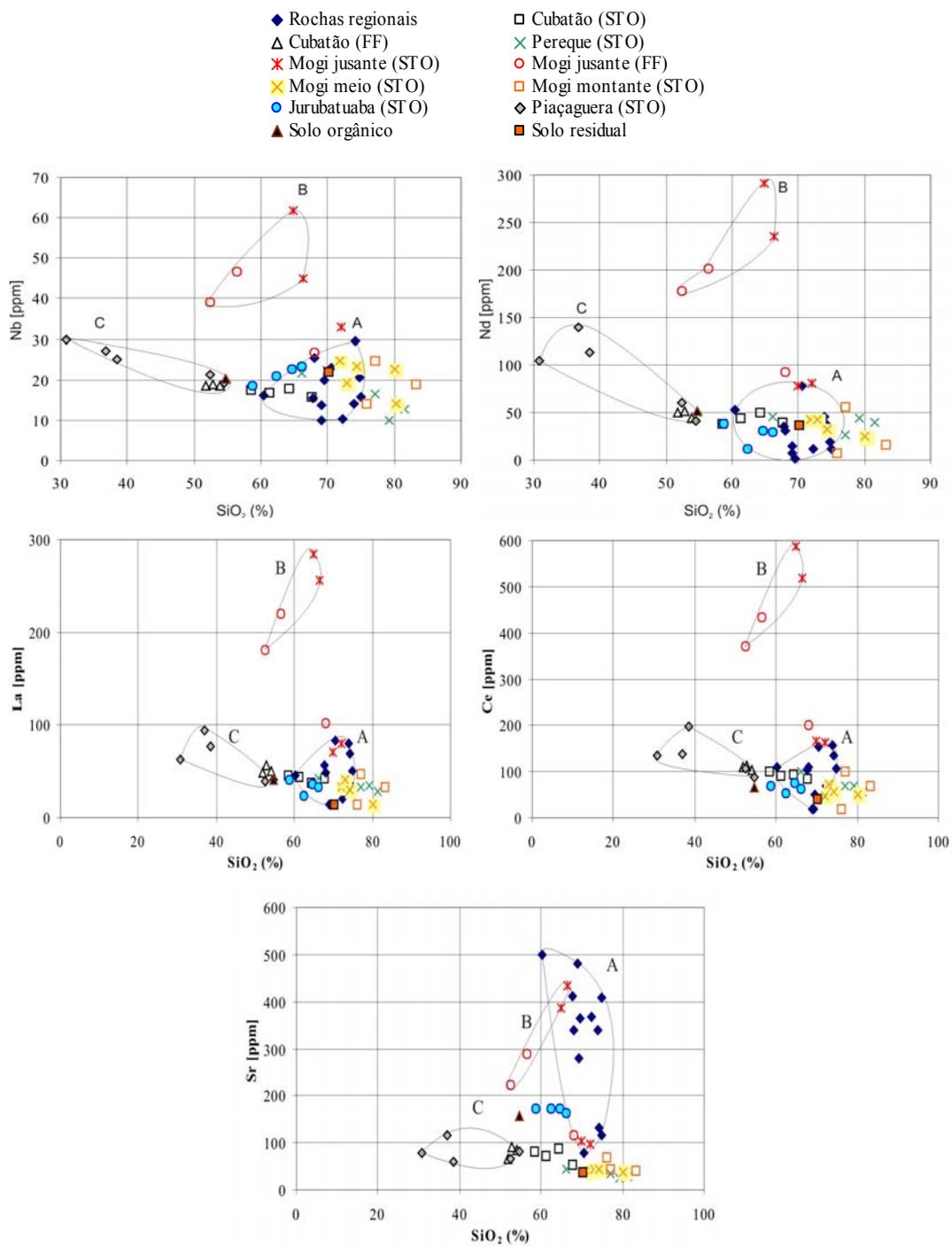
**Figura 4.9** – Diagramas binários  $Al_2O_3 \times Na_2O$  e  $Al_2O_3 \times Cl$  dos sedimentos fluviais e solos

A Figura 4.10 destaca três campos A, B e C, que representam respectivamente, composições de Nb, Nd, La, Ce e Sr das rochas regionais (A), intervalos de profundidade anômalos dos sedimentos do Rio Mogi jusante (B) e sedimentos do Rio Piaçaguera (C), além dos demais sedimentos analisados.

Os sedimentos do Rio Mogi jusante apresentaram concentrações de nióbio de até 1,7 vezes acima do *background* regional de 35 ppm, como também em relação aos sedimentos regionais, com concentrações de 10 a 30 ppm (Figura 4.10).

Goldschmidt (1958) salienta importante relação geoquímica de Nb em minerais de apatita, piroxênios ou relacionados com minerais de Ti, Sn e Zr em estágios finais da evolução de magmas graníticos e nefelina-sieníticos. No manto de intemperismo este elemento permanece em pequenas frações em minerais resistentes, como cassiterita, columbita, rutilo, ou transportados pelos sedimentos residuais (areias), sendo que, a maioria do Nb precipita como argilas e bauxitas.

Os sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante também apresentaram distintas concentrações dos elementos Nd, La e Ce, incluídos no termo “Elementos Terras Raras” (ETR). Os ETR apresentam raios iônicos comparáveis aos do Ca e Na e nas rochas regionais apresentaram concentrações de 7-78 ppm para Nd; 17 – 156 ppm para Ce; e 14 – 83 ppm para La, conforme destaca o Campos A na Figura 4.10.



**Figura 4.10** – Diagrama binário dos elementos Nb, Nd, La, Ce e Sr com SiO<sub>2</sub>

Goldschmidt (1958) salienta mineral de monazita, xenotímio, gadolinita e orthita com concentrações de ETR como constituintes essenciais, geneticamente associados a pegmatitos graníticos e nefelina-sienitos. Subordinadamente substituem divalentes Ca, Sr, ou Pb em minerais de calcita, estroncianite, apatita, fluorita, scheelita e, em menor extensão, feldspatos.

O elemento Sr concentra-se em granitos e sienitos embora não se concentra em minerais micáceos. A grande maioria de Sr de biotita e muscovita se deve ao decaimento radioativo de Rb (Goldschmidt, 1958).

As rochas regionais apresentaram concentrações de Sr de 79 a 492 ppm, enquanto solo residual apenas 39 ppm, o que ratifica elevada lixiviação de Sr das rochas pelo processo de alteração. A maioria dos sedimentos fluviais regionais (75%) apresentaram baixas concentrações de Sr (<117 ppm), com exceção dos sedimentos do Rio Jurubatuba (163-175 ppm) semelhante ao solo orgânico (155 ppm) e Rio Mogi jusante (224-432 ppm), de até 1,9 vezes acima do *background* regional, conforme ilustra Figura 4.10.

Estudo de Oliveira *et.al.* (2006) indicou sedimentos do Rio Mogi com concentrações anômalas para ETR. Neste estudo, incluímos P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co, Nb, F e Sr com composições anômalas. A hipótese também estaria associada a presença de fosfogesso em suas cabeceiras.

#### **4.4 Fosfogesso e minério de carbonatito**

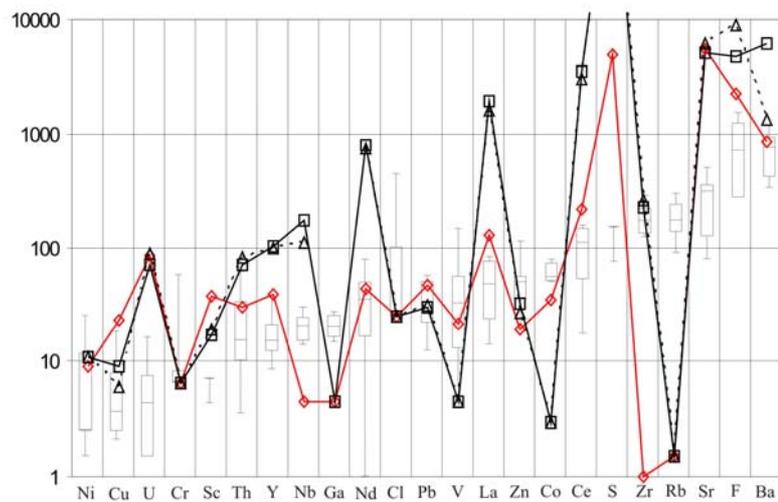
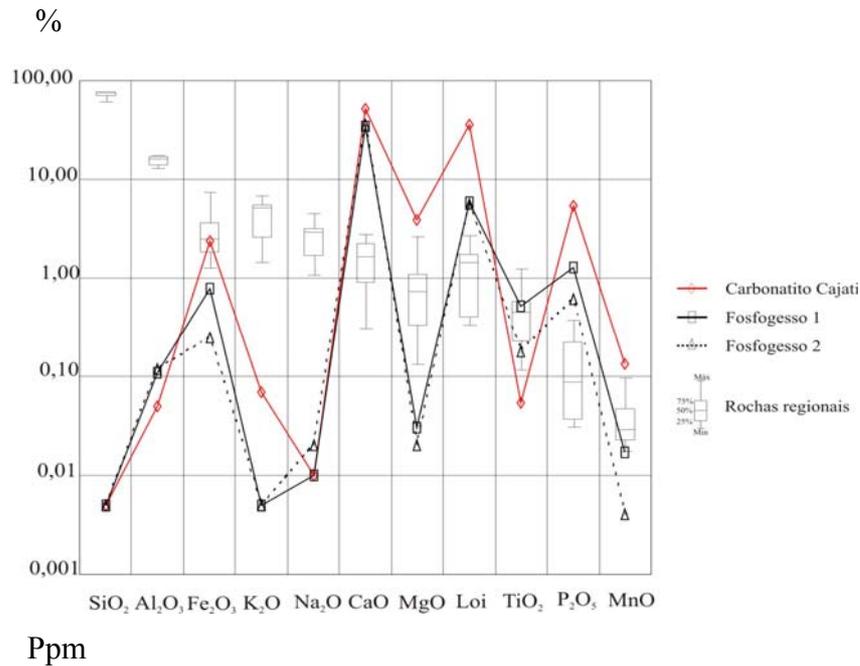
A composição química do fosfogesso e minério carbonatito de Cajati se encontram listada na Tabela 4.11.

A Figura 4.11 ilustra comparação da composição química do minério e fosfogesso com o *range* das rochas regionais. Os resultados evidenciaram uma ordem de grandeza maior para CaO, Loi, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, U, Sc, Y, Nb, Nd, La, Ce, S, Sr, F e Ba, em relação as rochas regionais.

**Tabela 4.11** – Composição química das amostras de fosfogesso e minério de Cajati.

<b>Elementos</b>	<b>MinérioCAJATI</b>	<b>I 1</b>	<b>I 2</b>
SiO <sub>2</sub>	0,005	0,005	0,005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,11	0,12
MnO	0,134	0,017	0,004
MgO	3,85	0,03	0,02
CaO	51,73	33,75	36,04
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	0,07	0,005	0,005
TiO <sub>2</sub>	0,053	0,523	0,177
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,332	1,288	0,603
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	0,77	0,25
Loi	36,16	5,84	5,6
Ba	850	6104	1351
Ce	213	3547	2980
Cl	25	25	25
Co	34	3	3
Cr	6,5	6,5	6,5
Cu	23	9	6
F	2237	4744	8987
Ga	4,5	4,5	4,5
La	126	1969	1637
Nb		171	110
Nd	44	806	737
Ni	9	11	11
Pb	46	30	31
Rb	1,5	1,5	1,5
Sc	37	17	19
Sr	5524,60	5205,40	6179,10
Th	30	69	81
U	83	71	87
V	21	4,5	4,5
Y	38	101	100
Zn	19	32	27
Zr	1	219	263
S	4965	354969	374195

Obs: resultados em cinza representam valores 0,5\*L.D. (L.D.: limite de detecção).



**Figura 4.11** – Elementos maiores e menores do carbonatito de Cajati e fosfogesso comparados às rochas regionais.

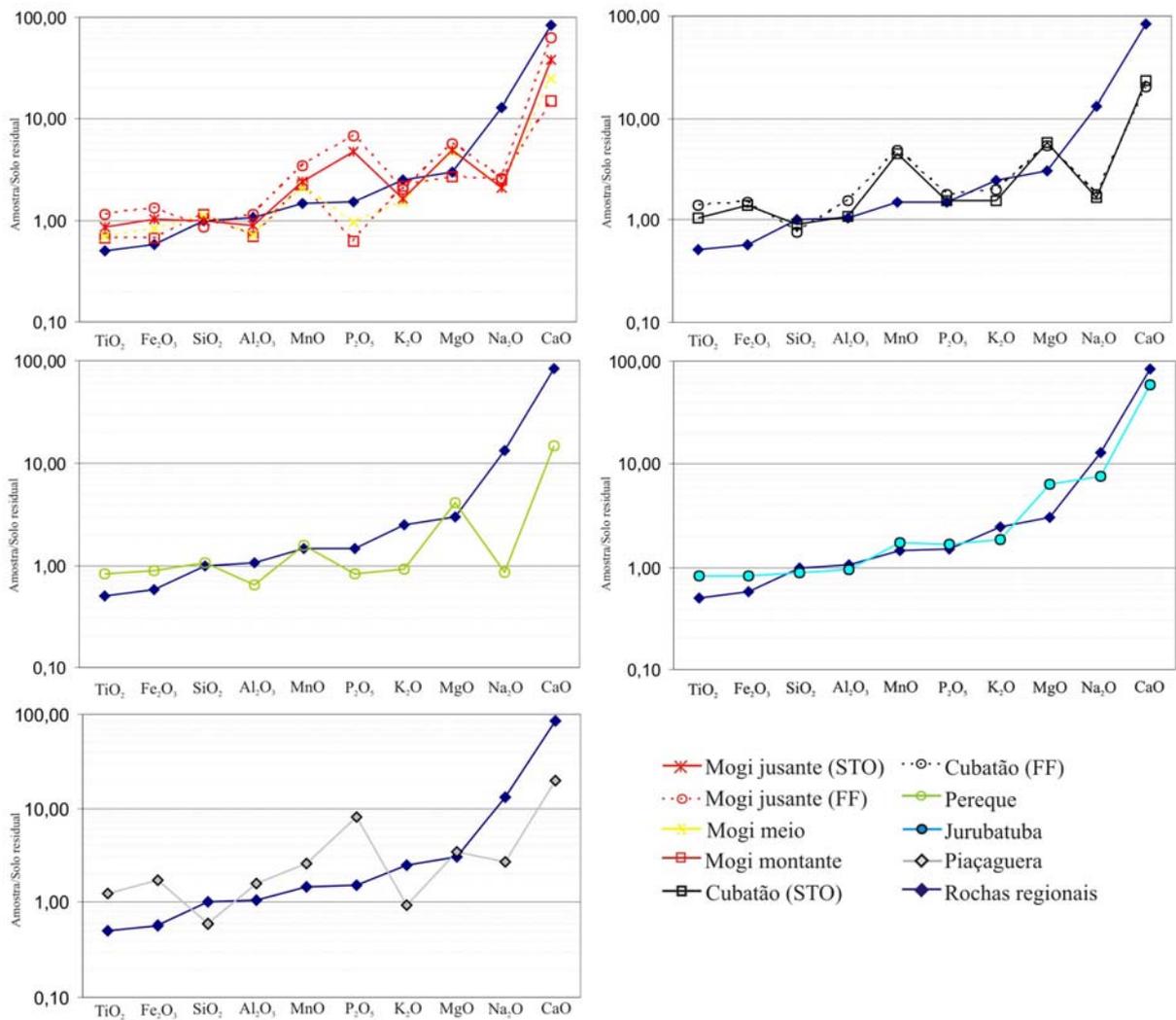
#### 4.5 Normalização com solo residual

A composição química média dos elementos maiores e menores das rochas regionais e sedimentos fluviais foram normalizadas com composição do solo residual, de maneira que forneceu discussões sobre fracionamento de elementos químicos na dinâmica de alteração de rocha e sedimentação.

Os critérios considerados foram elementos “enriquecidos” aqueles que apresentaram valor da normalização acima de 1,5; valores entre 0,5 a 1,5 elementos “semelhantes”; e valores menores que 0,5 foram considerados elementos “empobrecidos”.

A Figura 4.12 ilustra os resultados da normalização da média da composição química

das rochas e sedimentos em relação a concentração do solo residual para elementos menores.



**Figura 4.12** – Normalização da média da composição química das rochas e sedimentos fluviais com composição do solo residual

As rochas regionais em relação ao solo residual apresentam concentrações de MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O e CaO maiores, o que evidenciam que estes elementos são empobrecidos nos solos residuais, portanto, móveis na dinâmica de alteração de rochas. Ao contrário, os elementos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não variaram e TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enriqueceram no solo residual, o que evidenciaram baixa mobilidade destes elementos na dinâmica de alteração.

Os sedimentos fluviais regionais apresentaram Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com concentrações semelhantes ao solo residual, com exceção do Rio Piaçaguera com fator de 1,5 vezes a concentração do solo residual.

Para o elemento CaO todos os sedimentos fluviais apresentaram concentrações elevadas comparados ao solo residual, com fator de 14 a 62 vezes.

Para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> os sedimentos apresentaram concentrações semelhantes ao solo residual, com exceção do Rio Piaçaguera com fator de 1,7 vezes.

Os sedimentos dos rios Pereque, Piaçaguera, Mogi meio e Cubatão apresentaram

concentrações de  $K_2O$  semelhantes do solo residual, enquanto sedimentos dos rios Mogi jusante, Jurubatuba e Mogi montante apresentaram fator de 1,6 a 2,1 acima do solo residual.

Todos os sedimentos fluviais apresentaram concentrações elevadas de  $MgO$ ,  $MnO$  e  $Na_2O$  comparados ao solo residual. Os sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram fator de 7,5 vezes a concentração do solo residual para  $Na_2O$ , distintos comparados aos demais sedimentos fluviais.

Os sedimentos fluviais dos rios Mogi montante, Pereque, Mogi meio e Cubatão apresentaram concentrações de  $P_2O_5$  semelhantes ao solo residual. Enquanto sedimentos dos rios Jurubatuba, Cubatão (FF), Mogi jusante e Piaçaguera apresentaram fator de 1,6 a 7,8 vezes a concentração do solo residual. Destaque para sedimentos do Rio Mogi jusante com fator de 6,7 na fração fina e Piaçaguera com fator de 7,5 vezes.

Os sedimentos fluviais regionais apresentaram concentrações de  $SiO_2$  e  $TiO_2$  semelhantes ao solo residual.

A Figura 4.13 ilustra resultados da normalização da média da composição química das rochas e sedimentos em relação a concentração no solo residual para elementos menores.

As rochas regionais em relação ao solo residual apresentam concentrações de Y, Rb, Ce, La, Ba, Cl, U, Co e Sr maiores, o que evidenciam que estes elementos são “empobrecidos” nos solos residuais, portanto, móveis na dinâmica de alteração de rocha. Ao contrário, elementos Sc e Th não variaram e S, Ni, Nb, Ga, Nd, Zn, Pb, F, V, Zr, Cr e Cu “enriqueceram” no solo residual, o que evidenciaram baixa mobilidade destes elementos na dinâmica de alteração.

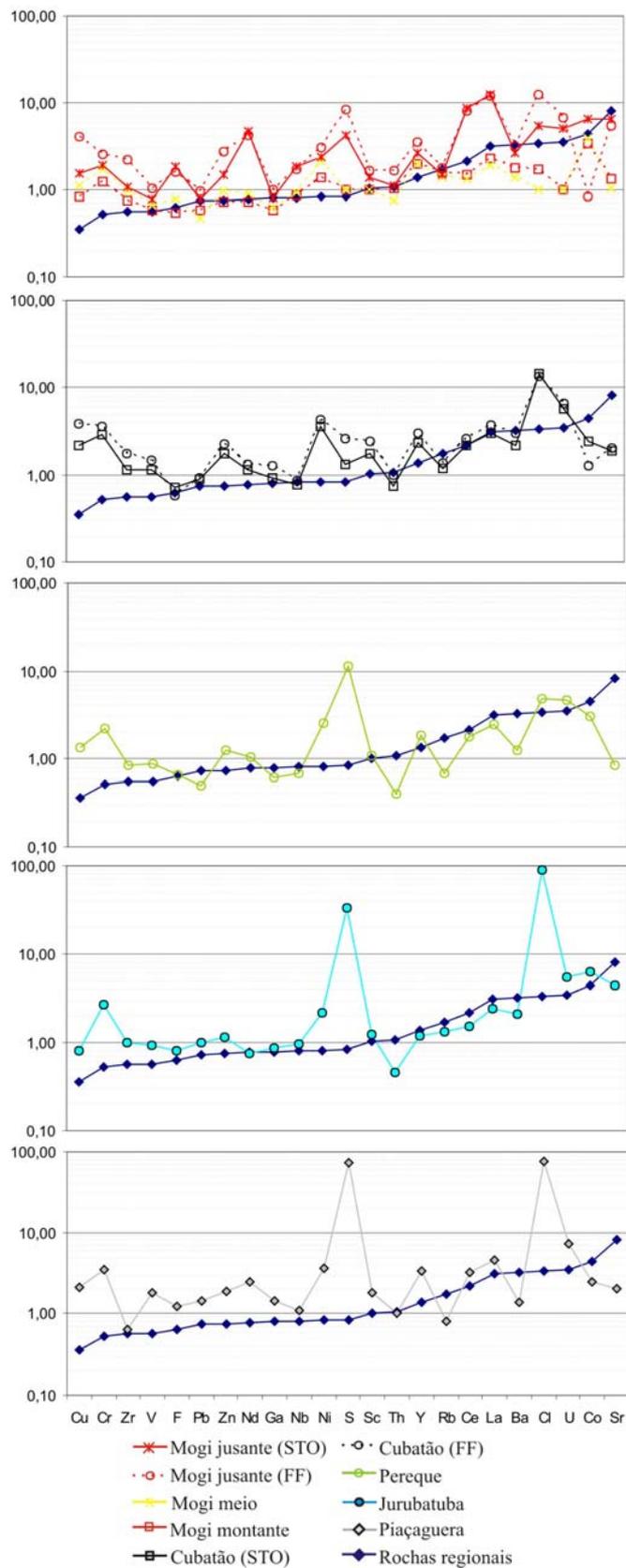
Os sedimentos fluviais do Rio Cubatão (STO) apresentaram concentrações de F, Th, Nb, Pb, Ga, Zr, V, Nd, Rb e S semelhantes ao solo residual, enquanto os elementos Zn, Sc, Sr, Cu, Ce, Ba, Y, Co, Cr, La, Ni, U e Cl apresentaram fator de enriquecimento. Na fração fina os elementos Cu, Cr, Zr, V, Zn, Ga, Ni, S, Sc, Y, Rb, Ce, La, Ba e U apresentaram maiores concentrações comparados a fração total. Apenas o elemento Co apresentou menor concentração na fração fina comparado a fração total.

Os sedimentos fluviais do Rio Pereque (STO) apresentaram concentrações de Pb, Ga, F, Rb, Nb, Sr, Zr, V, Nd, Sc, Zn, Ba e Cu semelhantes ao solo residual, enquanto os elementos Ce, Y, Cr, La, Ni, Co, U, Cl e S apresentaram fator de enriquecimento.

Os sedimentos fluviais do Rio Mogi jusante (STO) apresentaram concentrações de V, Pb, Ga, Zr, Th, Sc, Zn e Rb semelhantes do solo residual, enquanto os elementos Cu, F, Nb, Cr, Ni, Y, Ba, S, Nd, U, Cl, Co, Sr, Ce e La apresentaram-se enriquecidos. Na fração fina os elementos Cu, Cr, Zr, V, Pb, Zn, Ga, Ni, S, Sc, Th, Y, Ba, Cl e U apresentaram maiores concentrações comparados a fração total, com exceção de Co e Sr com menor concentração na fração fina comparado a fração total.

Os sedimentos fluviais do Rio Mogi meio (STO) apresentaram concentrações de Ga, V, Th, F, Nd, Nb, Zr, Zn, Cl, S, Sc, U, Sr, Cu, Ce, Ba e Rb semelhantes do solo residual, enquanto os elementos Cr, La, Y, Ni e Co apresentaram-se enriquecidos. Distintamente, chumbo apresentou-se empobrecido em relação ao solo residual.

Os sedimentos fluviais do Rio Mogi montante (STO) apresentaram concentrações de F, Ga, V, Pb, Nd, Zn, Zr, Cu, Nb, S, Sc, U, Th, Cr, Sr, Ni, Ce semelhantes do solo residual, enquanto os elementos Rb, Cl, Ba, Y, La e Co apresentaram-se enriquecidos.



**Figura 4.13** – Normalização da composição química dos sedimentos fluviais regionais e rochas com concentração do solo residual

Os sedimentos fluviais do Rio Jurubatuba apresentaram concentrações de Nd, F, Cu,

Ga, V, Nb, Zr, Pb, Zn, Y, Sc e Rb semelhantes do solo residual, enquanto elementos Ce, Ba, Ni, La, Cr, Sr, U, Co, S e Cl apresentaram-se enriquecidos. Destaca o elementos Th como empobrecido em relação ao solo residual.

Os sedimentos fluviais do Rio Piaçaguera apresentaram concentrações de Zr, Rb, Th, Nb, F, Ba, Pb e Ga semelhantes do solo residual, enquanto Sc, V, Zn, Sr, Cu, Co, Nd, Ce, Y, Cr, Ni, La, U, S e Cl apresentaram-se enriquecidos.

A Figura 4.14 apresenta resultados em ordem crescente dos valores da normalização para cada perfil de sedimento fluvial. Neste tipo de gráfico é possível visualizar elementos químicos associados frente ao fator de semelhante das composições do solo residual. Neste sentido, algumas observações do comportamento dos elementos químicos são obtidas.

Por exemplo, concentrações dos elementos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  foram semelhantes ao solo residual para todos os sedimentos fluviais analisados na fração total. Isto ocorre também para os elementos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com exceção dos sedimentos do Rio Piaçaguera, com fator de enriquecimento de 1,5 e 1,7, respectivamente.

Os elementos CaO, MgO, MnO e  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentaram fator de enriquecimento para todos os sedimentos fluviais em relação as concentrações do solo residual. Destaque para CaO com fator de enriquecimento de 59 para o Rio Jurubatuba, enquanto MnO varia de 2.6 a 6.3, e MgO de 1.6 a 4.5 vezes a concentração do solo residual.

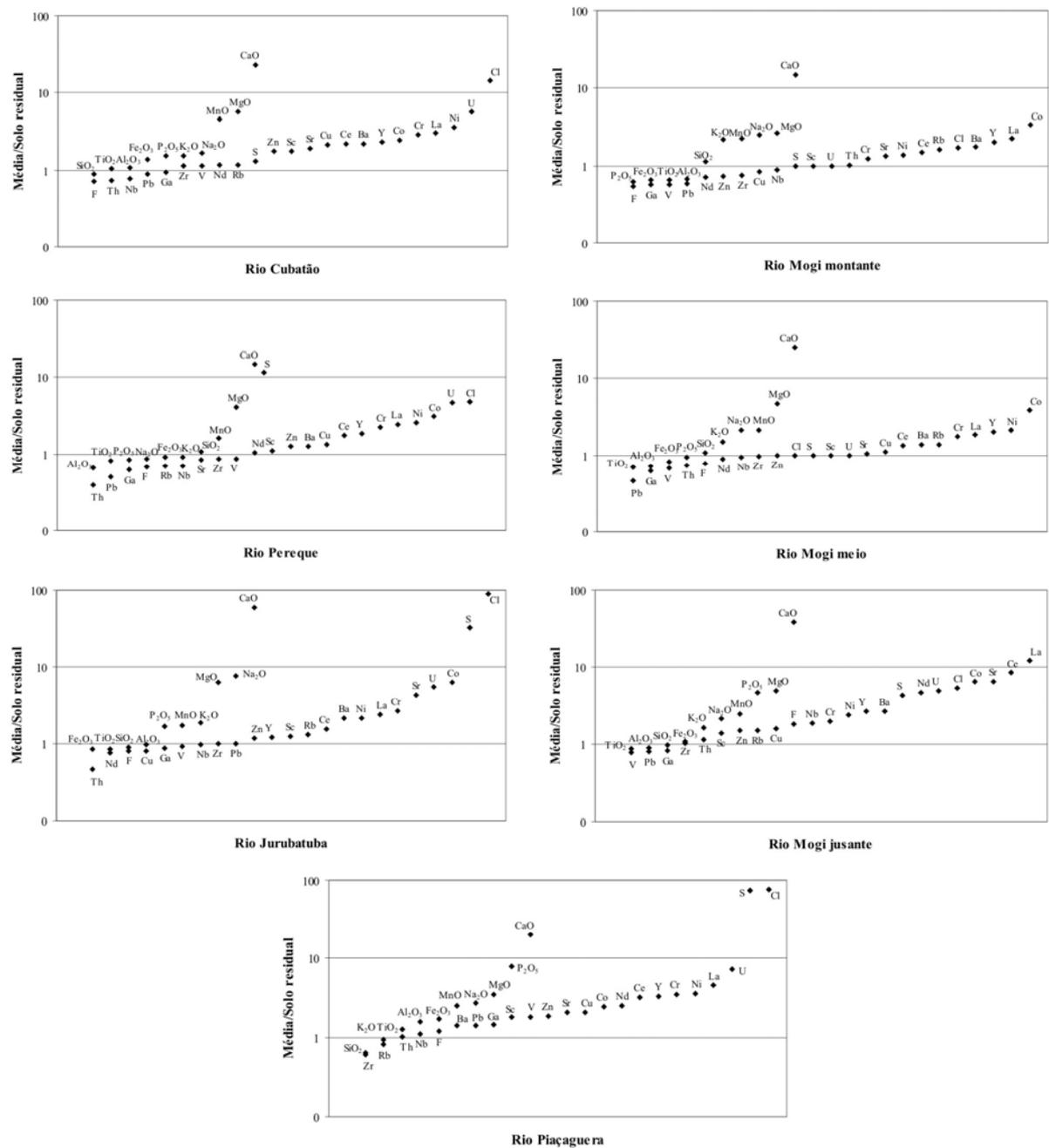
Os sedimentos dos rios Cubatão, Pereque, Mogi meio e montante apresentaram concentrações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  semelhante do solo residual com exceção para sedimentos dos rios Mogi jusante (fator = 4.7), Piaçaguera (fator = 7.8) e Jurubatuba (fator = 1.6).

Para elementos menores destacam-se Ga, Zr e Pb com composição nos sedimentos fluviais semelhantes ao solo residual. Isto também ocorre para F, Nb, Nd, Rb e V; porém sedimentos do Rio Mogi jusante apresentaram fator de enriquecimento para F (1.8); Nb (1.8); e Nd (4.6); enquanto sedimentos do Rio Piaçaguera apresentaram para Nd (2.4) e V (1.8).

Os sedimentos fluviais regionais apresentaram Cl, Co, Cr, La, Ni, U e Y com fator de enriquecimento em relação ao solo residual. Os sedimentos do Rio Jurubatuba e Piaçaguera apresentaram fatores de 90 e 75, respectivamente. Para cobalto variou de 2.4 a 6.5, com destaque para Rio Mogi jusante (6.5). O elemento cromo variou de 1.2 (Mogi montante) a 3.4 (Piaçaguera), atribuído a elevada quantidade de granada nos sedimentos que devem contribuir com esta significativa quantia de Cr nos sedimentos. Para lantânio fator variou de 1.8 (Mogi meio) a 12.3 (mogi jusante), sendo sedimentos do Piaçaguera e Mogi jusante com fator de enriquecimento de La até duas vezes os demais sedimentos, e o caso particular do sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante com fator de 12.3.

Uranio e itrio apresentaram fator de enriquecimento nos sedimentos, com exceção do Rio Mogi montante e meio com valores semelhantes ao solo residual, ou seja, abaixo do limite de detecção do método.

A Figura 4.14 ilustra os elementos em ordem crescente dos resultados da normalização das composições químicas dos elementos maiores e menores com composição do solo residual analisado na área de estudo.



**Figura 4.13** – Normalização da composição química dos sedimentos fluviais (fração total) com concentração do solo residual

## V - GEOQUIMICA ISOTÓPICA

### 5.1 Isótopos de Sr

#### 5.1.1 EXTRAÇÃO TOTAL

A Tabela 5.1 apresenta a composição isotópica de Sr para as rochas regionais.

**Tabela 5.1** – Composição isotópica de Sr das rochas regionais

Amostras	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro
<b>P8B</b>	0,918198	0,000099
<b>P8A</b>	0,716294	0,000043
<b>P9</b>	0,719316	0,000028
<b>P10</b>	0,754004	0,000075
<b>R1</b>	0,73296	0,000094
<b>P11A</b>	0,727003	0,000027
<b>P11B</b>	0,725324	0,000047

As razões isotópicas  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  das rochas regionais apresentaram correlação negativa com concentrações de Sr e positiva com Rb, conforme ilustra a Figura 5.1.

A amostra do biotita gnaiss (P-8B) com razão  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de 0,918198 apresentou composição bastante radiogênica, atribuída à fácies enriquecidas em biotita e feldspato potássico dos gnaisses do *Complexo Costeiro*, já que estes minerais são portadores de altos conteúdos de Rb e, portanto, apresentam alto teor de  $^{87}\text{Sr}$  (radiogênico). Ao contrário, muscovita quartzo gnaiss (P-8A) com plagioclásio oftalmítico, apresentaram razão  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de 0,716294; isto porque plagioclásio apresenta altas concentrações de Sr e baixas de Rb e, portanto, baixas razões  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ . A composição intermediária foi razão  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de 0,754004 para amostra do granito Serra do Morrão (P10).

As equações de mistura foram calculadas para os seguintes *end-members*: (i) biotita gnaiss - muscovita quartzo gnaiss; (ii) biotita gnaiss – granito; (iii) granito – muscovita quartzo gnaiss conforme ilustra a Figura 5.2.

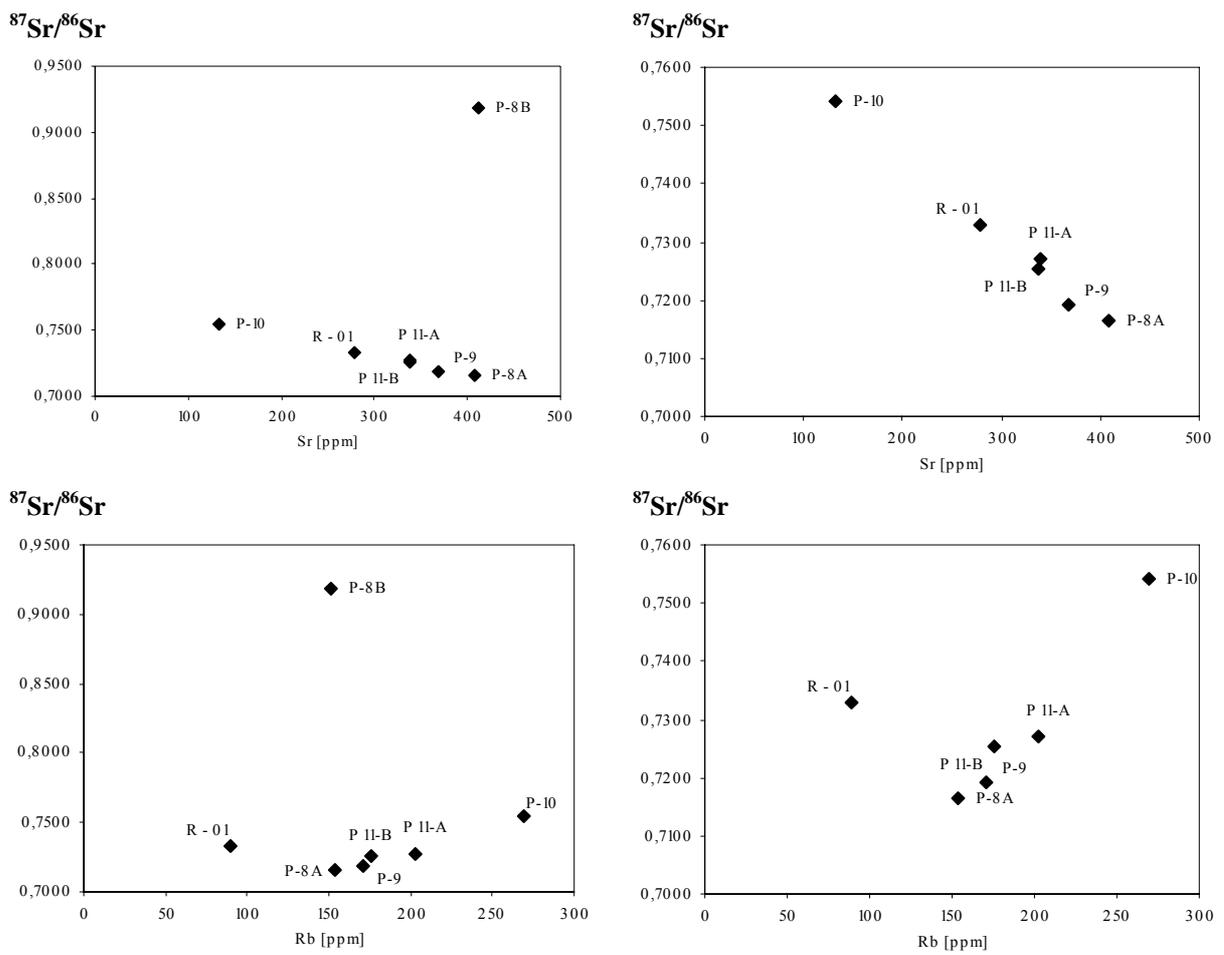


Figura 5.1 – Diagrama binário  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  com concentrações de Rb e Sr das rochas regionais

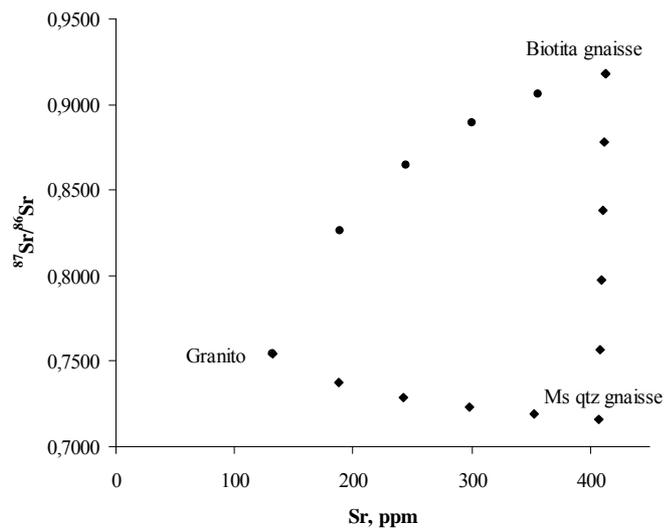
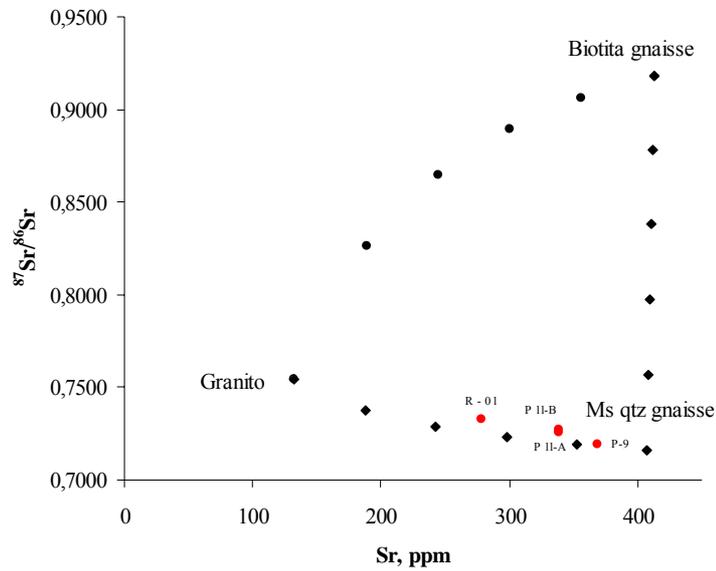


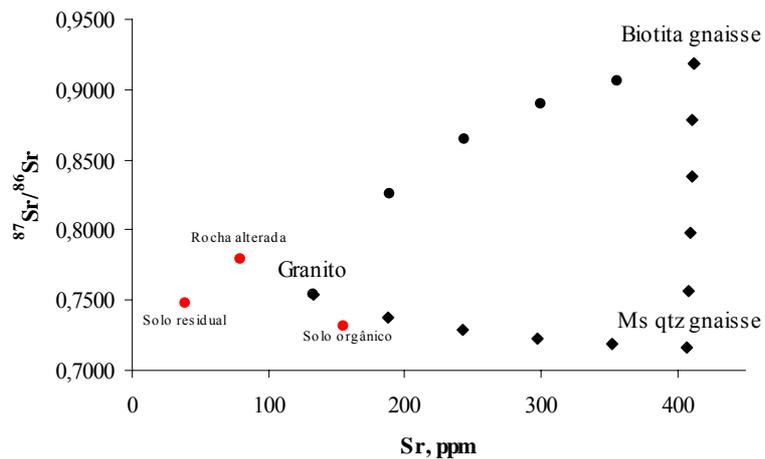
Figura 5.2 - Trends de mistura para *end-members*: (i) biotita gnaiss - muscovita quartzo gnaiss; (ii) biotita gnaiss – granito; (iii) granito – muscovita quartzo gnaiss.

As demais rochas regionais como muscovita biotita granito (P9), biotita gnaiss (P11A), bolsão granítico (P11B) e biotita quartzo gnaiss milonito (R1) apresentaram composições isotópicas dentro do campo ternário dos *trends* de mistura das rochas graníticas e gnáissicas, conforme ilustra a Figura 5.3.



**Figura 5.3** - Composições isotópicas de rochas comparadas ao campo ternário das rochas graníticas e gnáissicas.

O elemento Sr é móvel na dinâmica de alteração de rocha. A Figura 5.4 ilustra composições isotópicas do solo residual ( $0,7481 \pm 0,00007$ ), solo orgânico ( $0,7309 \pm 0,00009$ ) e rocha alterada ( $0,7785 \pm 0,00002$ ), comparada ao campo ternário das rochas regionais. É notável o fracionamento de Sr na dinâmica de alteração rocha-solo.



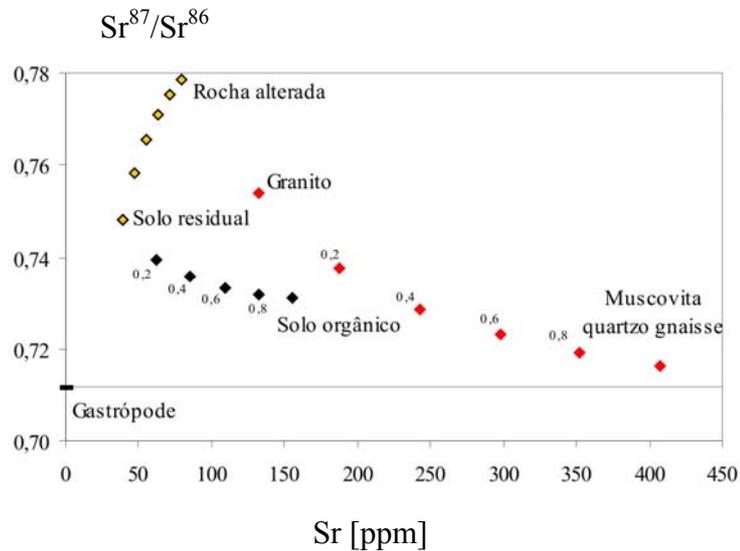
**Figura 5.4** – Composições isotópicas do solo residual, solo orgânico e rocha alterada comparadas ao campo ternário das rochas regionais.

No manto de intemperismo destacam-se quatro *end-members*, a saber: (i) solo residual; (ii) solo orgânico; (iii) rocha alterada; e (iv) carbonato biogênico. Este último, está representado pela concha de Gastrópode (Classe Terrestre Subulinidae seg. <http://www.conchasbrasil.org.br/conquiliologia/especies.asp?family=SUBULINIDAE>, Foto 4.1) inserida no solo orgânico com razão  $Sr^{87}/Sr^{86}$  de  $0,7114 \pm 0,00004$ .



**Foto 4.1** – Gastrópode

A Figura 5.5 ilustra *trends* de mistura para os *end-members* considerados no manto de intemperismo.



**Figura 5.5** – *Trends* de mistura dos reservatórios geoquímicos do manto de intemperismo e rochas regionais

Os processos geológicos atuantes na dinâmica de superfície em escala de bacia hidrográfica deverão resultar na mistura de materiais que possuem composições químicas e isotópicas em função dos tipos de rochas, solos, poeira atmosférica, biota e/ou contaminação antrópica.

O solo orgânico e solo residual apresentaram composições isotópicas dentro do intervalo das rochas regionais. No entanto, significativo fracionamento de Sr atribuído a elevada mobilidade deste elemento na dinâmica de superfície.

A composição menos radiogênica está representada pela amostra de concha de gastrópode com razão  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de 0,7114; o que é normal, já que carbonatos apresentam baixa razão Rb/Sr.

A Tabela 5.2 apresenta as composições isotópicas de Sr da extração total dos sedimentos fluviais regionais.

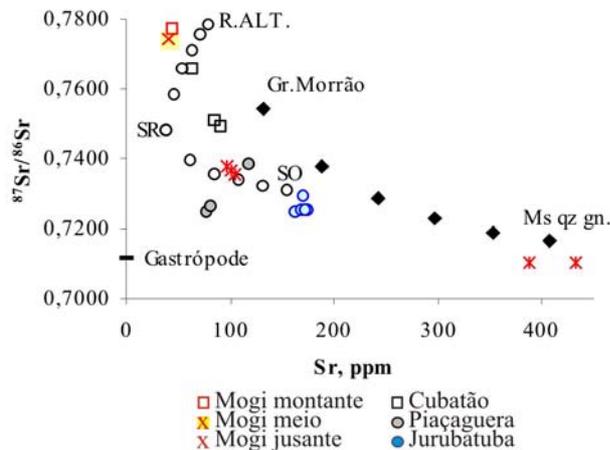
**Tabela 5.2 – Composições isotópicas da extração total dos sedimentos fluviais analisados**

Rios	Profundidade	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Total)	Erro	$\epsilon_{\text{Sr}}$
Cubatão (FF)	0-10	0,750728	0,000086	58.6
	10-20	0,749109	0,000015	56.3
	30-50	0,765639	0,000011	79.6
Mogi - meio (STO)	0-10	0,777062	0,000018	95.7
	20-30	0,774401	0,000051	92.0
Mogi - montante (STO)	20-30	0,776868	0,000028	95.5
Mogi - jusante (STO)	0-5	0,710371	0,000109	1.7
	5-10	0,710199	0,000018	1.5
	10-20	0,737798	0,000033	40.4
	20-30	0,736827	0,000095	39.0
	40-50	0,735642	0,000100	37.3
Mogi - jusante (FF)	0-10	0,741729	0,000095	45.9
	10-20	0,721151	0,000099	16.9
	40-50	0,724644	0,000085	21.8
Piaçaguera (STO)	0-10	0,724715	0,000071	21.9
	0-10 Argila	0,747883	0,000148	54.6
	10-20	0,738339	0,000077	41.1
	40-50	0,7264	0,000077	24.3
Jurubatuba (STO)	0-5	0,724891	0,000037	22.2
	5-10	0,728910	0,000117	27.8
	10-20	0,724639	0,000011	21.8
	20-30	0,724958	0,000017	22.3
	40-50	0,725312	0,000019	22.8

Os sedimentos fluviais regionais apresentaram razões isotópicas de Sr que variaram de 0,71019 a 0,77706; dentro do intervalo das rochas regionais, com exceção dos sedimentos do Rio Mogi jusante nas profundidades superficiais (0-5 e 5-10 cm), com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  respectivamente de 0,71019 e 0,71037. Estas composições foram inclusive menos radiogênicas do que carbonatos biogênicos (gastrópode), que possuem razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,71142, conforme ilustra a Figura 5.6.

Os sedimentos do Rio Cubatão apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de 0,74910 a 0,76563; dentro do campo ternário dos gnaisses graníticos, rocha alterada e solo residual.

Os sedimentos imaturos do Rio Mogi montante (0,7768) e Mogi meio (0,7744-0,7770) apresentaram composições radiogênicas, dentro do intervalo das composições da rocha alterada e solo residual, com predomínio de composições da rocha alterada. Provavelmente, reflete composição isotópica de minerais primários ainda não alterados pelo intemperismo, como por exemplo, biotita e feldspato potássico.



**Figura 5.6** – Composições isotópicas dos *trends* de mistura e sedimentos fluviais regionais (SR-Solo residual; SO-Solo orgânico; RALT – rocha alterada)

Os sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de 0,7246 a 0,7289; com composições menos radiogênica do que solo orgânico, porém dentro do intervalo das composições das rochas regionais.

Os sedimentos do Rio Piaçaguera apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de 0,7247 a 0,7478; com composições dentro do intervalo ternário de rochas regionais, solo orgânico e solo residual.

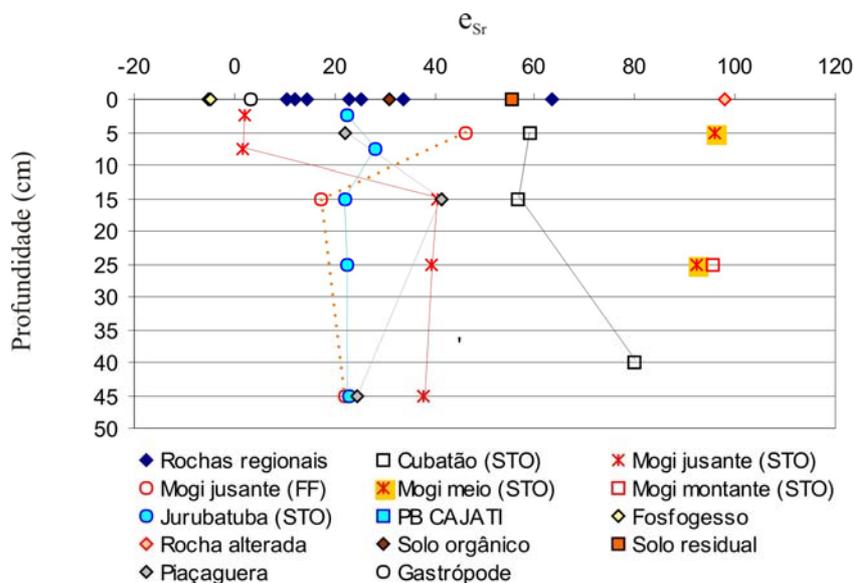
O critério para definir composições anômalas de Reimann *et al.* (2005) aplicados para as composições isotópicas de Sr nos sedimentos fluviais regionais mostraram que sedimentos do Rio Mogi jusante apresentaram composições isotópicas de Sr anômalas nos intervalos de profundidade 0-5 cm e 5-10 cm. Este fato em conjunto com composições anômalas de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Nd, La, Ce, Co, Nb, F e Sr, supostamente estaria associado a contaminação por fosfógeno.

Hess *et al.* (1986) e Capo *et al.* (1998) apresentaram boas indicações de estudo de proveniência a partir da definição de assinaturas isotópicas de Sr com a normalização das composições isotópicas dos materiais geológicos com composições de referência. Neste sentido, as composições isotópicas foram normalizadas conforme a *Equação (1)*.

$$e[X] = 10^3 [(RX_{amostra}/RX_{referência}) - 1] \quad \text{Equação (1)},$$

onde  $X$  = elemento conservativo da mistura; e  $RX$  = razão isotópica do elemento conservativo da mistura.

Os valores  $e_{\text{Sr}}$  foram calculados a partir das razões isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos materiais geológicos com extração total e normalizados com a composição do mar (0,709; Faure, 1986) e se encontram ilustrados na Figura 5.7.



**Figura 5.7** – Valores de  $e_{Sr}$  dos reservatórios geoquímicos analisados em extração total

Os valores de  $e_{Sr}$  variaram de + 10,3 a + 63,5 para rochas regionais e + 98,1 para rocha alterada pelo intemperismo. Os solos apresentaram valores de + 31 para solo orgânico e + 55,1 para solo residual, dentro do padrão isotópico das rochas regionais. As composições do gastrópode apresentam valores de + 3,4; semelhantes às águas superficiais do Rio Mogi jusante (+3,2) que, no entanto, diferem das águas superficiais de montante + 17,7. Os sedimentos fluviais do rio Mogi montante e meio, imaturos, apresentaram  $e_{Sr}$  de +92,2 a +96, dentro do padrão isotópico das rochas regionais e semelhantes as assinaturas da rocha alterada. Distintamente, sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante apresentaram valores +1,7 e +1,9; distintos dos demais sedimentos que variaram de + 17,1 a + 96.

As composições isotópicas do minério e resíduo das indústrias de fertilizantes se encontram listadas na Tabela 5.3 e, distintamente, apresentaram assinaturas isotópicas com valores negativos de  $e_{Sr}$  (-5 e -4,9).

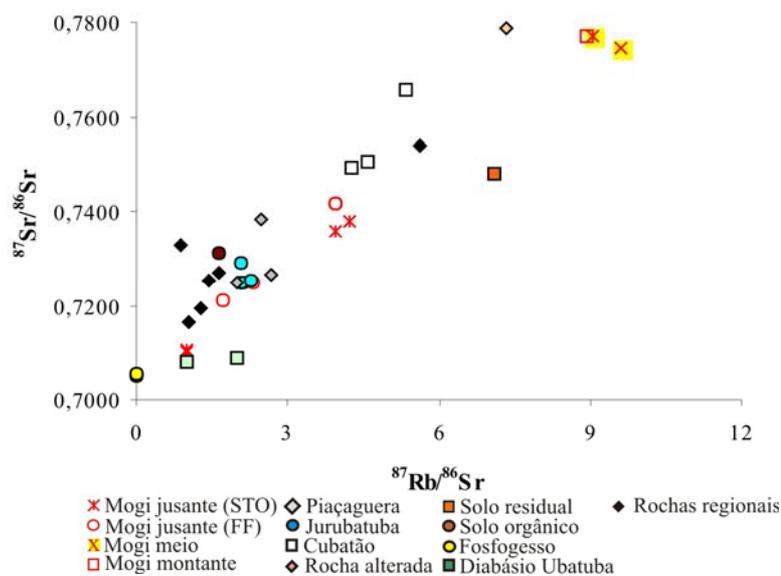
**Tabela 5.3** – Composições isotópicas de Sr do minério de Cajati e fosfogesso de indústrias de Cubatão

	$^{87}Sr/^{86}Sr$ Total	Erro	$e_{Sr}$
<b>Minério de Cajati</b>	0.705072	0.000098	-5.5
<b>Fosfogesso (I1)</b>	0.705445	0.000024	-5.0
<b>Fosfogesso (I2)</b>	0.705487	0.000024	-5.0

De fato, pelo padrão isotópico em relação às composições da água do mar, os sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante pode apresentar mistura de composições isotópicas de Sr proveniente de duas fontes principais: a primeira corresponde aos compartimentos geológicos naturais como rochas regionais, solos, águas, aerossóis e matéria orgânica; e a segunda, corresponde ao fosfogesso depositado nas cabeceiras desta drenagem.

Entretanto, Asahara *et.al.* (1999) observaram pelo método Rb-Sr em sedimentos pelíticos boas informações da fonte de materiais. Os sedimentos do Atlântico predominaram composições que refletem materiais continentais com altas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , comparados ao norte do Pacífico com mistura de materiais continentais (altas razões) e materiais vulcânicos (baixas razões).

Esta relação foi aplicada para tipos de rochas, sedimentos fluviais e solos que compõem a área da bacia hidrográfica, conforme ilustrado na Figura 5.8.



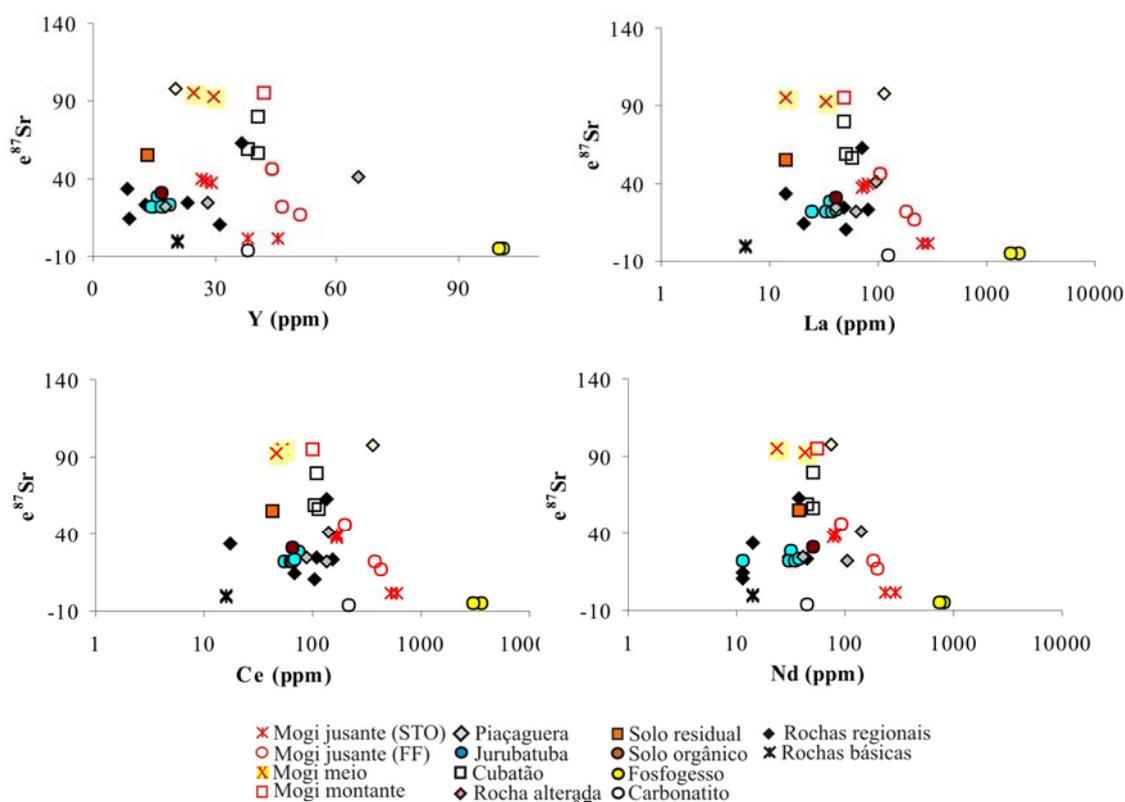
**Figura 5.8** – Diagrama Rb-Sr dos materiais geológicos analisados

As rochas gnáissicas e graníticas do *Complexo Costeiro* apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7162 a 0,7540; radiogênicas comparados aos diques básicos de Ubatuba com razões de 0,708 e 0,709 (Cordani *et.al.* 1980). Neste caso, sedimentos fluviais apresentaram razões de 0,7101 a 0,7744; dentro do intervalo das composições isotópicas de Sr para rochas do *Complexo Costeiro*.

Entretanto, o resíduo industrial constituído de gesso, anidrita e impurezas do beneficiamento de carbonatito, apresentaram razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,70544 e 0,70548 para duas indústrias de Cubatão; razões estas muito baixas comparadas ao intervalo das rochas regionais.

Neste caso, a hipótese de mistura de composições isotópicas de Sr proveniente dos resíduos industriais nos sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante, com baixas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , podem ser refutadas na medida em que as composições estariam relacionadas ao *end-member* rochas básicas. Porém, isto foi admitido como improvável devido à baixa proporção em área destas rochas na bacia hidrográfica, e a pequena proporção de minerais de associação básica nos sedimentos analisados.

Além do mais, composições anômalas de ETR nestes sedimentos corroboram com associação direta com resíduos industriais, já que estes elementos não estão enriquecidos nas rochas básicas, conforme ilustra a Figura 5.9.



**Figura 5.9** – Assinaturas isotópicas de  $e^{87}\text{Sr}$  em relação a concentração de ETR.

De fato, assinaturas isotópicas de Sr em conjunto com elementos terras raras apresentaram boas informações da proveniência de elementos químicos. Por exemplo, assinaturas isotópicas de Sr dos sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante ( $e^{87}\text{Sr} = +1,7$ ) poderia estar associado a contribuição das rochas básicas ( $e^{87}\text{Sr} = -1,6$ ). No entanto, enriquecimento de Y, La, Ce e Nd em relação aos demais sedimentos fluviais, rochas e solos da região, estão diretamente associados com fosfogesso do que associados a rochas básicas (Figura 5.9).

### 5.1.2 EXTRAÇÃO PARCIAL

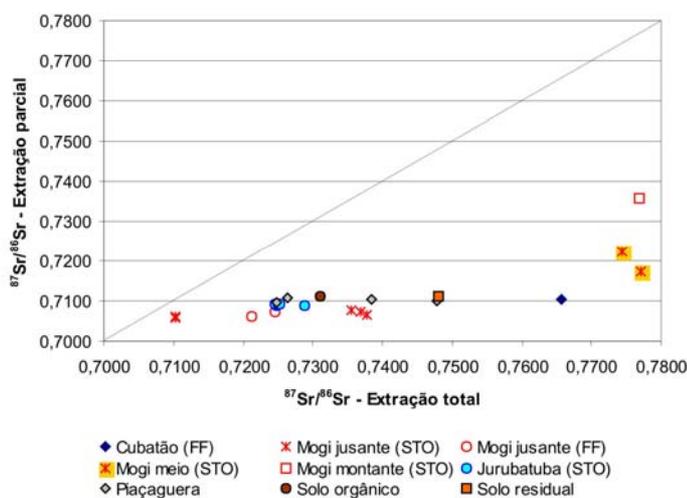
A extração parcial dos sedimentos fluviais tem finalidade fornecer composições isotópicas de Sr presentes na estrutura cristalina dos minerais alterados pelo intemperismo, adsorvidos nos minerais resistatos, de íons dissolvidos em solução proveniente das águas superficiais e subterrâneas, como também das águas de chuva e aerossóis.

A Tabela 5.4 apresenta as composições isotópicas de Sr da extração em ácido acético dos sedimentos fluviais analisados e solos.

**Tabela 5.4** – Composições isotópicas da extração parcial em ácido acético dos sedimentos fluviais e solos

Rios	Profundidade (cm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (HAc)	Erro	$\epsilon_{\text{Sr}}$
Cubatão (STO)	0-5	0.71615	0.000093	9.9
	5-10	0.71756	0.000108	11.8
	10-20	0.716703	0.000136	10.6
	20-30	0.71431	0.000144	7.3
	40-50	0.71344	0.000435	6.0
Cubatão (FF)	30-50	0.71051	0.000099	1.9
Mogi jusante (STO)	0-5	0.706188	0.000069	-4.2
	5-10	0.70561	0.000028	-5.0
	10-20	0.70637	0.000071	-3.9
	20-30	0.707119	0.000066	-2.9
	40-50	0.70762	0.000120	-2.2
Mogi jusante (FF)	10-20	0.706187	0.000101	-4.2
	40-50	0.707451	0.000119	-2.4
Mogi meio (STO)	0-10	0.717353	0.000032	11.6
	20-30	0.722172	0.000015	18.3
Mogi montante (STO)	20-30	0.735849	0.000018	37.6
Jurubatuba (STO)	0-5	0.708965	0.000136	-0.3
	5-10	0.70895	0.000156	-0.3
	10-20	0.70923	0.000050	0.1
	20-30	0.709241	0.000235	0.1
	40-50	0.709325	0.000086	0.2
Solo orgânico	-	0.71123	0.000063	2.9
Solo residual	-	0.71121	0.000032	2.9
Piaçaguera	0-10	0.709733	0.000071	0.8
	0-10 Argila	0.710109	0.000022	1.3
	10-20	0.710228	0.000046	1.5
	40-50	0.710605	0.000019	2.0

A Figura 5.10 ilustra composições isotópicas de Sr dos sedimentos fluviais regionais com extração parcial comparado a extração total.



**Figura 5.10** – Diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (fração total) versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (extração parcial)

Na extração total as composições apresentaram ampla variação das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,7101 a 0,7770); comparadas a extração parcial com menor variação das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,7056 a 0,7358).

A Tabela 5.5 apresenta a composição isotópica da extração em ácido clorídrico dos sedimentos fluviais analisados.

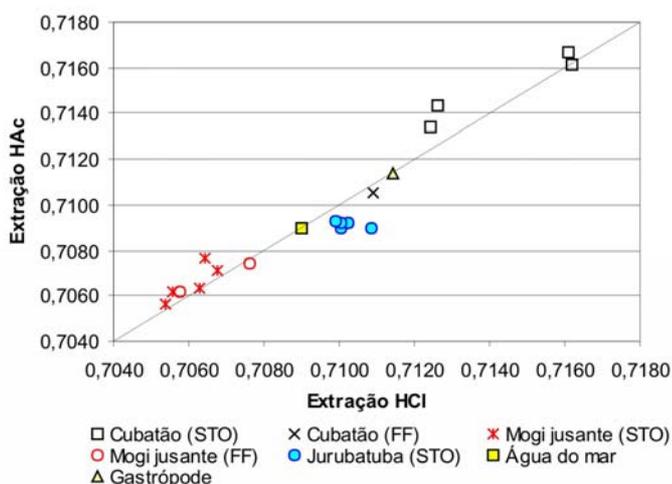
**Tabela 5.5** – Composições isotópicas de Sr da extração em ácido clorídrico dos sedimentos fluviais

Rios	Profundidade (cm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (HCl)	Erro
Cubatão (STO)	0-5	0.716176	0.000032
	10-20	0.716091	0.000125
	20-30	0.712620	0.000449
	40-50	0.712450	0.000178
Cubatão (FF)	0-10	0.718113	0.000073
	10-20	0.717969	0.000104
	30-50	0.710890	0.000149
Mogi jusante (STO)	0-5	0.705556	0.000053
	5-10	0.705383	0.000023
	10-20	0.706264	0.000067
	20-30	0.706779	0.000104
	40-50	0.706413	0.000068
Mogi jusante (FF)	0-10	0.706484	0.000048
	10-20	0.705780	0.000034
	40-50	0.707641	0.000190
Jurubatuba (STO)	0-5	0.710850	0.000135
	5-10	0.710041	0.000133
	10-20	0.710254	0.000080
	20-30	0.710024	0.000013
	40-50	0.709926	0.000017

A extração em ácido clorídrico tem como objetivo extrair composições isotópicas de carbonatos, matéria orgânica, ou mesmo, alguns argilominerais. Neste estudo, foram comparadas composições isotópicas de Sr da extração parcial em ácido acético e ácido clorídrico. O ácido acético representa um dos ácidos livres de águas da chuva, variando de 10 a 70% para eventos individuais e atingindo 44% na média (Leal, *et.al.*, 2004).

As composições isotópicas foram semelhantes para os dois ácidos com variações inferiores a 0,001. Os resultados, ilustrados na Figura 5.11, apresentaram composições inferiores da água do mar (0,709) para sedimentos do Rio Mogi jusante (0,7053 a 0,7076), e composições semelhantes à água do mar para os sedimentos do Rio Jurubatuba, principalmente na extração em ácido acético com pequenas variações de 0,001 menos radiogênica comparado ao ácido clorídrico. As composições no Rio Jurubatuba corroboram com hipótese da influência da cunha salina, seja pela oscilação das marés ou aerossóis oceânicos, inclusive com composições anômalas para Na e Cl.

Assim, composições isotópicas da extração parcial em ácido acético podem corresponder uma boa aproximação da composição isotópica das águas intersticiais nos sedimentos analisados.



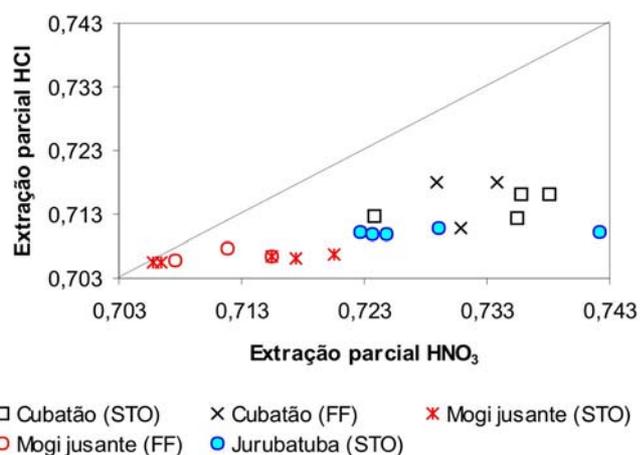
**Figura 5.11** – Diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (extração HCl) versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (extração HAc)

Ao contrário do ácido clorídrico que lixívia Sr de carbonatos, matéria orgânica e alguns argilominerais, a composição isotópica em  $\text{HNO}_3$  tem maior poder de extração de Sr de minerais resistentes. A Tabela 5.6 apresenta as composições isotópicas de Sr da extração em ácido nítrico dos sedimentos fluviais analisados.

**Tabela 5.6** – Composições isotópicas de Sr da extração parcial com ácido nítrico dos sedimentos fluviais analisados

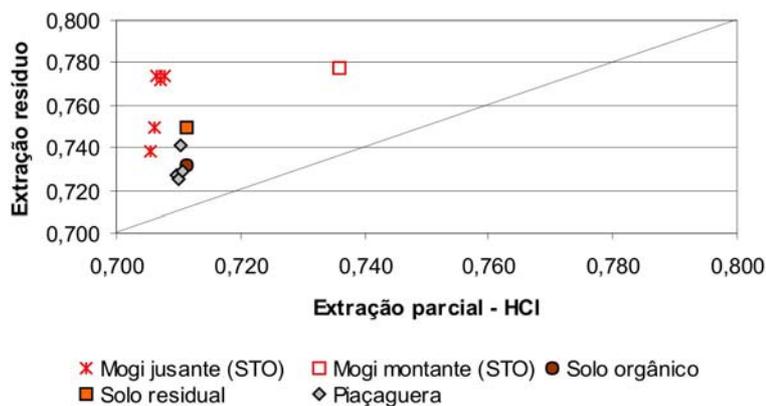
Rios	Profundidade (cm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\text{HNO}_3$ )	Erro
Cubatão (STO)	0-5	0.735790	0.000140
	10-20	0.738138	0.000035
	20-30	0.723746	0.000097
	40-50	0.735440	0.000103
Cubatão (FF)	0-10	0.733850	0.000103
	10-20	0.728948	0.000074
	30-50	0.730820	0.000058
Mogi jusante (STO)	0-5	0.706517	0.000057
	5-10	0.705848	0.000003
	10-20	0.717368	0.000086
	20-30	0.720599	0.000153
	40-50	0.715510	0.000079
Mogi jusante (FF)	0-10	0.715446	0.000029
	10-20	0.707600	0.000099
	40-50	0.711782	0.000045
Jurubatuba (STO)	0-5	0.729045	0.000011
	5-10	0.722636	0.000016
	10-20	0.742200	0.000078
	20-30	0.723691	0.000016
	40-50	0.724731	0.000020

A comparação da extração parcial entre HCl e  $\text{HNO}_3$  demonstrou composições isotópicas em ácido nítrico com ampla variação das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7058 a 0,7422; comparadas a HCl (Figura 5.12) com variação de 0,7053 a 0,7181. Nota-se que sedimentos do Rio Mogi jusante nos intervalos superficiais (0-5 cm e 5-10 cm) apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  semelhantes para os dois métodos de extração parcial.



**Figura 5.12** – Diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (extração HCl) versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (extração  $\text{HNO}_3$ )

A Tabela 5.7 apresenta as composições isotópicas de Sr do resíduo da extração parcial dos sedimentos fluviais analisados, que representam composições isotópicas de minerais resistentes para extrações parciais em HAc, HCl e HNO<sub>3</sub>. As composições apresentaram ampla variação das razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de 0,7255 a 0,7774; conforme ilustra a Figura 5.13.



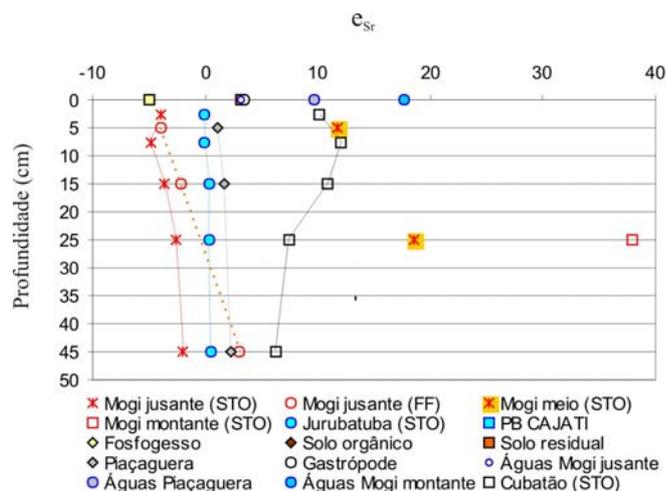
**Figura 5.13** – Diagrama <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (extração HCl) versus <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (extração resíduo)

**Tabela 5.7** – Composições isotópicas de Sr do resíduo da extração parcial dos sedimentos analisados.

	Profundidade	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Erro
<b>Mogi jusante (STO)</b>	0-5	0,749570	0,000135
	5-10	0,738689	0,000096
	10-20	0,773951	0,000100
	20-30	0,772242	0,000329
	40-50	0,774112	0,000112
<b>Mogi meio (STO)</b>	0-10	0,778342	0,000461
	20-30	0,776567	0,000075
<b>Mogi montante (STO)</b>	20-30	0,777456	0,000141
<b>Solo orgânico</b>	-	0,732117	0,000045
<b>Solo residual</b>	-	0,749451	0,000093
<b>Piaçaguera</b>	0-10	0,727088	0,000060
	0-10 Argila	0,725544	0,000046
	10-20	0,741574	0,000038
	40-50	0,729260	0,000028

As razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da extração em HAc dos sedimentos foram normalizadas com a composição da água do mar e comparadas com composições das águas superficiais e fosfogesso, conforme ilustra Figura 5.14. Os resultados evidenciaram sedimentos do Rio Mogi jusante com padrão isotópico semelhante do resíduo fosfogesso para intervalos superficiais (0-5 e 5-10 cm).

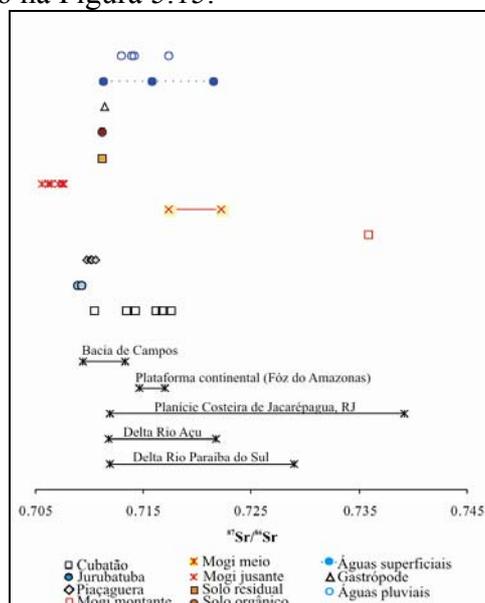
Isto, em conjunto com composições anômalas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ce, La, Nd, Nb e Sr nestes sedimentos, corroboram com hipótese de contaminação por fosfogesso nos sedimentos fluviais do Rio Mogi, embora localmente, já que sedimentos do meio e montante desta drenagem apresentaram padrão isotópico das águas superficiais.



**Figura 5.14** – Valores de  $e_{Sr}$  dos sedimentos analisados em extração parcial

Cordani *et.al.* (2004) estudaram sedimentos pelíticos com extração parcial em HCl de ambientes sedimentares continentais e marinhos, cujo tratamento tem finalidade remover a fração carbonática e caracterizar composições isotópicas de Sr que refletem a água do mar no tempo de deposição dos sedimentos, com razão  $^{87}Sr/^{86}Sr$  menor do que a fração terrígena dos sedimentos.

Em relação a este estudo, resultados isotópicos da extração em HAc dos materiais analisados, que em teoria representa composição isotópica da água intersticial do sedimentos, foram semelhantes aos sedimentos pelíticos de distintos ambientes sedimentares (Cordani *et.al.*, 2004), conforme ilustrado na Figura 5.15.



**Figura 5.15** – Razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de sedimentos pelíticos de ambientes continentais e marinhos, comparados aos materiais geológicos deste estudo

Os sedimentos fluviais do Rio Jurubatuba apresentaram na extração parcial em ácido acético razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$  que variaram de  $0,7089 \pm 0,0001$  a  $0,7093 \pm 0,00008$ ; semelhante da composição da água do mar de 0,70916 (Banner, 2004) e menos radiogênica do que sedimentos da Baía de Campos. A anomalia de Na e Cl observada na geoquímica elementar corrobora com hipótese de influência da oscilação das marés neste rio.

Os sedimentos fluviais do Rio Cubatão apresentaram na extração parcial em ácido acético razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de  $0,7105\pm 0,00009$  a  $0,7175\pm 0,0001$ ; dentro do intervalo de composições isotópicas dos sedimentos pelíticos, porém apresentou variação de  $0,007$  entre distintos intervalos de profundidade.

Os sedimentos fluviais do Rio Piaçaguera apresentaram na extração parcial em ácido acético razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de  $0,7101\pm 0,00007$  a  $0,7106\pm 0,00001$ ; composições estas dentro do intervalo das composições dos sedimentos da Bacia de Campos, e com variação apenas de  $0,0005$  entre diferentes intervalos de profundidade.

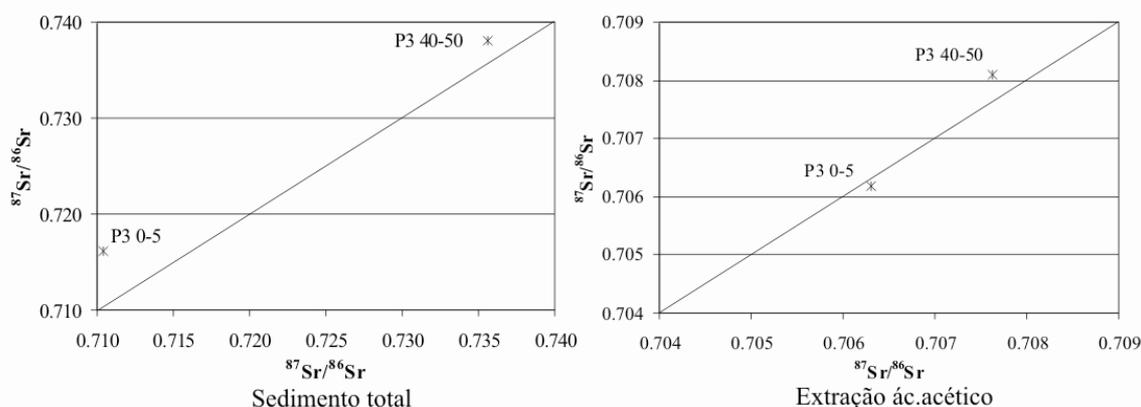
As composições isotópicas de Sr dos solos e concha de gastrópode foram semelhantes. As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  foram de  $0,7112\pm 0,00003$  para solo residual,  $0,7112\pm 0,00006$  para solo orgânico e de  $0,7114\pm 0,00004$  para concha de gastrópode. Estas composições também foram semelhantes das águas superficiais do Rio Mogi jusante que apresentou razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0,7112\pm 0,0001$ .

Águas pluviais analisadas por Veridiana (*no prelo*) apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0,7141$ ;  $0,7139$  e  $0,7129$  para épocas de outubro/04, enquanto janeiro/05 apresentou razão  $0,7173$ . Estas composições estiveram dentro do intervalo das composições isotópicas das águas superficiais da baixada santista, curiosamente.

Distintamente, sedimentos fluviais do Rio Mogi montante apresentou razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0,7358\pm 0,00001$  na extração parcial em ácido acético, muito radiogênica comparada aos sedimentos do meio do rio com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de  $0,7173\pm 0,00003$  e  $0,7221\pm 0,00001$ . Enquanto, sedimentos de jusante apresentaram razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que variaram de  $0,7056\pm 0,00002$  a  $0,7076\pm 0,0001$ ; composições estas consideradas anômalas, já que apresentaram-se composições abaixo da água do mar que funcionam como *background*. A anomalia de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ce, Cu, F, La, Nb, Nd, Sr e Zn nestes sedimentos corroboram com hipótese de fonte *exótica* nos sedimentos que alterou as composições isotópicas de Sr.

Então, se composições isotópicas da extração parcial em ácido acético dos sedimentos representam, em teoria, composições isotópicas do líquido intersticial, é de fato conclusivo, que sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante, que apresentou assinatura isotópica de Sr do fosfogesso na extração parcial, esteja de fato, impactado pelos resíduos depositados em suas cabeceiras. As composições anômalas de ETR, entre outros elementos nos sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante, corroboram com esta hipótese.

Entretanto, nos resta a questão de que estas composições isotópicas estariam associadas a um erro analítico. Neste caso, análise do diagrama X-Y para duplicatas de campo com resultados da extração total e parcial apresentam concordância, conforme ilustrado na Figura 5.16.



**Figura 5.16** – Composição isotópica de Sr de duplicatas de campo

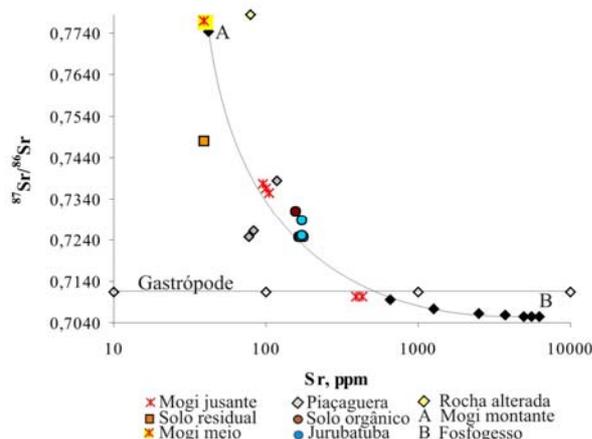
As composições isotópicas de Sr na extração parcial em acético apresentaram semelhanças para duplicatas de campo. Para extração total, distintamente, as composições variaram em até 0,005; significativo comparado à diferença de 0,0004 para extração parcial. Isto pode estar associado à diferença mineralógica, já que o ambiente sedimentar fluvial não é homogêneo em sua total extensão.

### 5.1.3 MISTURA DE DOIS COMPONENTES

Os sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante apresentaram composições isotópicas de Sr semelhantes ao resíduo fosfogesso depositados nas cabeceiras de sua drenagem. Neste caso, as equações proposta por Faure (1985) para estimar a proporção de mistura das composições isotópicas com base na escolha de dois *end-members*.

Os *end-members* foram escolhidos com base nos extremos das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , ou seja, razões radiogênicas dos sedimentos do Rio Mogi montante ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7770$ ); e o resíduo fosfogesso com razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7054.

A Figura 5.17 ilustra diagrama binário das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e concentrações de Sr dos sedimentos fluviais comparados ao *trend* de mistura adotado.



**Figura 5.17** – Diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs concentração de Sr para sedimentos fluviais comparados ao *trend* de mistura sedimento - fosfogesso

Os cálculos da proporção de mistura dos sedimentos fluviais dos rios Mogi e Piaçaguera estão listados na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8** – Resultado do calculo de mistura para dois *end-members* selecionados

Sedimentos fluviais	Fração de A	Fração de B
P3 0-5	0,9444	0,0556
P3 5-10	0,9370	0,0630
P3 10-20	0,9916	0,0084
P3 20-30	0,9909	0,0091
P3 40-50	0,9902	0,0098
PA 0-10	0,9951	0,0049
PA 10-20	0,9880	0,0120
PA 40-50	0,9943	0,0057

Os resultados indicaram que sedimentos do Rio Mogi jusante (P3 0-5 e P3 5-10) apresentaram respectivamente 5,5% e 6,3% de composições isotópicas do *end-member* fosfógeno, e apenas 1,2% nos sedimentos do rio Piaçaguera (PA-10-20). Entretanto, comparando com sedimentos do Rio Jurubatuba com assinaturas isotópicas semelhantes da água do mar, os sedimentos do Rio Mogi jusante apresentaram menos de 5% de composições provenientes do *end-member* fosfógeno.

A *Teoria de Mistura* de Faure (1986) exclui ou assume como insignificantes perdas ou ganhos por reações químicas, como formação de precipitados insolúveis provenientes da solução, adsorção de íons na superfície do mineral, dissolução do mineral e remoção de íons e cristalização de minerais secundários. Neste sentido, deve-se olhar com cautela os resultados do cálculo de proporção, já que na dinâmica de sedimentação estão envolvidos todos estes processos.

## 5.2 Isótopos de Nd

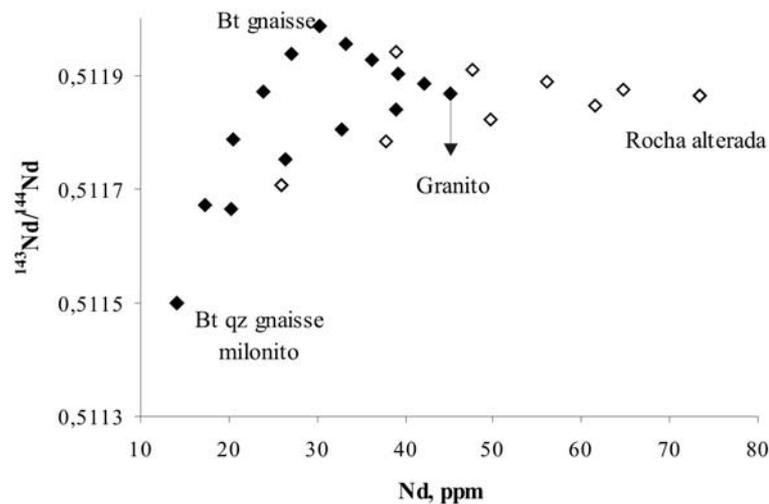
### 5.2.1 EXTRAÇÃO TOTAL

A Tabela 5.9 apresenta a composição isotópica de Nd para as rochas regionais.

**Tabela 5.9** – Composição isotópica de Nd para rochas regionais

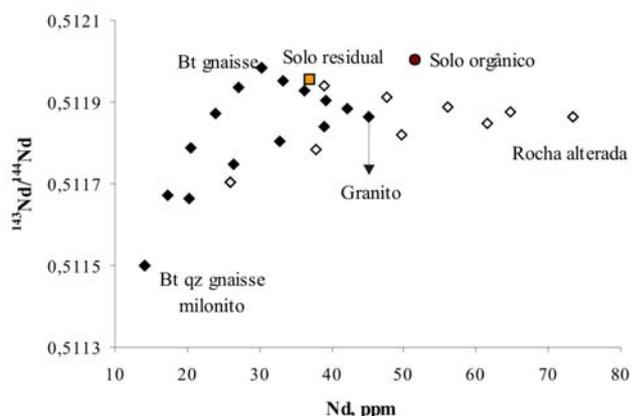
Amostra	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Total)	Erro	$\epsilon_{(0)}$
R - 01	0,511500	0,000010	-22,20
P 11-A	0,511986	0,000009	-12,72
P 11-B	0,511866	0,000008	-15,06

As razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  das rochas regionais foram 0,51150 para biotita quartzo gnaisse milonito (R1); 0,51186 para bolsão granítico (P11B); e de 0,51198 para biotita gnaisse (P11A). A Figura 5.18 ilustra o *trend* de mistura para rochas regionais, assim como para rocha alterada com razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,51186 $\pm$ 0,000009.



**Figura 5.18** – *Trends* de mistura das composições isotópicas e concentrações de Nd das rochas regionais e rocha alterada.

Os solos apresentaram razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de  $0,5119 \pm 0,00001$  para solo residual; e  $0,51200 \pm 0,00009$  para solo orgânico. A composição isotópica de Nd da rocha alterada foi semelhante do granito (P11B), porém com concentrações elevadas de Nd. A Figura 5.19 ilustra composições isotópicas de Nd dos solos comparadas ao *trend* de mistura das rochas regionais e rocha alterada.



**Figura 5.19** – *Trend* de mistura das composições isotópicas e concentrações de Nd das rochas regionais e rocha alterada, comparados as composições de solos.

O solo residual apresentou composição isotópica de Nd dentro do *trend* de mistura de biotita gnaiss e rocha alterada, e evidenciaram que processos de alteração de rocha não alteram significativamente as composições isotópicas de Nd. Distintamente, solo orgânico apresentou composição isotópica de Nd mais radiogênica comparada às rochas, rocha alterada e solo residual. Isto pode representar composição radiogênica de rochas inseridas na bacia hidrográfica e não caracterizadas neste estudo, como também, influência da deposição de aerossóis e absorção pela vegetação, já que solo orgânico apresenta elevada proporção de vegetação em decomposição.

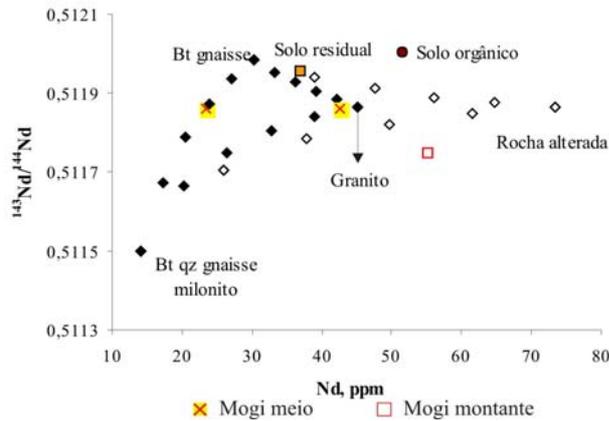
A Tabela 5.10 apresenta a composição isotópica de Nd para os sedimentos fluviais analisados.

**Tabela 5.10** – Composições isotópicas de Nd da extração total dos sedimentos fluviais

Amostras	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Total)	Erro	$\epsilon_{(t)}$
<b>Mogi jusante (STO)</b>			
P3 0-5	0,512132	0,000009	-9,88
P3 40-50	0,512068	0,000010	-11,12
<b>Mogi meio (STO)</b>			
PC 0-10	0,511858	0,000013	-15,22
PC 20-30	0,511860	0,000009	-15,18
<b>Mogi montante (STO)</b>			
PB 20-30	0,511748	0,000015	-17,35
<b>Piaçaguera</b>			
PA 0-10	0,512069	0,000008	-11,10
PA 0-10 Argila	0,511964	0,000011	-13,15
PA 10-20	0,511959	0,000010	-13,25
PA 40-50	0,511882	0,000009	-14,75

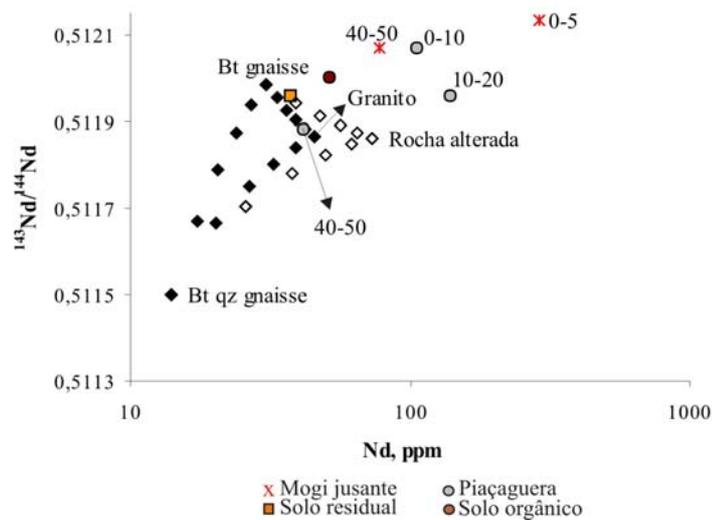
Os sedimentos do Rio Mogi montante e meio apresentaram razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  que variaram de 0,51174 a 0,51186; dentro do range das rochas analisadas. Os sedimentos de montante foram menos radiogênicos do que Mogi meio que não apresentou nenhuma variação em para diferentes profundidades do perfil, dentro da incerteza do método analítico.

A Figura 5.20 ilustra sedimentos do Rio Mogi meio dentro do campo ternário das composições das rochas regionais, e sedimentos de montante distintos em relação às concentrações de Nd, porém dentro do intervalo das composições isotópicas das rochas regionais.



**Figura 5.20** – *Trend* de mistura das composições isotópicas e concentrações de Nd das rochas regionais e rocha alterada, comparados as composições dos solos e sedimentos do Rio Mogi montante e meio.

Os sedimentos a jusante do Rio Mogi e Rio Piaçaguera apresentaram razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  que variaram de 0,51188 a 0,51213. A Figura 5.21 ilustra que intervalos de 0-5 e 40-50 cm de profundidade do perfil de sedimento do Rio Mogi jusante e 0-10 cm do Rio Piaçaguera apresentaram composições isotópicas de Nd radiogênicas e enriquecidas nas concentrações de Nd.



**Figura 5.21**– *Trend* de mistura das composições isotópicas e concentrações de Nd das rochas regionais e rocha alterada, comparados às composições dos solos e sedimentos dos rios Mogi jusante e Piaçaguera.

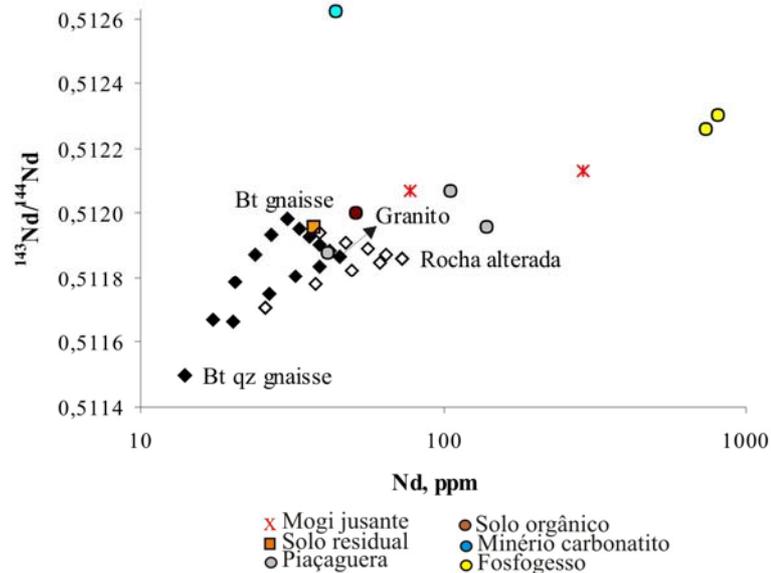
Os intervalos de profundidade dos perfis de sedimento dos rios Piaçaguera e Mogi jusante com composições radiogênicas foram distintos em relação ao padrão isotópico das rochas regionais e manto de intemperismo. Estes mesmos intervalos de profundidades também apresentaram anomalias nas concentrações de elementos maiores e menores, conforme discutido no Capítulo III.

A hipótese proposta para anomalia das composições química e isotópica destes sedimentos fluviais está associada à contaminação por fosfogesso, depositado nas cabeceiras desta bacia hidrográfica, uma vez que minério carbonatito e fosfogesso apresentaram composições mais radiogênicas e altas concentrações de Nd, conforme listado na Tabela 5.11.

**Tabela 5.11** – Composições isotópicas de Nd do minério carbonatito e fosfogesso.

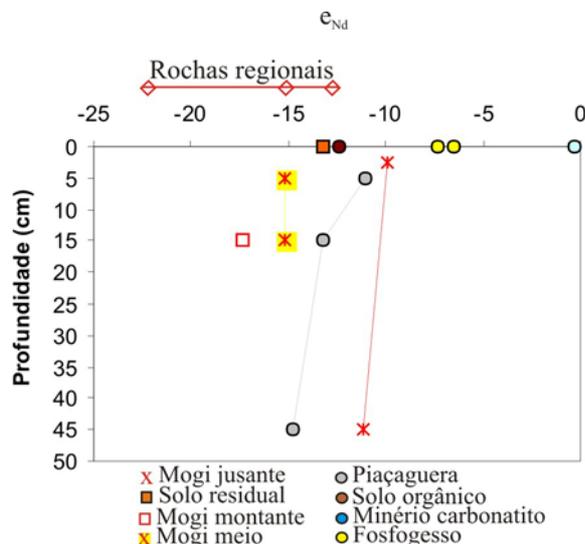
Amostras	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Total)	Erro	$\epsilon_{(0)}$
Minério de Catalão	0,512325	0,000017	-6,10
Minério de Cajati	0,512622	0,000009	-0,31
Fosfogesso (I1)	0,512302	0,000011	-6,55
Fosfogesso (I2)	0,512264	0,000013	-7,30

A Figura 5.22 ilustra padrão isotópico de Nd das rochas regionais, solos, sedimentos fluviais dos rios Mogi jusante e Piaçaguera comparados às composições do minério e resíduo das indústrias de fertilizantes.



**Figura 5.22** – *Trend* de mistura das composições isotópicas e concentrações de Nd das rochas regionais, rocha alterada, comparada às composições de solos, sedimentos dos rios Mogi jusante e Piaçaguera, e minério e resíduo das indústrias de fertilizantes.

A definição de assinaturas isotópicas de Nd foi realizada com normalização das composições isotópicas dos materiais geológicos com o *reservatório condrito uniforme (CHUR)*, representado pelos meteoritos. Os resultados, listados na Tabela 5.11 estão ilustrados na Figura 5.23, evidenciaram que minério carbonatito apresenta composições isotópicas de Nd semelhantes ao *CHUR*, ou seja, interpretadas como mantélicas e distintas das rochas gnáissicas graníticas e granodioríticas do *Complexo Costeiro*, que apresentaram  $\epsilon_{Nd}$  de +15 a +22.



**Figura 5.23** – Diagrama  $\epsilon_{Nd}$  vs profundidade dos perfis de sedimento comparados com rochas, solos, minério e resíduo das indústrias de fertilizantes.

Os compartimentos do manto de intemperismo apresentaram padrão isotópico das rochas regionais com  $\epsilon_{Nd}$  de -12 para solo orgânico, -13 para solo residual e -15 para rocha alterada. Os resíduos das indústrias de fertilizantes apresentaram  $\epsilon_{Nd}$  de -6,5 a -7,3.

Neste sentido, sedimentos fluviais dos rios Mogi e Piaçaguera são produtos da mistura dos materiais geológicos envolvidos na área da bacia hidrográfica e apresentam assinaturas isotópicas provenientes da mistura de dois *end-members*: (i) rochas e solos; e (ii) fosfogesso.

### 5.2.2 EXTRAÇÃO PARCIAL

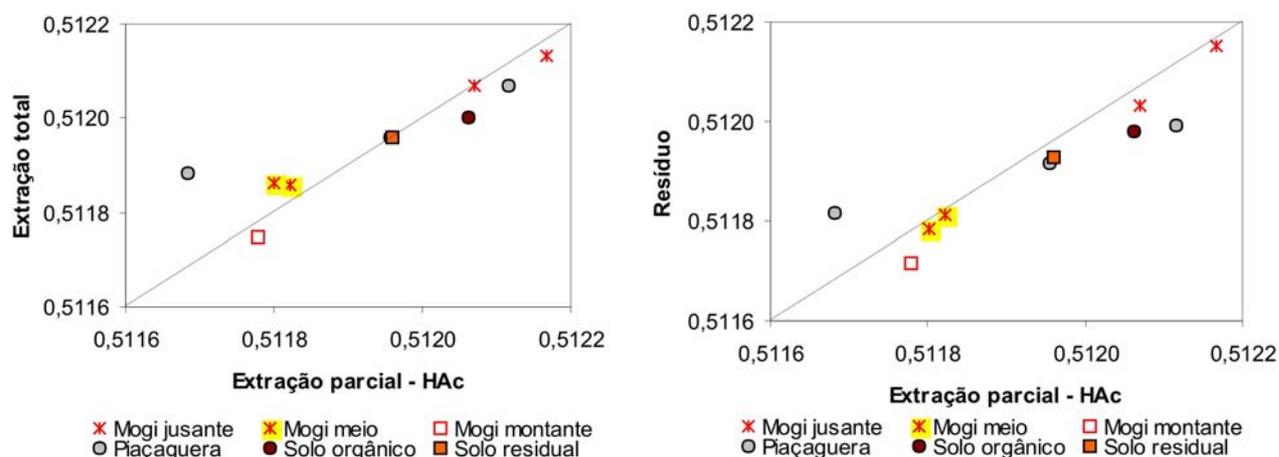
A Tabela 5.12 ilustra as composições isotópicas de Nd na extração parcial em ácido acético e resíduo da extração parcial dos sedimentos e solos analisados.

A extração parcial dos sedimentos fluviais tem finalidade fornecer composições isotópicas de Nd presentes na estrutura cristalina dos minerais alterados pelo intemperismo, adsorvidos nos minerais resistatos, de íons dissolvidos em solução proveniente das águas superficiais e subterrâneas, como também das águas de chuva e aerossóis.

A Figura 5.24 ilustra composições isotópicas de Nd dos sedimentos fluviais com extração parcial em HAc comparados a extração total, assim como comparados ao resíduo da extração parcial.

**Tabela 5.12** – Composições isotópicas de Nd da extração parcial em ácido acético e resíduo dos sedimentos fluviais e solos analisados.

Amostras	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (L1)	Erro	$e_{(0)}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Res)	Erro	$e_{(0)}$
<b>Mogi jusante (STO)</b>						
P3 0-5	0,512167	0,000012	-9,18	0,512151	0,000007	-9,50
P3 40-50	0,512070	0,000010	-11,09	0,512034	0,000015	-11,79
<b>Mogi meio (STO)</b>						
PC 0-10	0,511822	0,000011	-15,91	0,511810	0,000011	-16,14
PC 20-30	0,511800	0,000008	-16,34	0,511783	0,000009	-16,67
<b>Mogi montante (STO)</b>						
PB 20-30	0,511779	0,000012	-16,75	0,511716	0,000010	-17,99
<b>Piaçaguera (STO)</b>						
PA 0-10	0,512116	0,000009	-10,19	0,511993	0,000012	-12,59
PA 0-10 Argila	0,511961	0,000011	-13,20	0,511895	0,000008	-14,49
PA 10-20	0,511956	0,000012	-13,30	0,511914	0,000011	-14,12
PA 40-50	0,511683	0,000049	-18,63	0,511817	0,000011	-16,01
<b>Solos</b>						
Solo orgânico	0,512063	0,000014	-11,22	0,511981	0,000007	-12,82
Solo residual	0,511959	0,000017	-13,24	0,511927	0,000015	-13,87



**Figura 5.24** - Diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (extração HAc) vs  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (extração total e resíduo)

As composições isotópicas de Nd na extração parcial apresentaram composições semelhantes à extração total, inclusive dentro do erro analítico, para sedimentos do Rio Mogi jusante (P3-40-50), Rio Piaçaguera (PA-10-20) e solo residual. Os sedimentos dos rios Mogi jusante (P3-0-5), Piaçaguera (PA-0-10), Mogi montante (PB-20-30) e solo orgânico apresentaram composições radiogênicas na extração parcial em relação à extração total. Distintamente, sedimentos dos rios Piaçaguera (PA-40-50) e Mogi meio (PC-0-10 e PC-20-30) apresentaram composições radiogênicas na extração total comparada a extração parcial.

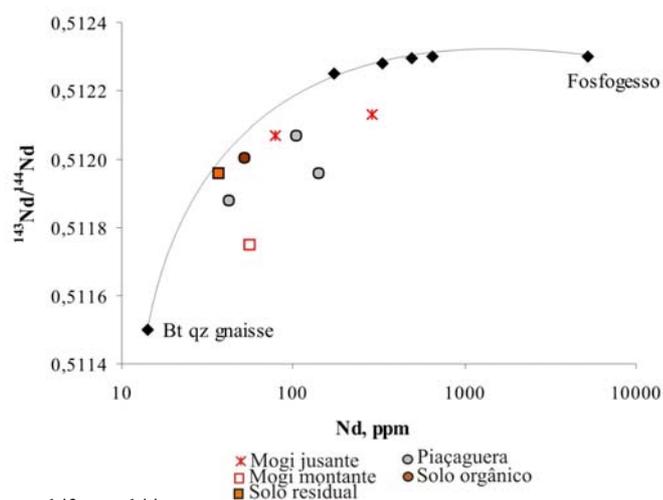
As composições da extração parciais comparadas ao resíduo da extração foram radiogênicas para todos os sedimentos e solos analisados, com exceção do Rio Piaçaguera (PA-40-50) que apresentou composições radiogênicas no resíduo.

Em suma, a extração em HAc apresentou composições isotópicas de Nd com variações radiogênicas de 0,000031 a 0,0006 comparadas à extração total, e variações de 0,000012 a 0,000123 comparadas ao resíduo da extração parcial.

### 5.2.3 MISTURA DE DOIS COMPONENTES

Para estimar a proporção de mistura das composições isotópicas foram escolhidos dois *end-members* com base nos extremos das razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . O primeiro, constitui resíduo das indústrias de fertilizantes com razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,51230 e concentrações de 5204 ppm de Nd; e o segundo, constitui amostra de biotita quartzo gnaisse (R01) com razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,51150 e concentrações de 14 ppm de Nd.

A Figura 5.25 ilustra diagrama binário das razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e concentrações de Nd dos sedimentos fluviais dos rios Mogi (jusante, meio e montante), Piaçaguera e solos, comparados ao *trend* de mistura adotado.



**Figura 5.25** - Diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  versus concentração de Nd para sedimentos do Rio Mogi jusante e Piaçaguera comparados ao *trend* de mistura adotado

Os sedimentos do Rio Mogi montante, não contaminado pelo fosfogesso, tem apresentado composições de Nd predominantemente das rochas, enquanto sedimentos entre 0-10 cm de profundidade jusante apresentou 35% da proporção de mistura proveniente do *end-member* fosfogesso. De fato, este intervalo de profundidade também apresentou composições anômalas para certos elementos maiores, menores e ETR, cuja hipótese é atribuída aos resíduos industriais.

Os cálculos da proporção de mistura dos sedimentos fluviais dos rios Mogi e Piaçaguera estão listados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Resultado do calculo de mistura para dois *end-members* selecionados

Sedimentos fluviais	Fração de A	Fração de B
<b>P3 0-5</b>	0,6499781	0,3500219
<b>P3 40-50</b>	0,9193376	0,0806624
<b>PA 0-10</b>	0,885263	0,114737
<b>PA 10-20</b>	0,8415089	0,1584911
<b>PA 40-50</b>	0,9650417	0,0349583
<b>PB 20-30</b>	0,9480289	0,0519711

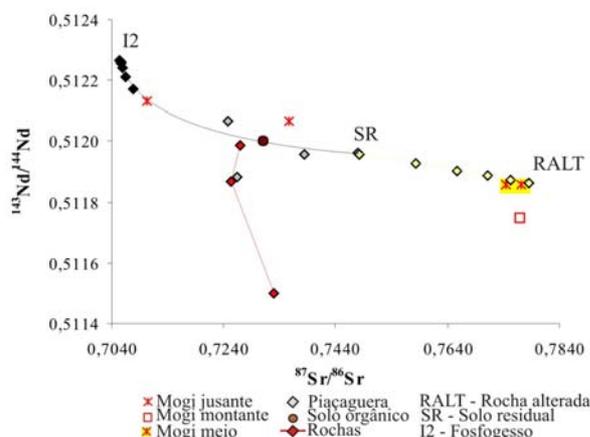
Diferente dos resultados com Sr, isótopos de Nd apresentaram menor mobilidade na dinâmica de superfície. Os compartimentos do manto de intemperismo, inclusive sedimentos de montante e meio do Rio Mogi, apresentaram composições isotópicas dentro do padrão isotópico das rochas regionais. As concentrações elevadas de Nd nos sedimentos podem ser devidas à presença de minerais acessórios nos sedimentos, como por exemplo, zircão, que contem elevadas concentrações de ETR.

## 5.2 Isótopos de Sr e Nd na identificação de contaminação por fosfogesso

Os isótopos de Sr e Nd para identificar contaminação do fosfogesso nos sedimentos fluviais da bacia hidrográfica Mogi/Piaçaguera se deve ao fato destes resíduos ser produtos do beneficiamento de minério carbonatito, que apresenta altas concentrações de Sr e baixas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  comparados às rochas regionais com altas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e baixas concentrações de Sr. Para os isótopos de Nd, carbonatito apresenta altas concentrações de Nd e altas razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , enquanto as rochas regionais apresentam baixas concentrações de Nd e baixas razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

Além do que, sedimentos do Rio Mogi jusante apresentaram concentrações de Nd com fator de enriquecimento de 2 e 1,6 acima do *background* para sedimentos fluviais regionais. O mesmo ocorre para Sr, com fator de enriquecimento de 1,7 e 1,5 para os mesmo intervalos de profundidade.

Ao confrontar *trends* de mistura em diagramas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , fica evidente que sedimentos do Rio Mogi jusante na profundidade de 0-5 cm apresenta composições radiogênicas para  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , baixas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , e insere-se dentro do *trend* de mistura das composições isotópicas de solo residual e fosfogesso (I2), com variação de menos de 10% das composições de solos residuais, conforme observado na Figura 5.26.



**Figura 5.26** - Diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  dos compartimentos geológicos

A proporção de mistura indica que estes sedimentos apresentaram menos de 10% de contribuição do *end-member* fosfogesso. Este valor é próximo dos cálculos de Santos (2005) que estima solubilização de 13 a 18% de elementos químicos do fosfogesso com extração parcial em água.

Entretanto, o cálculo de proporção de mistura das composições isotópicas para cada isótopo isoladamente diferem significativamente. As proporções variaram de 6% para Sr e 35% para Nd de composições provenientes do *end-member* fosfogesso. Uma explicação para esta elevada discrepância pode estar associada à elevada lixiviação de Sr no domínio de alteração de rocha comparado ao Nd.

## VI – CONCLUSÕES

A caracterização da composição química dos solos, rochas e dos sedimentos fluviais provenientes das margens dos rios Cubatão, Perequê, Mogi, Piaçaguera e Jurubatuba, que deságuam no alto estuário Santos – São Vicente, possibilitaram uma estimativa de valor *background* regional.

Os resultados apresentaram elementos acima do *background* regional nos sedimentos do Rio Mogi jusante (CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ce, Cu, F, La, Nb, Nd, Sr e Zn), Piaçaguera (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Loi, Cl, Cr, Ga, U, V, Y e S) e Jurubatuba (Na<sub>2</sub>O, Cl, Co e S).

Algumas hipóteses da proveniência destas composições químicas acima do *background* podem ser levantadas, como por exemplo: (i) sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram Na, Cl e S que podem estar associados à influência da cunha salina, o que é comprovado pelo mapa geológico da planície costeira de Santos que mapeia estes sedimentos como sedimentos manguezais; (ii) Distintamente, composições de CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos sedimentos do Rio Mogi jusante e de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para o Rio Piaçaguera podem estar associados a influência dos depósitos de fosfogesso em suas cabeceiras, cuja composição do fosfogesso apresenta uma ordem de grandeza maior comparados as rochas regionais para estes elementos.

A geoquímica de elementos maiores e menores demonstrou eficiência na identificação de populações de sedimentos fluviais com composição química particular comparada aos demais, provavelmente associados aos efeitos naturais e/ou antrópicos. O caso natural está representado pelas composições de Na, Cl e S nos sedimentos do Rio Jurubatuba, coerente com sua classificação geológica realizada por Martin & Suguio (1989) de sedimentos manguezais, com elevada salinidade natural. O caso antrópico está bem representado na composição química dos sedimentos superficiais fluviais do Rio Mogi jusante que apresentaram composições distintas de Ce, La e Nd comparados aos demais sedimentos regionais, entretanto minerais portadores de ETR podem explicar esta anomalia, como monazita identificada em microscopia ótica.

A geoquímica isotópica de Sr e Nd em conjunto com elementos terras raras apresentaram bons resultados da proveniência de elementos químicos.

O produto do beneficiamento de minério carbonatito, utilizado pelas indústrias de fertilizantes, apresentaram altas concentrações de Sr e baixas razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, assim como, altas concentrações de Nd e altas razões <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd, enquanto rochas regionais do *Complexo Costeiro* apresentaram baixas concentrações de Sr e Nd; altas razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e baixas razões <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd.

A composição isotópica de Sr da extração parcial em HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> dos sedimentos demonstraram: (a) composições isotópicas de Sr menos radiogênicas em HAc e semelhantes a HCl; (b) composições radiogênicas para extração em HNO<sub>3</sub> e resíduo, o que implica em dizer que minerais resistentes apresentaram composições isotópicas de Sr radiogênicas. A caracterização dos minerais pesados dos sedimentos fluviais desta bacia

hidrográfica predominaram minerais de associação granítica e metassedimentar, como zircão, turmalina, monazita, cianita, sillimanita, granada, entre outros.

Todos os sedimentos fluviais apresentaram composições isotópicas de Sr na extração em ácido acético dentro do padrão isotópico de sedimentos pelíticos de ambientes sedimentares continentais e marinhos, conforme dados de Cordani *et.al.* (2004). A exceção se deve aos sedimentos do Rio Mogi jusante que apresentaram assinaturas isotópicas semelhantes dos resíduos de fosfogesso analisados neste estudo.

Os sedimentos do Rio Jurubatuba, distintamente, apresentaram assinaturas isotópicas em HAc semelhantes da água do mar, corroborando com hipótese da influência da cunha salina neste rio, já que são sedimentos manguezais. Isto corrobora com a hipótese de que composição isotópica da lixiviação parcial em ácido acético é uma boa aproximação das composições isotópicas do líquido intersticial dos sedimentos.

O cálculo de proporção de mistura das composições isotópicas (extração total) variaram de até 6% para Sr e 35% para Nd de composições provenientes do *end-member* fosfogesso. A explicação para esta elevada discrepância pode estar associada à elevada lixiviação de Sr no domínio de alteração de rocha comparado ao Nd.

Os diagramas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  foram eficientes no estudo de proveniência dos sedimentos fluviais. As composições dos compartimentos do manto de alteração, sedimentos de montante e meio do Rio Mogi apresentaram-se dentro do padrão isotópico das rochas regionais, diferindo apenas para sedimentos superficiais do Rio Mogi jusante e Piaçaguera, que apresentaram composições dentro do *trend* de mistura solo residual-fosfogesso.

A proporção de mistura estimada foi de menos de 10% de contribuição do *end-member* fosfogesso nos sedimentos, valor este próximo dos cálculos de Santos (2005) que estima solubilização de 13 a 18% de elementos químicos proveniente do fosfogesso com extração parcial em água.

Os isótopos de Sr e Nd e geoquímica elementar apresentaram eficiência na identificação de contaminação antrópica, na medida em que sejam bem caracterizados os diferentes *trends* de mistura dos compartimentos geológicos naturais e antrópicos.

Em suma, isótopos de Sr e Nd podem não só identificar as fontes de poluição antrópica como também estimar uma proporção de mistura entre dois ou mais *end-members*, para casos que não ocorram composições isotópicas semelhantes entre resíduo e rochas.

Entretanto, para a aplicação destas técnicas necessita-se a caracterização dos compartimentos geológicos na dinâmica de superfície onde são necessárias inúmeras amostras para definições do padrão isotópico e análises complementares de elementos maiores e menores. Além do mais, a dinâmica de superfície envolve a interação da litosfera-biosfera-atmosfera, o que aumenta as variáveis para coletada e análise isotópica.

A sugestão para o uso desta técnica no monitoramento de plumas de contaminação é estudar a composição isotópica de elementos ativos de corrente das drenagens sujeitas a contaminação proveniente de um ou mais resíduos industriais, de maneira a confrontar com composições isotópicas do *background* regional e a partir da *Teoria de Mistura*, obter informação da estimativa do aporte, proporção de mistura e proveniência.

De toda a forma este trabalho demonstra o potencial do uso de isótopos de Sr e Nd, na caracterização de plumas de contaminação antrópica, em especial fosfogesso, em sedimentos fluviais, definindo extensão da pluma, origem do poluente e a proporção da presença de determinado poluente em sedimentos fluviais estudados.

## VII - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Almeida F.F.M., 1953. Considerações sobre a geomorfogenese da Serra de Cubatão. Boletim Paulista de Geografia, 15: 3-17.
- Almeida F.F.M., 1964. Fundamento Geológico do Relevo Paulista. São Paulo. In: Inst. Geogr. Geol., Boletim, 41:167-273.
- Almeida F.F.M., 1969. Diferenciação tectônica da Plataforma Brasileira. XXIII Congresso Brasileiro de Geologia, 28:29-46.
- Almeida F.F.M., 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. Revista Brasileira de Geociências, 28(2): 135-150.
- Asahara Y., Tanaka T., Kamioka H., Nishimura A., Yamazaki T., 1999. Provenance of the north Pacific sediments and processo f source material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics. *Chemical Geology*, 158. p.271-291.
- Banner, J. L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and aplications to earth surface processes and chemical stratigraphy.
- Borges R.M.M., 2003. Caracterização do fosfogesso dos depósitos do pólo industrial de Cubatão e investigação confirmatória da contaminação das águas subterrâneas. Dissertação de Mestrado defendida na Escola Politécnica - USP. 125p.
- Brass G.W., 1975. The effect of weathering on the distribution of strontium isotopes in weathering profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 1647-1653.
- Bullen T., Krabbenhof D.P., Kendall, C. 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1807-1821.
- Bullen T., White A., Blum A., Harden J., Schulz M., 1997. Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (2): 291-306.
- Capo R.C. & DePaolo D.J., 1990. Seawater isotopic Variations from 2.5 Million Years Ago to the Present. *Science*, 249: 51-55.
- Clauer N., 1976. Géochimie Isotopique du Strontium des Milieux Sédimentaires. Institut de Géologie. Université louis-Pasteur de Strasbourg. 257p.
- Clauer N., 1979. Relationship between the isotopic composition of strontium in newly formed continental clay minerals and their source material. *Chemical Geology*, 27: 115-124.

- Clauer N. & Chaudhuri S., 1995. Clays in Crustal Environments – Isotope Dating and Tracing. Springer-Verlag. 359p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1986. “Avaliação da Toxicidade das Águas, Sedimentos dos Rios e Efluentes Industriais da Região de Cubatão”. Relatório Técnico.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. 141p.
- Cordani U.G., Sartori P.L.P., Kawashita K., 1980. Geoquímica dos isótopos de estrôncio e a evolução da atividade vulcânica na Bacia do Paraná (sul do Brasil) durante o cretáceo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 52, n.4, p.811-818.
- Cordani U.G., Mizusaki A.M., Kawashita K., Thomaz-Filho A., 2004. Rb-Sr systematics of Holocene pelitic sediments and their bearing on whole-rock dating. *Geol.Mag.*, 141 (2). p.233-244.
- Davis A.C., Bickle M.J., Teagle D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 173-187.
- Dasch E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 1521-1552.
- DePaolo D.J., Ingram B.L., 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, 227: 938-941.
- Dupri B., Négrel PH., Seimbille F., Allegre C. J., 1994.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio variation during a rain event. *Atmospheric Environment*, 28 (4): 617-620.
- Eby N., 2007. Carbonatites. [http://faculty.uml.edu/nelson\\_eby/Research/Carbonatites/carbonatites.htm](http://faculty.uml.edu/nelson_eby/Research/Carbonatites/carbonatites.htm).
- Faure G. 1986. Principles of isotope geology. New York. Wiley. 589p.
- Faure G., 2005. Isotopes: principles and applications. Hoboken, N.J: Wiley. 897p.
- Ferrer L. M., 2001. Fixação e mobilidade de espécies de mercúrio no sistema sedimento/Água do mangue no município de Cubatão, São Paulo. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências – USP. 122p.
- Formoso M.L.L., Nardi L.V.S., Hartmann L.A., 1989. Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989.
- Frost C.D. & Toner R.N., 2004. Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing. *GroundWater*, 42 (3): 418-432.
- Fúlfaro V.J., Ponçano W.L., Bistrichi C.A., Stein D.P., 1976. Escorregamentos de Caraguatatuba: expressão atual, e registro na coluna sedimentar da planície costeira

- adjacente. Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia 1º, RJ, ABGE, 2: 341-350.
- Fúlfaro V.J., Suguio K., Ponçano W.L., 1975. A gênese das planícies costeiras paulistas. XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, 3: 37-42.
- Goldschmidt V.M., 1958. Introduction to Exploration Geochemistry. Oxford. 730p.
- Graustein W.C & Armstrong R.L., 1983. The use of Strontium-87/Strontium-86 ratios to measure atmospheric transport into Forested Watersheds. *Science*, 219: 289-292.
- Gutberlet J., 1989. Cubatão: desenvolvimento, exclusão social e degradação ambiental. EDUSP. São Paulo. 246p.
- Hasui Y, Ponçano W.L., Bistrichi C.A., Stein D.P., Galvão C.A.C.F., Gimenez A.F., Almeida M.A., neto A.G.P., Melo M.S., Santos M.C.S.R., 1978. Geologia da região administrativa 3 (Vale do Paraíba) e parte da região administrativa 2 (litoral) do Estado de São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 78p.
- Hypolito R., 2006. Geoquímica da interação solo, rocha e água. Anotações de aula. Disciplina da Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Krauskopf K.B., Bird D.K., 1995. Introduction to Geochemistry. New York. McGraw-Hill. 647p.
- Levinson A.A., 1974. Introduction to Exploration Geochemistry. *Applied Publishing USA*. 924p.
- Leal T.F.M., Fontenele A.P.G., Pedrotti J.J., 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, V.27.Nº6, 855-861.
- Licht O.A.B., 1998. Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos. CPRM. Rio de Janeiro. 236p.
- Mahoney J. B., 2005. Nd and Sr isotopic signatures of fine-grained clastic sediments: A case study of western Pacific marginal basins. *Sedimentary Geology*, 182: 183–199.
- Martin C.E., McCulloch M.T., 1999. Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, Nº 2, pp-287-305.
- Martin L., 1988. Mapeamento geológico ao longo da costa brasileira. Simpósio sobre depósitos quaternários das baixadas litorâneas brasileiras: origem, características geotécnicas e experiências de obras. 2.1-2.29p.

- Martin L. & Suguio K., 1989. Excursion route along the Brazilian coast between Santos (State of São Paulo) and Campos (north of State of Rio de Janeiro). Special Publication N°2. International Symposium on Global Changes in South America During the Quaternary. 136p.
- Martini I.P. & Chesworth W., 1992. Weathering, soils & paleosols. In: Weathering systems. *Chapter 2*. Amsterdam. Elsevier, 618 p.
- Mazzilli B. & Saueia C.H.R., 1997. Implicações Radiológicas da Utilização de Fosfogesso como Material de Construção. *Ambiente Construção*, 1 (2): 17-22.
- Mazzilli B., Palmiro V., Saueia C., Nisti M.B., 2000. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49: 113-122.
- McCulloch M., Pailles C., Moody P., Martin C.E., 2003. Tracing the source of sediment and phosphorus into the Great Barrier Reef lagoon. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 249-258.
- Mizusaki A.M.P., Kawashita K., Filho A.T., 1998. Razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em Sedimentos Recentes: Implicações na Datação Radiométrica das Rochas Sedimentares. *Pesquisas*, 25 (1):75-88.
- Ministério da Ciência e Tecnologia – Instituto de Pesquisas Espaciais, 1986. Caracterização Química das Águas de Chuva de Cubatão. Projeto INPE-3965-RPE/515.
- Moraes Rego L.F., 1941. Geologia do Estado de São Paulo. Separata do boletim do Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de São Paulo. 138p.
- Nimer E., 1989. Climatologia do Brasil. Rio de Janeiro. 421p.
- Oliveira S.M.B., Silva P.S.C., Mazzilli B.P., Favaro D.I.T., Saueia C.H., 2007. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. *Applied Geochemistry*, Volume 22, Issue 4, P. 837-850.
- Paschoal C.M.R.B., 1996. Avaliação da Qualidade Ambiental de Cubatão. Dissertação de Mestrado defendida no Instituto de Geociências – USP. 144p.
- Perrotta M.M, Salvador E.D., Lopes R.C., D'Agostino L.Z., Peruffo N., Gomes S.D., Sachs L.L.B., Meira V.T., Garcia M.G.M., Lacerda Filho J.V., 2005. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000. Programa Geologia do Brasil – PGB, CPRM, São Paulo.
- Ponçano W.L., 1985. Sedimentação Atual Aplicada A Portos do Brasil. Tese de Doutorado – USP. 277 p.
- Prohaska, T.; Wenzel, W.W.; Stingeder G. 2005. ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242. p.243–250.

- Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R.G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* 346 (2005) 1– 16
- Rutherford, P.M.; Dudas, M.J. ; Samek, R.A.; 1994. Review article Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment* 149. 1-38p.
- Sadowski, G. R. 1974. Tectonica da Serra de Cubatão, SP. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.159p.
- Santos, A.J.G., 2002. Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de Ra-226 e Pb-210. Doutorado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- Saueia, C.H.R., 1998. Caracterização radioquímica do fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção. Mestrado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Silva P.S.C., Mazzilli B.P., Fávoro D.I.T., 2005. Distribution of U and Th decay series and rare earth elements in sediments of Santos Basin: Correlation with industrial activities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 (2): 449-455.
- Simmons E.C., 2004. *Treatise on Geochemistry: Surface and Ground Water, Weathering and Soils*, 5: 555-556. Oxford. Elsevier Pergamon.
- Sinclair A.J., 1976. *Applications of Probability Graphs in Mineral Exploration*. Richmond Printers. Canada. 95p.
- Suguio K., 1978. Folha Santos. Material cartográfico em escala 1:100.000 disponível na biblioteca do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Suguio K. & Bigarella J.J.,1990. *Ambientes Fluviais*. Editora da UFSC. 183 p.
- Suguio K., 1998. *Dicionário de Geologia Sedimentar e áreas afins*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil.
- Steinmann, M. & Stille, P. 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematic in heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, 12: 607-923.
- Stewart B.W., Capo R.C., Chadwick O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82: 197-225.
- Tassinari C.C.G. & Pinto M.S., 1999. Uso potencial de isótopos radiogênicos na caracterização de fontes de poluição em meios ambientes naturais. *Anais do VII Congresso Brasileiro de Geoquímica – Porto Seguro, Bahia*.
- Taylor S.R. & McLennan S.M., 1985. *Continental crust: its composition and evolution an examination of geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Oxford : Blackwell. 312 p.