

ANÁLISES QUÍMICAS E ISOTÓPICAS DE Sr NOS SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DO PÓLO INDUSTRIAL DE CUBATÃO-SP: ESTUDO DE PROVENIÊNCIA DE POLUENTES ANTRÓPICOS

Bruno de Oliveira Calado, Colombo C. G. Tassinari, Sonia Maria Barros de Oliveira
brunocalado@usp.br; cgtassi@usp.br; soniaoli@usp.br

ABSTRACT

The Mogí river hydrographic basin is placed in the municipality of Cubatão – SP and has in its area of abrangence huge phosphogypsum piles which directly affect the ecosystem from the Santos estuarine. Chemical analyses from fluvial sediments deposited in Mogí river margins have shown anomalies in the concentrations of CaO, P₂O₅, Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn and Zr, regarding to other rivers from the same area, and this fact may be associated with the presence of phosphogypsum piles. In the sense of proving the direct relationship of these anomalies with the phosphogypsum presence, analyses were made using Sr isotope methods whose yielded valuable information upon the mixture of two end-members in the Mogí river: the residue from the fertilizing industries and from the regional rocks which the basin is lying on.

Key words: Sr isotopes; fluvial sediment chemistry; phosphogypsum.

INTRODUÇÃO

A composição isotópica de Sr em solos e sedimentos tem sido utilizada como indicadores de fontes dos materiais analisados (Faure, 1986; Capo *et al.* 1998). As litologias têm assinaturas isotópicas de Sr que dependem exclusivamente das razões Rb/Sr e idade dos seus minerais formadores. Sendo assim, em escala de bacia hidrográfica, os sedimentos deverão apresentar composições isotópicas semelhantes às das rochas fontes inseridas na área delimitada pela bacia (Faure, 1986; Bullen 1996; Hess *et al.* 1986, Banner 2004; Capo *et al.* 1998).

A Bacia Hidrográfica Mogi/Piaçaguera (BHMP) apresenta uma particular anomalia química caracterizada em estudos de Calado (2004) e Oliveira *et al.* (2007) associada à presença de enormes pilhas de resíduos sólidos do beneficiamento de carbonatito (fosfogesso), localizados a montante da bacia, e classificados recentemente como Resíduo Classe II – Não Inertes pela CETESB.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a influência dos depósitos de fosfogesso nos sedimentos fluviais das margens do Rio Mogi, utilizando-se dados isotópicos de Sr e composição química de elementos maiores e traços. Para isto foram estudados os sedimentos do alto estuário santista, especialmente dos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera, Mogi (montante, meio e jusante) e Jurubatuba, este último livre da influência direta dos efluentes do Pólo Industrial de Cubatão.

Sob o ponto de vista geológico, a área de estudo é constituída por dois ambientes distintos: o primeiro representado por rochas ígneas e metamórficas pré-cambrianas de composição granítica e granodiorítica, incluídas no *Complexo Costeiro* (Hasui *et al.* 1981); e o segundo pela planície sedimentar do alto estuário santista constituída de areia, silte e argila, caracterizada por processos fluviais, de erosão, transporte e sedimentação em leques aluviais, canais fluviais anastomosados e leques deltáicos (Suguio, 1978).

Na região da BHMP ocorrem rochas gnáissicas com porções migmatíticas (Sadowski, 1974), sendo que na Serra do Morrão, nordeste da BHMP, Coutinho (1968) descreve granito róseo grosseiro, equigranular (microclínio, oligoclásio, quartzo, biotita) em contato irregular, nitidamente discordante e intrusivo, com gnaisses cinzentos, que são compostos essencialmente por quartzo, plagioclásio e microclínio, e secundariamente, biotita, muscovita e anfibólio; zircão, apatita, opacos, carbonatos e allanita são acessórios comuns (Sadowski, *op.cit.*).

O fosfogesso que é armazenado na BHMP é subproduto da fabricação de ácido fosfórico a partir do minério apatítico proveniente de carbonatito. O carbonatito apresenta como mineralogia principal: calcita e dolomita, e como acessórios: magnetita, olivina, nefelina, piroxênios, biotita, granada, apatita, sulfetos, etc.

AMOSTRAGEM E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

O procedimento de amostragem dos sedimentos fluviais consistiu na execução de trincheiras de 50 cm de profundidade nas margens dos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera, Mogi (montante, meio e jusante) e Jurubatuba, onde foram coletadas amostras em intervalos de cerca de 10 cm de profundidade (**Figura 1**). No laboratório as amostras foram secadas em estufa a 40°C, homogeneizadas e separadas duas alíquotas.

As rochas regionais, a fim de se obter o padrão isotópico natural da área, foram coletadas na antiga Pedreira do Morro Mazagão e afloramentos na Serra do Quilombo e Serra do Morrão, pulverizadas em moinho de bola e separadas duas alíquotas. Cada alíquota de sedimento e de rocha foi encaminhada respectivamente para análises isotópicas de Sr e análises químicas.

As análises químicas foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios-X no laboratório químico do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e as análises isotópicas de Sr foram realizadas por espectrometria de massa no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo-USP).

As comparações entre as concentrações de elementos maiores nos sedimentos com as rochas da bacia hidrográfica mostraram empobrecimento de CaO, Na₂O e K₂O nos sedimentos, e enriquecimento de Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, LOI, P₂O₅ e MnO. A distribuição espacial das concentrações dos elementos investigados na área de estudo revela que o P₂O₅ apresentou-se enriquecido apenas nos sedimentos dos rios Moji (jusante) e Piaçaguera, onde as concentrações foram até 4,3 vezes maiores do que dos rios Cubatão e Jurubatuba.

Em relação aos elementos menores, os sedimentos apresentaram-se enriquecidos em F, Cl, Zr, Ce, S, Zn, La, Co, Nd, Cr, Y, Nb, Ga, Ni, Cu e U, comparados às rochas regionais. Os elementos CaO, P₂O₅, Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn e Zr apresentaram teores anômalos, somente para os sedimentos a jusante do Rio Moji; Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, Cl, Cr, Ga, Ni, Pb, U, V, Y e S para os sedimentos do Rio Piaçaguera; e Na₂O e Cl para os sedimentos do Rio Jurubatuba.

Análises Isotópicas

Os resultados isotópicos de Sr foram utilizados para o cálculo de $\delta^{87}\text{Sr}$ proposto por Hess *et al.* (1986) e Capo *et al.* (1998) e estão baseados na **Equação 1**. A composição de referência adotada foi a água do mar, com composição média de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$ (Faure, 1986).

$$\delta^{87}\text{Sr} = 10^3 \left[\left(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{amostra}} / ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{referência}} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação (1)}$$

As composições isotópicas de Sr nos sedimentos diluídos em ácido acético representam uma boa aproximação da composição dos íons adsorvidos nos minerais, refletindo, portanto, uma composição aproximada do líquido intersticial nos sedimentos inconsolidados.

Os sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram valores $\delta^{87}\text{Sr}$ de -0,02 a +0,23, semelhantes às composições da água do mar, que são próximos a zero. Esse fato e somado à anomalia química de Na₂O e Cl nestes sedimentos, além do posicionamento do Rio Jurubatuba frente ao canal marítimo da COSIPA, corroboram a hipótese de influência das águas marinhas nesta drenagem.

Os resultados encontrados para os sedimentos dos rios Cubatão foram de +6 a +11,8, isto é, semelhantes às composições de argilominerais (esmectitas entre +4,3 e +5,3 e caolinitas entre -0,3 e 5,7) e rochas das rochas regionais (entre +10 e +63 em rochas submetidas à dissolução total).

Os sedimentos do Rio Moji foram analisados a montante, na altura e a jusante da fábrica de fertilizantes, de forma a analisar o comportamento dos isótopos de Sr no ambiente impactado pelo fosfogesso. O perfil de sedimento do rio Moji a jusante apresentou valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ em ácido acético negativos (-4,7 a -1,9), muito distintos quando comparados a montante e na altura da fábrica, que foram semelhantes aos das rochas, com valores de +11 a +36.

Os resultados negativos para o Rio Moji a jusante se aproximam dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ para o minério e resíduo das indústrias de fertilizantes, que foram de -5,1 a -5,7.

A **Figura 3** ilustra as variações de $\delta^{87}\text{Sr}$ em profundidade para os perfis de sedimento analisados.

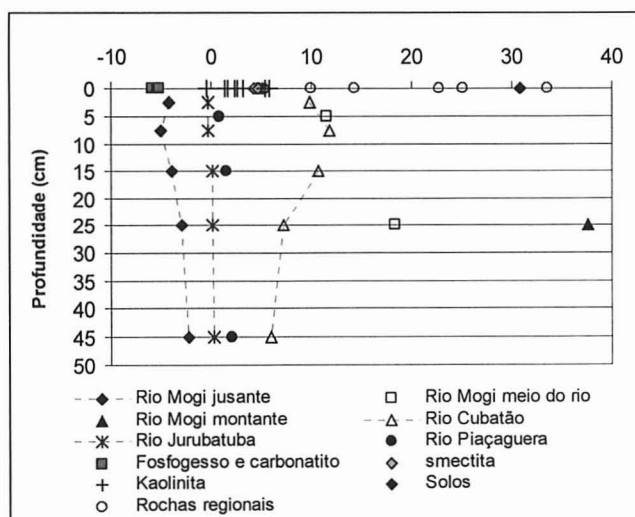


Figura 3 - Valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ nos perfis de sedimentos comparados com rochas regionais, argilominerais e resíduo das indústrias de fertilizantes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

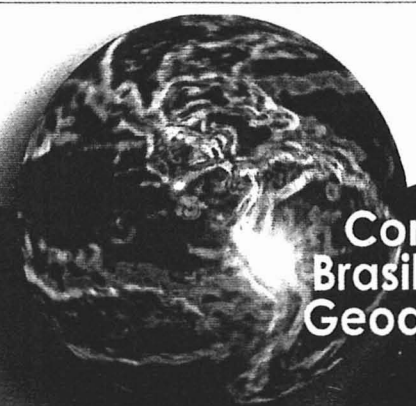
As composições químicas do perfil de sedimento do Rio Mogi e Piaçaguera, quando comparados aos demais sedimentos e rochas regionais, são sugestivas do impacto gerado pelo fosfogesso depositado em área da bacia hidrográfica. As concentrações de Ba, Ce, Nd, Th e Zr corroboram os resultados de Oliveira et al. (2007) para o rio Mogi, comprovando a anomalia química nesta drenagem.

Os resultados do cálculo de $\delta^{87}\text{Sr}$ foram eficientes no estudo de proveniência dos sedimentos em escala de bacia hidrográfica. As composições isotópicas de Sr nos sedimentos do rio Jurubatuba, extraídos com ácido acético, o que representa a composição isotópica do líquido intersticial, são semelhantes às da água do mar, confirmando a influência marinha apontada pelas anomalias de Cl e Na_2O nesses sedimentos. De fato, é ponto passível de comprovação visual que este rio é influenciado pela oscilação das marés e pela vegetação de mangue.

Os resultados das análises do perfil de sedimento do rio Mogi a jusante da indústria de fabricação de ácido fosfórico apresentaram anomalia dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$, e significativa diferença nas concentrações de CaO, P_2O_5 , Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn e Zr em relação aos demais sedimentos e rochas da região, indicando a influência do fosfogesso a montante. Os resultados dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ foram sugestivos da mistura de dois *end-members*: o resíduo das indústrias de fertilizantes e as rochas regionais que compõem a bacia hidrográfica, mostrando que os isótopos de Sr podem ser utilizados como traçadores de plumas de contaminação antrópica e, como são mais sensíveis à modificação de composição química nos sedimentos, podem ser utilizados no monitoramento de zonas industriais, tendo em vista que detectam precocemente os processos de contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banner J. L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65: 141–194.
- 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.
- Capo R.C., Stewart B.W., Chadwick O.A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82: 197-225.
- Calado B.O., 2005. Análises químicas de metais pesados e razões isotópicas Sr e Pb em sedimentos do município de Cubatão – SP. Monografia de Trabalho de Formatura--Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 59p.
- Coutinho J.M.V, 1968. Petrologia do Pré-Cambriano em São Paulo e arredores. Dissertação de Mestrado do Instituto de Geociências – USP. 174p.
- Domingues E.N, 2001. Caracterização das Feições Erosivas e Relações com o Meio Hidrobiológico em Áreas Impactadas da Serra do Mar, na Região de Cubatão. São Paulo, UNESP. Geociências, v.20, n.1, p. 61-71.
- Faure G., 1986. Principles of isotope geology. 2nd ed. New York : Wiley. 589 p.
- Hess J., Bender M.L., Schilling J., 1986. Evolution of the ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, 231: 979-984.
- Hasui Y., Almeida F.F.M., Ponçano W.L., Dantas A.S.L., Carneiro C.D.R., Melo M.S., Bistrichi C.A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Nota Explicativa. São Paulo, IPT, v.1 (escala 1:500.000).
- Oliveira, S. M. B.de, 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*, 22:837-850.
- Sadowski, G. R. 1974. Tectonica da Serra de Cubatão, SP. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Suguio K., 1978. Folha Santos. Material cartográfico. Escala 1:100.000. Disponível na biblioteca do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.



XI
Congresso
Brasileiro de
Geoquímica

ANO INTERNACIONAL DO PLANETA TERRA

Geoquímica no Ano Internacional
do Planeta Terra

26223

CD
551.9081
C749
11.a

ANNAIS

2007