



XI  
Congresso  
Brasileiro de  
Geoquímica

21-26  
OUT 2007  
Aflubalá / SP

ANO INTERNACIONAL DO PLANETA TERRA

# CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DE Pb DA CONTAMINAÇÃO ANTROPOGÊNICA NOS SOLOS DE SÃO LOURENÇO DA SERRA, SP.

Júlia C. M. Prates, Simone M. C. L. Gioia, Marly Babinski

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562. CEP 05508-080, São Paulo, SP. E-mails: juliamaga@yahoo.com.br; sgioia@igc.usp.br; babinski@usp.br

## Abstract

Pb isotope compositions have been used in environmental studies in order to characterize and discriminate anthropogenic and geogenic sources in soils, sediments, aerosol and waters, as well as to identify and trace the Pb contamination. In this work we determined Pb isotopic compositions and Pb concentrations on 16 soil samples collected in two different profiles in the São Lourenço da Serra area, São Paulo State, in order to determine the impact caused by Plumblum, a factory of Pb products, which has been closed about 10 years ago. One soil profile was collected at the side of the factory, and the second one was sampled 10 km away, far from any influence of the factory emissions. The results show that samples from the top of the soil profile close to the factory are highly contaminated reaching up to 340 ppm of Pb, and show a distinct non-radiogenic Pb isotopic ratios. A contracting behaviour is observed on samples from deeper levels of this profile and in samples collected 10km away, where no Pb contamination was detected.

## 1. Introdução

A região de São Lourenço da Serra foi fortemente afetada por emissões de Pb lançadas na atmosfera pela Plumblum, fábrica de compostos químicos de Pb. O material depositado nas águas, sedimentos e solos guardam o registro do período mais intenso da sua produção industrial, que há cerca de 10 anos sofreu a intervenção da CETESB, com subsequente fechamento da fábrica. No entanto, o Pb que foi depositado nos solos da região pode ser disponibilizado para a população.

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

A aplicação dos isótopos de Pb na geologia ambiental se baseia no fato de que o Pb industrial emitido no meio ambiente retém a composição isotópica do depósito mineral do qual foi derivado. Durante a formação dos minérios de Pb (galenas, principalmente), o U é separado do Pb devido a seu comportamento geoquímico contrastante. Conseqüentemente, os isótopos de Pb, produtos do decaimento do U, não são mais produzidos após a formação do minério. Portanto, a maioria dos minérios que existem hoje tem razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  menos radiogênicas do que o valor médio das rochas crustais, onde os isótopos de Pb continuam sendo formados (Faure, 1986; Doe & Delevaux, 1972). Devido a essa diferença de composições isotópicas, é possível diferenciar o Pb antropogênico (industrial) do Pb geogênico (natural) como demonstrado por Erel (1998) e Teutsch *et al.*, (2001), entre outros.

## 2. Área de Estudo

A cidade de São Lourenço da Serra está localizada na região metropolitana de São Paulo a, aproximadamente, 50 km da cidade de São Paulo e possui uma área territorial de 192 km<sup>2</sup>. A cidade é considerada uma área background para alguns poluentes como enxofre total reduzido (ETR), segundo CETESB (2004), e por conservar ainda na região áreas de proteção da Mata Atlântica.

A área foi selecionada em função da presença da fábrica Plumblum, fechada há cerca de 10 anos pela CETESB, devido às evidências de contaminação de Pb detectadas através das altas concentrações deste elemento nos solos próximo à fábrica.

Para esta pesquisa foram utilizados dois perfis de solo localizados ao lado da fábrica Plumblum (SL1) e a 10 km em sentido contrário ao vento (SL2), agente responsável pelo transporte das emissões de Pb (Fig. 1).

## 3. Materiais e Métodos

As amostras foram coletadas em intervalos de 4 cm, para os primeiros 50 cm, e intervalos de 10 cm, a partir dos 50 cm, até 100 cm. Para o perfil SL1 foram selecionados os intervalos 0-4 cm a 32-36 cm, 62-72 cm e 92-102 cm, e para o perfil SL2 foram escolhidos os níveis 0-4 cm a 12-16 cm, 32-36 cm, 62-72 cm e 92-102 cm. Essas amostras foram secadas em estufa, durante três dias a uma temperatura de 50° C. Posteriormente foram desagregadas em um almofariz de ágata e peneiradas; apenas a fração menor que 0,2 mm foi analisada. As amostras de solo foram

dissolvidas por dois procedimentos: lixiviação, onde são obtidas duas fases (lixiviado e resíduo), e dissolução total. Todos os procedimentos químico-analíticos foram desenvolvidos no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da Universidade de São Paulo.

Para a dissolução total, aproximadamente 60 mg de amostra foram dissolvidos em bombas de Teflon tipo PARR® com 4 mL HF + 0,5 mL HNO<sub>3</sub> e posteriormente com 5 mL HCl 6N, em um forno de microondas.

Para a análise por lixiviação, a amostra foi atacada, em bêquer de teflon Savillex®, com uma mistura de HNO<sub>3</sub> 1N + HCl 1N, por *ca.* 25 minutos em ultrasom, seguido por aquecimento em chapa, por 30 minutos. Após descanso de 12 horas a solução foi transferida para um bêquer de teflon; esta solução representa a fase lixiviada. A fase residual foi dissolvida seguindo o mesmo procedimento descrito para dissolução total.

As soluções obtidas foram submetidas à purificação de Pb por cromatografia de troca aniônica, usando a resina Bio-Rad AG 1-X8. As concentrações de Pb foram determinadas pelo método de diluição isotópica, com adição de *spike* enriquecido em <sup>208</sup>Pb. As razões isotópicas de Pb foram obtidas no Espectrômetro de Massa Termo-Iônico VG-354, dotado de 5 coletores e foram corrigidas para o fracionamento isotópico em função dos dados obtidos no padrão internacional NIST 981.

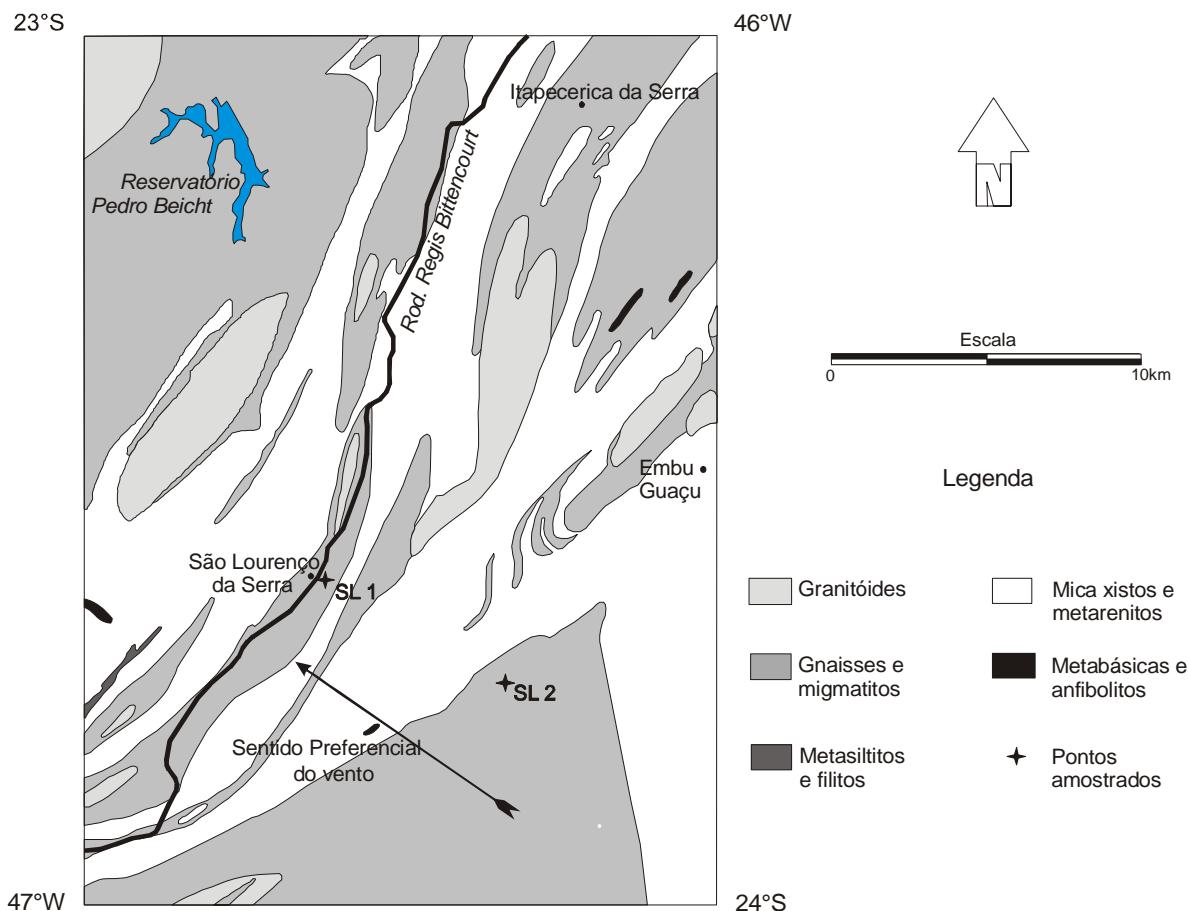


Figura 1. Mapa geológico da região de São Lourenço da Serra e de localização dos perfis de solo amostrados. (Cordani *et al.*, 2002)

#### 4. Resultados e Discussão

As amostras do perfil SL1, coletado próximo à fábrica, foram dissolvidas tanto por lixiviação quanto por dissolução total. As concentrações de Pb, obtidas no lixiviado, variam entre 13 e 266 ppm, sendo que os valores mais altos ocorrem entre 4 e 16 cm de profundidade (Fig. 2). No resíduo, as concentrações de Pb variam entre 26 e 80 ppm, sendo que os valores mais elevados foram determinados no topo de perfil (Fig. 2). Os teores de Pb medidos tanto na fase lixiviada, quanto no resíduo, principalmente nos níveis superiores do perfil, evidenciam a contaminação antrópica presente neste solo.

As razões isotópicas de Pb obtidas pela lixiviação variam substancialmente ao longo do perfil SL1, com razões <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb entre 1,139 e 1,224 (Fig. 3), sendo que as menos radiogênicas (1,139–1,193), obtidas em amostras do topo até 20 cm, indicam níveis de solo com contribuição antrópica de uma fonte, também pouco radiogênica, podendo estar associada à deposição de Pb proveniente das emissões da fábrica. A partir do intervalo 24–28 cm, até a base do perfil, as razões <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb se tornam mais radiogênicas (1,203–1,224), podendo representar a composição isotópica do Pb

geogênico. As composições isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  obtidas no resíduo também mostram uma variação ao longo do perfil, com valores entre 1,185 e 1,244 (Fig. 3). Apesar da composição isotópica do resíduo geralmente indicar a razão do Pb natural, geogênico, do topo até o intervalo 20 cm as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  são menos radiogênicas, variando de 1,185 a 1,201, acompanhando o comportamento observado na fase lixiviada (Fig. 3). Estes dados sugerem que no topo do perfil, na profundidade 0-20 cm, há contribuição de Pb antrópico. Nos níveis mais profundos, as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  são mais radiogênicas, variando entre 1,220 e 1,244, e indicam uma assinatura isotópica mais próxima daquela do Pb natural da região. Estas observações são confirmadas pelas concentrações de Pb mais elevadas medidas na fase residual de amostras do topo, quando estas decrescem de 80 ppm para ca. 30 ppm nos níveis mais profundos do perfil (Fig. 2).

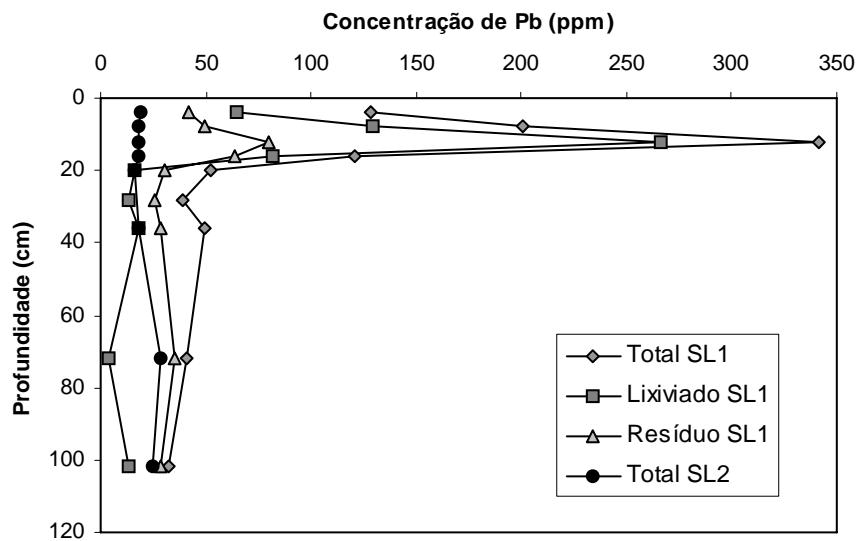


Figura 2. Variação das concentrações de Pb *versus* profundidade nas amostras de solo dos perfis SL1 (próximo à fábrica) e SL2 (afastado da fábrica).

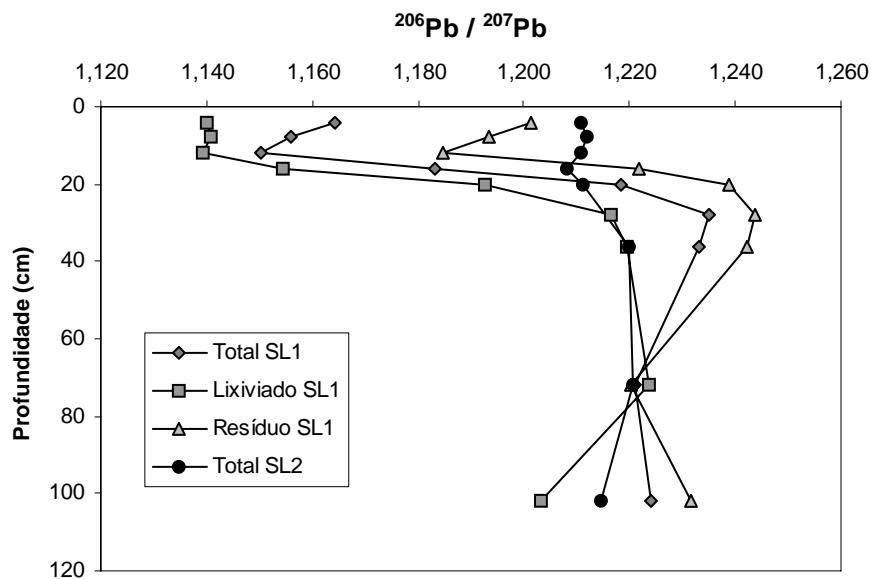


Figura 3. Variação das composições isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  *versus* profundidade nas amostras dos perfis SL1 (próximo à fábrica) e SL2 (afastado da fábrica).

As amostras do perfil SL1 dissolvidas em uma única etapa (dissolução total) representam a mistura entre o Pb natural e o Pb antropogênico contido nestas e que é essencial para comparação com os limites de tolerância definidos pela CETESB. As concentrações de Pb variaram entre 32 e 341 ppm (Fig. 2). No topo do perfil, as concentrações de Pb são elevadas sendo que o intervalo de 8-12 cm apresenta as maiores concentrações (341 ppm) evidenciando a influência

antrópica. A partir do nível 16-20 cm a concentração de Pb decresce de 52,1 ppm para 32,1 ppm, na base do perfil (Fig. 2). As razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  obtidas pela dissolução total variam entre 1,150 e 1,224 (Fig. 3), sendo que no topo, de 0 a 16 cm, as composições isotópicas são menos radiogênicas (1,150–1,183) indicando que o Pb é principalmente de origem antrópica. A partir do intervalo 16-20 cm, as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  são mais radiogênicas (1,219–1,224) e se mantêm praticamente constantes até a base do perfil, sugerindo que o Pb presente é de origem natural, caracterizando a composição isotópica de sua rocha parental. De uma forma geral, observa-se que razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e as concentrações de Pb obtidas pela dissolução total se aproximam, no topo, dos valores medidos no lixiviado, enquanto que a partir do intervalo 24-28 cm as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e as concentrações de Pb se aproximam daquelas determinadas no resíduo.

As amostras do perfil SL2, coletado a 10 km da fábrica, foram analisadas apenas por dissolução total e apresentam pouca variação nas razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , que permanecem praticamente constantes (1,208–1,221) ao longo do perfil, indicando que o Pb presente nas amostras é de origem geogênica (Fig. 3). As concentrações de Pb variam entre 16,1 e 28,8 ppm (Fig. 2) e o Pb presente nas amostras neste perfil de solo provavelmente é de origem geogênica e suas concentrações mais elevadas podem refletir a composição química diferenciada das rochas da região.

## 5. Conclusões

As concentrações de Pb e as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  obtidas através, tanto pelo procedimento de dissolução total quanto pela lixiviação, mostram que o perfil de solo localizado próximo à fábrica Plumbum (SL1) está contaminado com Pb, provavelmente emitido pela fábrica. A contaminação de Pb é superficial, não ultrapassando os 20 cm. O nível mais contaminado (8–12 cm) apresenta razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menos radiogênicas (1,139) e sua concentração de 341 ppm, na fração fina (< 2 mm). O nível mais profundo (92–102 cm), livre de contaminação, apresenta razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mais radiogênicas (1,232) e baixa concentração de Pb (30 ppm).

As amostras de solo do perfil afastado a 10 km da fábrica Plumbum (SL2) apresentam baixas concentrações de Pb (< 30 ppm) e razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  radiogênicas (1,208–1,221) e praticamente constantes ao longo do perfil, mostrando que não há influência antrópica.

Assim, os dados obtidos permitem sugerir que a contaminação de Pb nos solos de São Lourenço da Serra é localizada, atingindo apenas as áreas próximas da fábrica Plumbum. Porém, para melhor definir a extensão da contaminação de Pb, será necessário investigar outros perfis de solo afastados da fábrica e posicionados no sentido predominante do vento, agente responsável pelo transporte das emissões de Pb durante a época de funcionamento da fábrica Plumbum.

## Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro para execução desta pesquisa (Proc. N° 04/15277-9) e pelas bolsas de Iniciação Científica de Julia C.M. Prates (Proc. N°06/50637-1) e de Pós-Doutoramento de Simone M.C.L. Gioia (Proc. N° 04/09879-6). Marly Babinski é pesquisadora CNPq.

## Referências Bibliográficas

- CETESB, 2004. Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. São Paulo, SP. 1822 p.
- Cordani, U.G.; Coutinho, J.M.V.; Nutman, A.P. 2002. Geochronological constraints on the evolution of the Embú Complex, São Paulo, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**:903-910.
- Doe, B.R. & Deleveaux, M.H. 1972. Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Economic Geology*, **67**:409-435.
- Erel, Y. 1998. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. *Environmental Research*, **78**:112-117.
- Faure, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 2nd Edition, 589 p.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Chadwick, O.A. 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(17):2853-2864.