

ANOMALIA NATURAL DE BÁRIO, FLÚOR E ENXOFRE EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO TREMEMBÉ, BACIA DE TAUBATÉ (SP, BRASIL)

Alethéa Ernandes Martins SALLUN¹ & Hélio Nóbile DINIZ^{1,2}

- (1) Instituto Geológico (IG), Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA/SP), Rua Joaquim Távora, 822, Vila Mariana, São Paulo, SP, CEP: 04015-011. Endereço eletrônico: alethea@igeologico.sp.gov.br
(2) Universidade de Taubaté, Departamento de Ciências Agrárias, Estrada Municipal Dr. José Luis Cembranelli, 5000, Fazenda Piloto, Itaim, Taubaté, SP, CEP: 12081-010. Endereço eletrônico: heliodiniz1@yahoo.com.br

Introdução
Contexto geológico
Materiais e métodos
Resultados
Conclusões
Agradecimentos
Referências

RESUMO - Diversos estudos realizados na Bacia de Taubaté versaram a origem de sua formação tectônica, os processos de sedimentação e cartografia das unidades estratigráficas. Porém, poucos estudos foram realizados com os depósitos sedimentares de subsuperfície da Formação Tremembé. Neste estudo são apresentados dados geoquímicos desses sedimentos para melhor reconhecimento geológico da região do Vale do Paraíba, São Paulo. Não foram encontradas evidências de empobrecimento ou enriquecimento dos elementos da base para o topo do testemunho, e a correlação entre a concentração dos elementos somente foi identificada quando ocorrem mudanças de litologia. Os elementos Ce, Cu, La, Rb, Th, U, Zr, F e S apresentam valores de concentração bem diferentes da base para o topo, sobressaindo-se em relação aos demais elementos analisados, podendo indicar variações das condições paleoambientais durante os processos sedimentares. As concentrações obtidas para os sedimentos, no geral, não apresentaram valores superiores ao valor de referência de qualidade. Foram identificadas anomalias ambientais naturais nas concentrações dos elementos bário, flúor e enxofre nos sedimentos da Formação Tremembé – indicando que deve haver restrições conservadoras de uso e ocupação na área. Novos estudos devem ser realizados para entendimento da dinâmica geoquímica destes elementos no meio ambiente, visando a proteção da saúde humana e da biodiversidade.

Palavras-chave: bário, flúor, enxofre, Formação Tremembé, Bacia de Taubaté.

ABSTRACT - Several studies have been performed about sedimentation processes, mapping of stratigraphic units and origin of the Taubaté Basin (Brazil). However, few studies have been conducted with the subsurface sedimentary deposits of the Tremembé formation. In this study are presented geochemical data from these sediments to better understand the geological units of the Paraíba Valley region (State of São Paulo). In the same core, between the base and the top, there is no evidence of depletion or enrichment of the basic elements. Correlation analysis of elemental concentration revealed only was identified changes in lithology layers. Standing in relation to other elements analyzed the elements Ce, Cu, La, Rb, Th, U, Zr, F and S have very different concentration values along the layers, which may indicate changes in paleoenvironmental conditions during the process sedimentary. In general the concentrations for the sediments did not show values higher than the screening levels. Natural environmental anomalies were identified in the concentrations of elements barium, fluorine and sulfur in the sediments of the Tremembé Formation - indicating that there should be conservative restrictions of use and occupation in the area. Further studies should be conducted to understand the geochemical dynamics of these elements in the environment in order to protect human health and biodiversity.

Keywords: barium, fluorine, sulfur, Tremembé Formation, Taubaté Basin.

INTRODUÇÃO

A região do Vale do Rio Paraíba do Sul desempenhou papel importante na história e economia do país, abrangendo 34 municípios paulistas e abrigando cerca de 5% da população do Estado de São Paulo. Na região do Vale do Rio Paraíba são encontradas diversas unidades geológicas, com rochas de diferentes composições químicas, texturais e idades, do pré-cambriano ao recente. A Bacia de Taubaté é a maior bacia sedimentar da região, composta

por sedimentos do Grupo Taubaté (Formações Resende, Tremembé e São Paulo) e da Formação Pindamonhangaba.

Para estabelecer um perfil de referência dos padrões regionais naturais geoquímicos, foram realizados estudos geoquímicos em sedimentos de subsuperfície provenientes da Formação Tremembé, no município de Taubaté (SP). A determinação de padrões geoquímicos de uma determinada unidade geológica pode

permitir identificar anomalias, determinar padrões de qualidade ambiental, determinar área-fonte de sedimentos, gênese, proveniência sedimentar, recursos minerais disponíveis, etc., que promovem o desenvolvimento científico, reconhecimento e planejamento ambiental e tecnológico.

Concentrações elevadas de elementos químicos também podem estar relacionadas

com a ocorrência natural em rochas e sedimentos, como a contaminação por arsênio em Bangladesh (Shamsudduha et al., 2008), flúor e cromo no Brasil (Andreazzini et al., 2006; Almodóvar, 2000; Bourotte et al., 2009).

Neste estudo foram encontrados altos valores de concentração nos sedimentos da Formação Tremembé (Bacia de Taubaté) para os elementos bário, flúor e enxofre.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Riccomini (1989) reconheceu entre as cidades de Curitiba (PR) e Niterói (RJ) a ocorrência de cinco bacias principais, além de menores depressões, dispostas em uma

depressão alongada segundo ENE que acompanha a linha costeira, que compõem o Rift Continental do Sudeste do Brasil - RCSB (Figura 1).

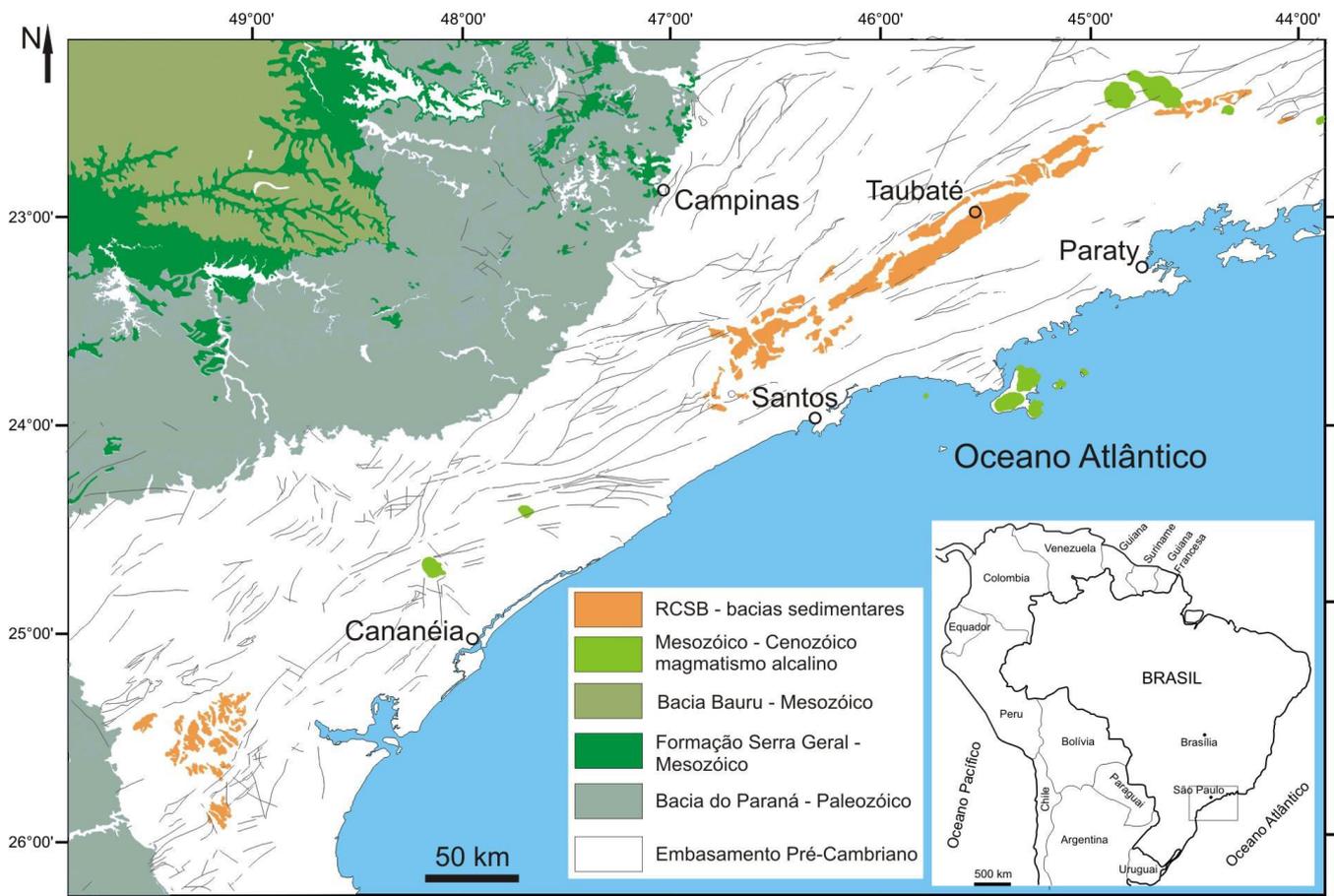


Figura 1. Localização geográfica das bacias cenozóicas do Rift Continental do Sudeste do Brasil - RCSB (Riccomini, 1989). Dados geológicos de Schobbenhaus et al. (2004) e Riccomini et al. (2004).

A maior destas bacias é a Bacia de Taubaté, com 170 km de comprimento e 20 km de largura (Riccomini et al., 2004), que ocorre na região entre São Paulo (SP) e Volta Redonda (RJ). A Bacia de Taubaté foi descrita como resultado de um modelamento de uma fossa

tectônica (*rift valley*) preenchida de sedimentos entre o Paleogeno e o Pleistoceno (Freitas, 1956; Almeida, 1964; Suguio, 1969). O Vale do Rio Paraíba do Sul faria parte de uma antéclise (Serra da Mantiqueira) como um gráben longitudinal (Paraíba) (Almeida, 1964).

Formada durante o Paleógeno, como resultado de esforços extensionais de direção NNW-SSE imposto pelo basculamento termomecânico da Bacia de Santos (Riccomini, 1989), a Bacia de Taubaté pode chegar até 1.200 m de sedimentos (Padilha et al., 1991). Foram reconhecidas sub-bacias na Bacia de Taubaté divididas por altos estruturais do embasamento com depocentros diferentes (DAEE, 1977; Fernandes, 1993; Fernandes & Chang 2001; Carvalho et al., 2011).

Zalán & Oliveira (2005) redefiniram o RCSB como Sistema de Riftes Cenozóicos de Sudeste do Brasil - SRCBS e propuseram um modelo evolutivo com dois episódios: (1) entre 85-65 Ma uma anomalia geotérmica abaixo da Placa Sul Americana provocou o soerguimento da Serra do Mar durante o Cretáceo, com posterior modelamento de uma superfície de aplainamento formando um megaplanalto, e (2) subsidência do megaplanalto no final do Paleoceno, com falhamentos de grande profundidade e início de deposição sedimentar, que perdurou até o Mioceno.

Através da análise de traços de fissão, Hiruma et al. (2010) encontraram evidências de uma complexa evolução regional termo-tectônica para o SRCBS, com três períodos de acelerado resfriamento relacionado com a ruptura continental e magmatismo alcalino do Cretáceo Inferior, e com a evolução paleógena do SRCBS.

Os sedimentos da Bacia de Taubaté foram primeiramente descritos por Derby (1895), com posterior mapeamento geológico em Whashburne (1930), que reconheceu duas "formações" geológicas diferentes: uma de origem fluvial (areias, seixos e argilas) e uma composta de linhito e folhelho petrolífero. Trabalhos posteriores também mantiveram a divisão em duas unidades geológicas separadas por uma discordância angular (Almeida, 1955; Almeida, 1958; Freitas, 1956; Ab'Saber & Bernardes, 1956; Tricart & Silva, 1959; Almeida, 1964; Frangipani & Pannuti, 1965; Suguio, 1969), sendo denominadas Formação Tremembé (base) e Formação São Paulo (topo).

Mezzalira (1962) propôs a denominação "Série Taubaté" para o conjunto das duas formações, que estariam depositadas em discordância angular sobre as rochas

metamórficas de idade pré-cambriana. Suguio (1969) elevou a unidade para Grupo Taubaté.

Os folhelhos perubitominosos na Bacia de Taubaté foram estudados no início do século XX por Leonardos (1924), Guimarães (1928) e pelo Conselho Nacional do Petróleo e Petrobrás (SIX). A Formação Tremembé foi caracterizada por folhelhos pirobetuminosos ricos em conteúdo fossilífero (Almeida, 1958), enquanto a Formação São Paulo seria formada por arenitos, conglomerados, folhelhos e argilitos correlacionados aos depósitos da Bacia de São Paulo (Rego, 1933).

Riccomini (1989) reconheceu na Bacia de Taubaté um preenchimento vulcano-sedimentar sintectônico que compreende um sistema de leques aluviais associados à planície aluvial de rios entrelaçados da Formação Resende, que gradam para o sistema lacustre da Formação Tremembé na porção central da bacia (Riccomini & Coimbra, 1992) e o sistema fluvial da Formação São Paulo - formando o Grupo Taubaté. Recobrimo de forma discordante os depósitos sedimentares do Grupo Taubaté ocorrem sedimentos neogênicos de um sistema fluvial meandrante reunidos na Formação Pindamonhangaba (Riccomini, 1989; Brandt Neto et al., 1991; Mancini, 1995).

Riccomini (1989) descreveu um sistema *playa-lake* para a Formação Tremembé reconhecendo cinco unidades principais: (1) fácies de argilito verde maciço, geralmente fossilífero, com níveis de gretas de contração e concreções carbonáticas até decimétricas; (2) intercalada no argilito, ocorre fácies de dolomito com textura microesparítica, restrita à porção central da Bacia de Taubaté, formando camadas tabulares de coloração verde acinzentada a branca e espessura decimétrica; (3) fácies de ritmito composto por lâminas/camadas alternadas de margas ricas em ostracodes e folhelhos castanhos a cinza escuro fossilíferos, pirobetuminosos e localmente papiráceos; (4) fácies de arenito estratificado (cruzada sigmoidal) que apresenta granodecrescência ascendente de areia média, com ocorrência de areia grossa e grânulos, até silte com laminações *climbing ripples*; (5) fácies de arenito grosso conglomerático e arcoseano em camadas maciças e tabulares de base erosiva e espessura decimétrica a métrica,

localmente ocorrendo conglomerado polimítico. Gradação normal de areia grossa com seixos de argila na base para areia fina quartzosa com laminações *climbing ripples*, e no topo ocorrem siltitos bioturbados e argilitos com gretas de contração.

Mineralogicamente na Formação Tremembé foram identificados argilominerais dos grupos da esmectita e caulinita, além de mica, quartzo e feldspato (Netto & Nascimento, 1956; Suguio, 1969; Riccomini et al., 1996). Foram encontradas esmectitas de bordos arqueados que indicam condições climáticas de tendência árida na época de deposição dos sedimentos, provavelmente durante o Eoceno Inferior a Médio (Riccomini et al., 1996). Nos arenitos da Formação Tremembé ocorrem halloysitas de origem eodiagenética e caulinitas vermiformes de estágios diagnéticos avançados (Riccomini et al., 1996).

Freitas (2007) identificou na Formação Tremembé unidades quimioestratigráficas, que em sua maioria apresentam matéria orgânica rica em hidrogênio e pobre em oxigênio, ideal para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

Na Formação Tremembé foram encontrados diversos tipos de fósseis (Bernardes-de-Oliveira et al., 2002), como peixes (Woodward, 1898; Inhering, 1898; Shaeffer, 1947; Santos & Travassos, 1955), aves (Shufeldt, 1916; Santos, 1950), crocodilianos (Roxo, 1937), crustáceos (Beurlen, 1950), conchostráceos (Gallego & Mesquita, 2000), mamíferos (Couto, 1952), ostracodes (Mezzalira, 1966), quelônios (Couto, 1958; Kischlat, 1993) e flamingos (Alvarenga, 1990). Dados palinológicos e a ocorrência de ave fóssil do gênero *Physornis* da Formação Tremembé indicaram idade oligocena para a unidade (Alvarenga, 1982; Lima et al., 1985; Yamamoto, 1995). Estudos palinológicos permitiram identificar algas lacustres de água doce dos gêneros *Pediastrum* e *Botryococcus*, e indicaram ambiente lacustre de água doce com regime oxidante e ambiente lacustre salino restrito com regime disóxico-anóxico (Chagas et al., 2009). Em amostras do testemunho de sondagem utilizado neste estudo

foram identificados palinomorfos, especialmente esporos e pólen (Souza & Ricardi-Branco, 2009; Diniz & Garcia, 2010).

Dobras, falhas e diques clásticos de possível origem tectônica foram identificadas na Formação São Paulo (Washburne, 1930; Rich, 1953; Freitas, 1956; Tricart & Silva, 1959; Almeida, 1964; Frangipani & Pannuti, 1965; Suguio, 1969). Washburne (1930) admitia falhamentos antes e após a deposição da Formação Tremembé, mas Suguio (1969) atribuiu dobras de caráter sedimentar para estruturas verificadas na Formação Tremembé indicando a possibilidade de ter origem tectônica.

Processos hidrotermais foram identificados no SRCSB por diversos autores (Leinz, 1938; IPT, 1983; Menezes & Klein, 1973; Valença et al., 1974; Rodrigues-Francisco & Cunha, 1978; Klein & Valença, 1984; Riccomini et al., 1988; Riccomini, 1989; Coutinho & Oliveira, 1998; Sant'Anna & Riccomini, 2001). Associada a eventos hidrotermais do magmatismo alcalino cretáceo-paleógeno, a barita ($BaSO_4$) ocorre nas proximidades de corpos alcalinos no Estado do Rio de Janeiro (Menezes & Klein, 1973).

Nas proximidades de maciços alcalinos meso-cenozóicos, cimentação hidrotermal ocorre na Formação Resende. Os sedimentos passaram por processos de silicificação e caulinitização, sendo cimentados por caulinita e opala-CT. Esta cimentação hidrotermal ocorreu durante a sedimentação, na primeira fase de desenvolvimento do SRCSB no Eoceno, com a circulação de soluções hidrotermais em meios porosos sedimentares (Sant'Anna & Riccomini, 2001). Cristais milimétricos de barita ocorrem preenchendo fraturas e como cimento nos sedimentos da Formação Resende (Riccomini, 1989; Sant'Anna & Riccomini, 2001). Sant'Anna & Riccomini (2001) indicam que a cimentação por barita de sedimentos da Formação Resende ocorreu em fase de transcorrência sinistral durante o Neógeno, após evento de silicificação, e sugerem eventos hidrotermais recorrentes no SRCSB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos de campo consistiram na coleta de sedimentos de um testemunho de sondagem, executada para instalação de poço tubular profundo denominado "Poço Auxiliar" (Diniz et al., 2008) para estudos hidrogeológicos. A sondagem foi realizada na Bacia Hidrográfica do Rio Una, afluente da margem direita do Rio Paraíba do Sul, no município de Taubaté (SP) no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté - UNITAU (Figura 2). Para complementar os dados geoquímicos da Formação Tremembé, foram coletadas amostras de dolomitos na Mineração Aligra - Indústria e Comércio de Argila Ltda., no município de Taubaté (SP).

A sondagem do Poço Auxiliar foi executada com recuperação total de testemunho, com até 6 polegadas de diâmetro, preservando as características originais sedimentares dos depósitos e propiciando o adequado estudo de uma porção da seqüência sedimentar que forma a Formação Tremembé. Os testemunhos foram manuseados com o devido cuidado para não perturbar os sedimentos, fotografados, medidos e descritos (cor, textura, estruturas e componentes orgânicos). Após a descrição, as superfícies dos sedimentos foram limpas com espátulas e amostradas para análise geoquímica. Os

testemunhos foram amostrados retirando-se amostras pontuais no testemunho recuperado, a cada metro ou quando houvesse mudança de características geológicas.

Foram coletadas 37 amostras em diferentes profundidades no testemunho Poço Auxiliar e 03 amostras da Mineração Aligra, com ± 200 gramas para análise química em laboratório, principalmente nas unidades sem predominância da fração areia (folhelho, lamito, e silte arenoso) no Poço Auxiliar (Figura 3) e em níveis dolomíticos na Mineração Aligra.

Para a proteção de toda a amostragem foram utilizadas luvas descartáveis. Todos os equipamentos de amostragem foram cuidadosamente limpos entre profundidades para evitar contaminação cruzada. Todas as amostras coletadas foram colocadas em um frasco/saco de amostras e mantidas em posição vertical em uma caixa de plástico e transportadas com cuidado, com nova secagem em laboratório e separação de subamostras.

Todas as amostras foram classificadas pela cor, secas em temperatura ambiente por 30 dias. Após a secagem, as amostras foram misturadas por agitação, desagregadas manualmente em almofariz.



Figura 2. Mapa de localização do Poço Auxiliar (UTM 447765/7453010) de Diniz et al. (2008) e da Mineração Aligra (UTM 440116/7455913), no município de Taubaté (SP). Imagens de alta resolução do Google Earth™ serviço de mapa).

Para definir um perfil de composição geoquímica nas amostras da Formação Tremembé e identificar possíveis anomalias, foram utilizados métodos analíticos bem estabelecidos na literatura e recomendados por agências ambientais nacionais e internacionais. Neste estudo foram quantificados as concentrações dos chamados “metais pesados”. Os “metais pesados” (ou “elementos-traço” ou “metais-traço”) são as substâncias inorgânicas de interesse ambiental classificadas como poluentes, que na verdade são elementos que têm peso específico maior que 5 g.cm^{-3} ou que possuem um número atômico maior que 20 (CETESB, 2001).

Foi conduzida análise química no Laboratório de Química (IGc/USP) por Fluorescência de raios-X, a partir de amostra em pastilha fundida com fusão com tetraborato de lítio (elementos maiores) e pastilha prensada (elementos traço). A amostra foi pulverizada (-100 mesh) em moinho de bolas de ágata no Laboratório de Preparação de Amostras (GMG-IGc/USP) com lavagem extra com sílica entre cada processo de pulverização de amostra.

Uma das amostras foi escolhida aleatoriamente para ser enviada ao Laboratório SGS GEOSOL, proveniente de 21 m de profundidade, de forma a verificar os valores reportados para elementos que apresentaram altas concentrações por fluorescência de raios-X. Foi conduzida análise química por Fluorescência de raios-X a partir de amostra em pastilha fundida com fusão com tetraborato de lítio (elementos maiores). Para análise de elementos traço, a amostra foi pulverizada (-100 mesh) manualmente em gral de ágata no laboratório da GEOSOL, e analisada por espectrometria de plasma (ICP-OES) após digestão com água régia.

Foram quantificadas as concentrações de óxidos maiores (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2) e 23 elementos (Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr) (Tabelas 1 a 5). Certificados das análises

químicas foram emitidos pelos laboratórios juntamente com os resultados obtidos.

Devido à variabilidade que pode ocorrer em uma unidade geológica (Matschullat et al., 2000), neste estudo a qualidade ambiental natural foi definida levando-se em consideração o conjunto de valores obtidos nas análises laboratoriais, e não foi utilizado com um valor médio para a Formação Tremembé - dentro de um critério conservador. O valor médio que poderia ser adotado para a Formação Tremembé, através da média dos teores químicos encontrados, poderia ser subestimado ou superestimado a nível regional.

Os valores de limite de detecção adotados foram menores do que os valores de referência estabelecidos por agências ambientais e do que a abundância crustal média para os elementos químicos analisados (Rudnick & Gao, 2003; Taylor, 1964), exceto para La, Nb, Th e U onde os limites de detecção estão acima, mas muito próximos, dos valores de abundância crustal adotados.

Para diagnóstico de qualidade ambiental natural, os resultados químicos obtidos foram comparados com os valores de referência de qualidade estabelecidos pela CONAMA (2009), CETESB (2014), USEPA (2015) e ESRD (2014).

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) de substâncias naturalmente presentes no solo foram estabelecidos com valores de background de amostras do Estado de São Paulo, adotando-se os maiores valores de concentrações naturais para metais (CETESB, 2005). Segundo a Resolução CONAMA (2009) é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos.

O Valor de Prevenção (VP) é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea (CETESB, 2005; CONAMA, 2009). O Valor de Intervenção (VI) indica nível de qualidade

do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial (CETESB, 2005). Segundo a

resolução CONAMA (2009) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

RESULTADOS

O testemunho da sondagem do Poço Auxiliar apresentou a recuperação de diferentes litologias da Formação Tremembé, constituindo pacotes de espessura métrica de argilitos esverdeados maciços, arenitos finos a grossos arcoseanos esverdeados a cinza e ora com seixos de argila, e ritmitos, com alternância de lâminas e camadas centimétricas e folhelhos e margas cinza escuro com reconhecido conteúdo fossilífero (Figura 3). Não foram identificados níveis de dolomitos. Na Mineração Algra

somente foram amostrados níveis dolomíticos em três pontos diferentes, que representam fases de hipersalinidade em águas rasas do paleolago Tremembé (Riccomini, 1989; Sant'Anna, 1999) e que não estavam representados no testemunho da sondagem do Poço Auxiliar. Todos os sedimentos encontrados estão representados na descrição de fácies da Formação Tremembé, identificadas por Riccomini (1989).

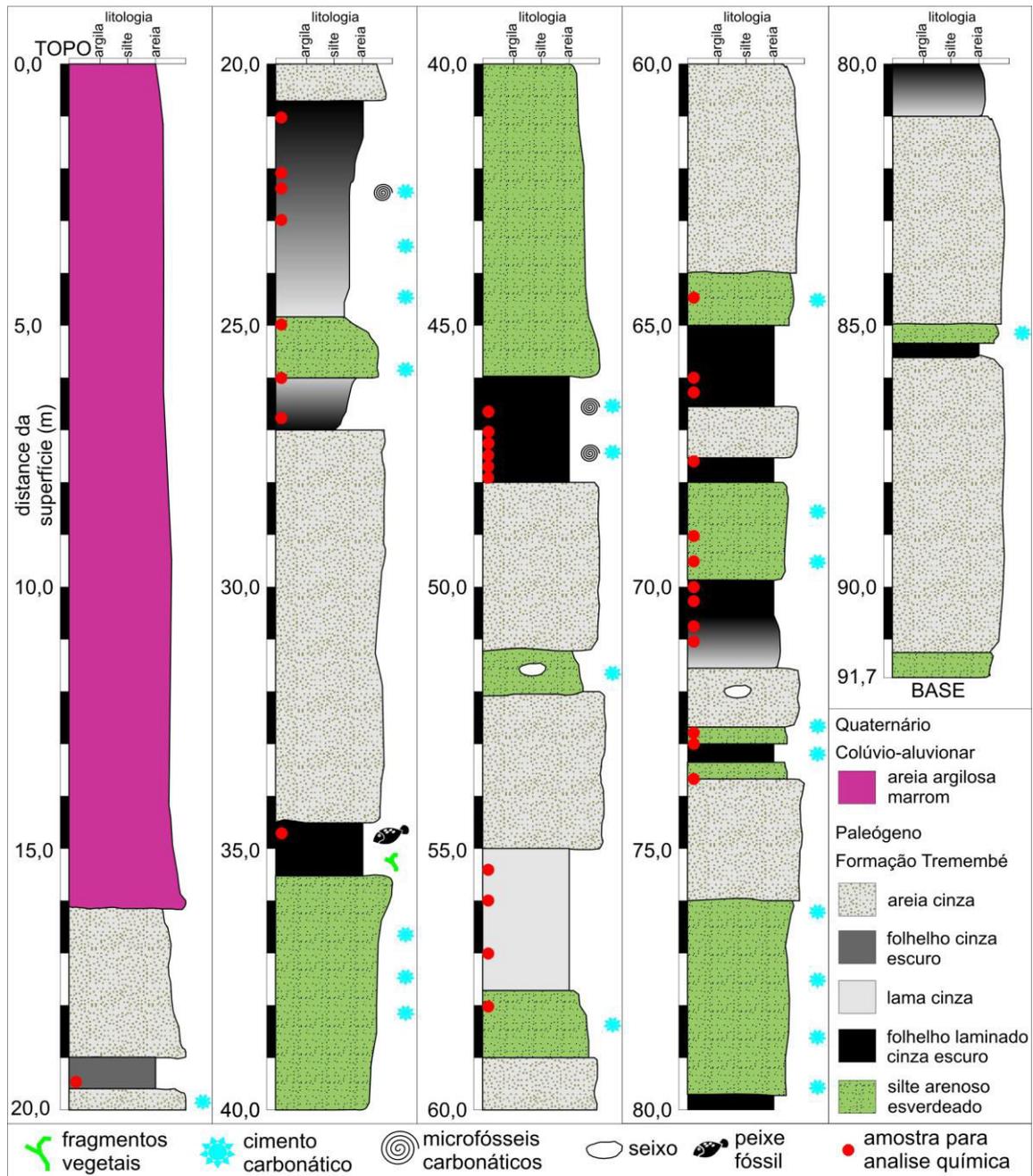


Figura 3. Perfil litológico do Poço Auxiliar (UTM 447765/7453010), município de Taubaté (SP).

Os resultados químicos obtidos nos sedimentos da Formação Tremembé foram sumarizados em tabelas (Tabelas 1 a 5). Para

todas as amostras analisadas, os teores de Cloro encontraram-se abaixo do limite de detecção reportado de 50 ppm.

Tabela 1. Teor de óxidos maiores em % (SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3) e perda ao fogo (PF) dos sedimentos provenientes da Formação Tremembé do testemunho de sondagem do Poço Auxiliar. LD: limite de detecção; *duplicata; §duplicata realizada por outro laboratório.

Prof. (m)	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	PF
LD	0,03	0,01	0,002	0,01	0,01	0,02	0,01	0,007	0,003	0,01	0,01
19,40	52,65	22,79	0,044	2,55	0,81	0,09	3,00	1,025	0,079	8,50	8,43
21,00	60,73	15,59	0,346	2,69	1,41	0,24	3,15	0,898	0,335	6,80	5,52
21,00 [§]	58,54	14,94	0,38	2,41	1,37	0,17	2,90	0,800	0,333	6,49	11,08
22,10	56,40	16,51	0,751	3,07	1,58	0,10	3,17	0,932	0,339	8,61	7,56
22,40	38,65	13,50	0,228	2,37	17,83	0,05	2,03	0,697	0,415	5,37	18,00
23,00	58,75	17,73	0,049	2,82	1,26	0,08	3,06	0,968	0,187	6,95	7,00

23,00*	59,24	18,06	0,052	2,85	1,27	0,07	3,09	0,956	0,192	7,05	6,47
25,00	78,20	9,69	0,039	1,26	0,74	0,49	2,04	0,463	0,045	3,26	2,80
26,00	65,64	15,39	0,042	2,13	0,84	0,30	3,28	0,835	0,114	5,71	4,98
26,80	56,68	19,09	0,046	2,81	1,30	0,10	2,97	1,001	0,162	7,75	7,38
34,80	46,03	16,93	0,053	2,46	1,39	0,13	2,62	0,875	0,136	8,95	20,84
46,50	50,32	19,19	0,056	2,71	1,17	0,14	2,88	0,969	0,113	7,35	14,16
46,50*	46,96	17,79	0,054	2,53	1,10	0,12	2,73	0,910	0,109	6,84	16,03
47,00	50,84	16,72	0,078	2,64	1,88	0,15	2,97	0,965	0,198	7,22	14,16
47,30	49,29	18,60	0,058	2,70	1,30	0,12	2,81	0,940	0,130	7,38	17,05
47,50	47,09	19,12	0,061	2,69	1,04	0,11	2,86	0,991	0,054	7,59	16,83
47,80	50,49	16,95	0,080	2,42	3,05	0,13	2,71	0,868	0,292	7,31	14,91
47,90	43,22	17,21	0,070	2,37	2,19	0,13	2,57	0,861	0,173	6,45	21,63
47,90*	42,76	17,01	0,069	2,32	2,18	0,12	2,54	0,864	0,170	6,40	21,63
55,50	60,30	17,30	0,058	2,73	0,84	0,42	3,78	1,080	0,043	7,11	5,48
56,00	31,78	11,00	0,668	2,02	23,69	0,11	2,17	0,667	0,134	5,29	22,55
57,00	59,89	17,19	0,057	2,72	0,85	0,21	3,59	1,063	0,081	7,65	5,84
58,00	74,62	11,19	0,042	1,46	0,96	0,48	2,49	0,542	0,218	4,22	3,18
64,50	80,32	9,13	0,038	1,02	0,96	0,85	1,82	0,419	0,043	2,49	1,98
64,50*	80,66	9,11	0,038	1,05	0,96	0,84	1,83	0,434	0,045	2,47	1,98
66,00	45,51	17,47	0,326	2,74	8,77	0,11	2,77	0,893	0,155	7,34	14,01
66,20	55,67	19,72	0,053	2,82	1,07	0,13	3,13	1,020	0,076	7,84	8,38
67,50	55,23	19,39	0,061	3,14	0,76	0,21	4,05	1,195	0,041	8,70	6,85
69,00	56,97	15,27	0,110	2,89	4,38	0,22	3,31	0,850	0,462	6,64	8,51
69,50	55,37	16,42	0,100	3,33	3,20	0,25	3,59	1,057	0,535	8,06	8,12
69,50*	54,83	16,23	0,099	3,27	3,15	0,24	3,57	1,045	0,532	7,96	8,12
70,00	52,46	18,63	0,072	3,62	1,40	0,15	3,48	1,058	0,086	9,65	8,40
70,30	49,93	19,00	0,062	3,08	1,06	0,13	3,20	1,038	0,060	8,52	13,18
70,70	47,67	17,65	0,127	2,64	7,62	0,14	2,91	0,975	0,433	6,68	13,19
71,00	46,25	19,95	0,067	2,59	1,18	0,16	2,77	0,969	0,173	8,15	15,70
72,70	41,57	13,62	0,440	2,67	14,44	0,17	2,72	0,768	0,489	6,01	16,61
72,70*	42,42	13,91	0,453	2,76	14,71	0,19	2,77	0,775	0,504	6,13	16,61
73,00	63,63	14,50	0,082	2,59	2,16	0,44	3,27	0,929	0,110	6,22	5,90
73,70	52,20	20,49	0,059	2,92	1,23	0,13	3,38	1,048	0,051	9,38	9,05

Tabela 2. Concentração dos elementos bário, cério, cobalto, cromo, cobre, gálio, lantânio, ferro, nióbio, neodímio, níquel e chumbo, em mg/kg (ppm) nos sedimentos provenientes da Formação Tremembé do testemunho de sondagem do Poço Auxiliar. LD: limite de detecção; *duplicata; §duplicata realizada por outro laboratório; NA: não analisado; RQ: Referência de Qualidade; CC: abundância dos elementos químicos na crosta continental (Rudnick and Gao, 2003; Taylor, 1964); ¹CETESB: Valor de Intervenção para cenário de exposição Agrícola (CETESB, 2014); ²CONAMA: Valor de Intervenção para cenário de exposição Industrial (CONAMA, 2009).

Prof. (m)	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Nd	Ni	Pb
RQ	500 ¹ , 300 ²	-	35 ¹	150 ¹	760 ¹	-	-	-	-	190 ¹	150 ¹
CC	456	43	26,6	135	27	16	20	8	20	59	11
LD	37	35	6	13	5	9	28	9	14	5	4
19,40	446	68	19	91	50	32	58	21	50	37	14
21,00	797	86	15	73	24	22	46	18	38	29	30
21,00 [§]	685	NA	14	47,6	19,1	NA	23,6	NA	NA	20,7	9,3
22,10	2036	65	21	79	28	23	45	16	52	32	22
22,40	336	105	15	58	25	20	52	13	36	22	23
23,00	470	121	21	79	52	27	39	22	43	35	28
23,00*	470	101	20	79	52	28	54	21	53	37	32
25,00	386	70	9	43	13	11	32	13	29	13	22
26,00	543	54	20	75	27	23	36	17	24	32	25
26,80	448	101	24	83	50	29	49	22	42	41	25
34,80	471	68	17	74	46	25	33	15	37	30	21
46,50	484	116	21	84	50	28	54	21	50	32	31
46,50*	471	127	23	79	48	28	48	22	35	32	25
47,00	547	86	24	82	44	25	42	21	45	41	27
47,30	507	98	24	83	53	27	52	20	44	45	29
47,50	527	106	26	92	55	30	60	21	54	42	24

47,80	520	124	30	74	49	23	58	19	41	43	35
47,90	509	122	25	78	57	26	35	19	37	35	29
47,90*	496	105	27	78	57	27	51	20	44	33	28
55,50	663	74	22	90	20	25	28	18	25	33	23
56,00	516	32	14	52	21	15	54	12	46	22	23
57,00	597	117	27	90	38	24	28	18	27	41	31
58,00	458	73	12	49	14	13	38	13	24	17	20
64,50	421	38	7	41	6	10	<LD	11	<LD	10	18
64,50*	407	<LD	6	42	7	10	<LD	11	19	13	19
66,00	504	79	17	70	34	26	31	17	41	32	25
66,20	519	62	21	88	47	29	38	22	47	37	21
67,50	684	85	28	110	45	27	34	19	36	46	25
69,00	635	72	17	74	28	20	33	14	39	29	23
69,50	691	82	20	94	31	23	51	17	49	35	24
69,50*	716	85	22	93	30	23	43	17	52	37	21
70,00	620	80	35	103	40	28	<LD	17	39	56	22
70,30	571	106	26	97	54	28	54	22	43	49	22
70,70	611	90	17	70	38	26	52	19	46	32	26
71,00	519	92	28	91	60	28	54	21	46	43	20
72,70	687	78	15	65	23	20	32	13	36	26	19
72,70*	675	37	16	62	24	21	38	13	43	27	22
73,00	656	68	18	86	21	20	33	17	39	29	40
73,70	551	110	24	93	58	32	41	19	51	42	25

Tabela 3. Concentração dos elementos rubídio, escândio, estrôncio, tório, urânio, vanádio, ítrio, zinco, zircônio, flúor e enxofre nos sedimentos provenientes da Formação Tremembé do testemunho de sondagem do Poço Auxiliar em mg/kg (ppm). LD: limite de detecção; *duplicata; §duplicata realizada por outro laboratório; NA: não analisado; RQ: Referência de Qualidade; CC: abundância dos elementos químicos na crosta continental (Rudnick & Gao, 2003; Taylor, 1964); ¹CONAMA: Valor de Intervenção para cenário de exposição Industrial (CONAMA, 2009); ²USEPA: Regional Screening Level – solo residencial (USEPA, 2015); ³ESRD: Remediation Guidelines – solo agrícola (ESRD, 2014); #valores para sais solúveis.

Prof. (m)	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	F	S
RQ	-	-	4700 ²	-	23 ^{2#}	1000 ²	-	450 ¹	1000 ²	470 ²	500 ³
CC	49	21,9	320	5,6	1,3	138	19	72	132	553	404
LD	3	14	2	7	3	9	2	2	2	550	300
19,40	233	22	54	21	10	117	34	191	138	769	<LD
21,00	166	13	67	26	11	87	43	93	371	1449	<LD
21,00 [§]	NA	7,8	39,2	<LD	<LD	52	8,2	70	10,4	NA	NA
22,10	180	17	72	18	8	106	41	105	215	1739	<LD
22,40	143	27	164	20	13	74	33	81	126	2288	<LD
23,00	190	16	64	26	9	143	43	113	223	1302	<LD
23,00*	192	16	63	27	11	162	44	115	227	1410	<LD
25,00	90	<LD	68	16	5	51	32	41	312	576	<LD
26,00	153	15	74	16	7	108	36	81	263	1105	<LD
26,80	194	19	112	24	9	124	36	121	181	998	<LD
34,80	171	15	129	14	8	135	31	91	158	1175	28992
46,50	195	16	128	26	11	130	34	120	176	998	4329
46,50*	196	17	125	22	9	145	36	115	178	1139	4339
47,00	182	17	145	25	10	120	41	108	262	1131	7537
47,30	181	18	128	23	9	151	38	118	179	1083	6098
47,50	197	19	123	25	10	146	35	122	164	1318	4820
47,80	173	18	219	20	9	118	45	103	197	1175	11397
47,90	178	19	164	21	9	149	34	105	154	1116	11686
47,90*	179	15	165	20	9	147	34	103	154	1222	11701
55,50	188	18	119	19	8	116	42	100	351	1289	458
56,00	114	31	363	22	11	63	35	72	151	2076	<LD
57,00	192	17	113	20	9	126	45	115	315	1127	<LD
58,00	107	<LD	109	15	5	65	41	54	302	855	<LD
64,50	73	<LD	108	10	5	53	31	34	300	<LD	<LD
64,50*	75	<LD	107	9	4	35	30	35	298	<LD	<LD

66,00	190	22	314	21	13	107	26	108	112	973	<LD
66,20	205	17	150	24	10	135	30	121	196	1199	<LD
67,50	223	21	125	17	9	136	37	137	238	1117	<LD
69,00	162	16	286	18	12	111	38	94	259	1669	<LD
69,50	187	19	237	15	8	110	47	109	287	2049	<LD
69,50*	188	20	237	16	9	107	48	108	287	2119	<LD
70,00	204	22	164	15	10	123	20	122	131	1269	774
70,30	200	19	144	22	11	151	35	117	153	1228	4089
70,70	187	21	440	27	11	101	40	104	149	1272	3212
71,00	192	20	131	23	10	144	42	116	136	1195	5932
72,70	153	28	496	10	12	85	29	88	177	2318	1866
72,70*	154	24	500	11	11	96	30	88	178	2173	1861
73,00	162	15	168	13	8	98	42	86	338	1223	<LD
73,70	208	23	152	8	8	139	33	114	158	932	1087

Tabela 4. Teor de óxidos maiores em % (SiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃) e perda ao fogo (PF) dos sedimentos provenientes da Formação Tremembé da Mineração Aligra. LD: limite de detecção.

Prof. (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	PF
LD	0,03	0,01	0,002	0,01	0,01	0,02	0,01	0,007	0,003	0,01	0,01
Aligra 1	18,55	7,62	0,527	11,49	21,30	0,12	1,83	0,360	0,617	6,92	31,06
Aligra 2	26,59	10,61	0,805	8,53	15,71	0,18	2,61	0,498	0,797	8,48	24,96
Aligra 3	8,61	3,81	0,777	16,28	26,90	0,09	0,91	0,182	0,320	3,41	39,29

Tabela 5. Concentração dos elementos bário, cério, cobalto, cromo, cobre, gálio, lantânio, ferro, nióbio, neodímio, níquel, chumbo, rubídio, escândio, estrôncio, tório, urânio, vanádio, ítrio, zinco, zircônio, flúor e enxofre nos sedimentos provenientes da Formação Tremembé do testemunho de sondagem do Poço Auxiliar em mg/kg (ppm). LD: limite de detecção; NA: não analisado; RQ: Referência de Qualidade; CC: abundância dos elementos químicos na crosta continental (Rudnick & Gao, 2003; Taylor, 1964); ¹CETESB: Valor de Intervenção para cenário de exposição Agrícola (CETESB, 2014); ²CONAMA: Valor de Intervenção para cenário de exposição Industrial (CONAMA, 2009); ³USEPA: Regional Screening Level – solo residencial (USEPA, 2015); ⁴ESRD: Remediation Guidelines – solo agrícola (ESRD, 2014); #valores para sais solúveis.

Prof. (m)	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Nd	Ni	Pb
RQ	500 ¹ , 300 ²	-	35 ¹	150 ¹	760 ¹	-	-	-	-	190 ¹	150 ¹
CC	456	43	26,6	135	27	16	20	8	20	59	11
LD	37	35	6	13	5	9	28	9	14	5	4
Aligra 1	424	<LD	10	36	28	10	<LD	<LD	29	18	16
Aligra 2	406	57	12	50	37	14	<LD	9	33	25	19
Aligra 3	436	<LD	6	21	15	<LD	<LD	<LD	17	7	10
Prof. (m)	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	F	S
RQ	-	-	4700 ³	-	23 ^{3#}	1000 ³	-	450 ²	1000 ³	470 ³	500 ⁴
CC	49	21,9	320	5,6	1,3	138	19	72	132	553	404
LD	3	14	2	7	3	9	2	2	2	550	300
Aligra 1	76	24	318	11	7	65	14	52	43	2126	3316
Aligra 2	108	25	276	13	8	84	20	72	58	1624	3884
Aligra 3	38	30	498	8	9	35	9	27	29	2165	1294

Foram encontradas diferenças entre as concentrações obtidas para alguns elementos traços com a amostra em duplicata da amostra localizada na profundidade de 21 m, para Cr, La, Pb, Sr, Y, Zn, Zr e V. Estas perdas em alguns elementos traços podem ser explicadas pelo diferente tipo de análise e digestão da amostra para elementos traços. As

concentrações obtidas pela análise por FRX com pastilha prensada são maiores do que as concentrações obtidas pela análise por ICP-OES com digestão com água régia, provavelmente devido a volatilização ocasionada pela análise por ICP-OES pode resultar em perdas. O mesmo não ocorreu em relação às concentrações obtidas para óxidos

maiores – os valores de concentrações obtidos nos dois laboratórios pela mesma técnica de análise e fusão utilizados são correspondentes.

As concentrações obtidas para os sedimentos, no geral, não apresentaram valores superiores ao valor de referência de qualidade estabelecidos pela CONAMA (2009), CETESB (2014), USEPA (2015) e ESRD (2014), exceto para os elementos Ba, F e S. Não há valores de referência de qualidade para os elementos Ga, La, Nb, Nd, Rb, Sc, Th e Y, porque não se apresentam estudos toxicológicos. O elemento Ce apresenta estudos em seres humanos e animais demonstrando efeito prejudicial à saúde, porém não há dados suficientes para a quantificação dos efeitos até o momento.

A correlação entre dados na mesma coluna estratigráfica foi investigada, mas não há tendência para empobrecimento ou enriquecimento dos elementos da base para o topo. Os elementos Ce, Cu, La, Rb, Th, U, Zr, F e S apresentam valores de concentração bem diferentes da base para o topo, sobressaindo-se em relação aos demais elementos analisados, podendo indicar variações das condições paleoambientais durante os processos sedimentares.

Enriquecimento e empobrecimento são identificados entre mudanças de litologia da base para o topo para todos os elementos analisados, indicando um comportamento local e ligado ao conteúdo geológico – descartando influência da água subterrânea na contaminação dos sedimentos, o que levaria a um comportamento geoquímico diferente nos elementos analisados.

Atividade hidrotermal na Bacia de Taubaté só foi reconhecida na Formação Resende, e não parece haver correlação dos valores de concentração dos elementos químicos estudados com uma fase de atividade hidrotermal após a deposição sedimentar, que poderia ser reconhecida com valores de concentração mais uniformes ao longo do testemunho.

O elemento bário apresentou valores de concentração acima dos valores de referência para solo agrícola da CETESB (2014) e CONAMA (2009). Compostos solúveis de bário são mais tóxicos do que os compostos insolúveis, como sulfato de bário. Há

numerosos casos relatados na literatura de ingestão de sais de bário solúveis, com efeitos que incluem gastroenterite, hipocalcemia, hipertensão aguda, arritmia cardíaca, paralisia do músculo esquelético e morte, ligados com a estimulação muscular direta (esquelético, cardíaco e liso) e com a capacidade do íon de bário bloquear potássio e interferir com os canais de difusão passiva (Roza & Berman, 1971; Deng et al., 1991; Downs et al., 1995; Jacobs et al., 2002; Koch, 2003; CDC, 2003). Pneumoconiose benigna (baritosis) ocorre em trabalhadores expostos a inalação de compostos de bário, com acúmulo de bário nos pulmões (Doig, 1976). Não há dados de carcinogenicidade humana com a ingestão de bário, mas em ratos e camundongos não foram encontrados aumentos de tumores após a exposição crônica ao bário (NTP, 1994; McCauley et al., 1985; Schroeder & Mitchener, 1975).

O elemento flúor apresentou valores de concentração acima do “*regional screening level*” para solo residencial da USEPA (2015) e não há valores de referência de qualidade na legislação brasileira. A forma elemental de flúor é quimicamente muito reativo e em reação com a água forma ácido fluorídrico, ocorrendo raramente de forma elemental. Dependendo do tipo de planta e da natureza do solo, flúor pode ser acumulado em folhas que podem ser consumidas por animais – acumulando preferencialmente em ossos ou conchas dos organismos. Compostos de flúor podem prevenir a cárie dental a partir da adição na água potável (Hodge, 1950) usualmente com concentrações de 0,5 a 1 ppm (WHO, 2011). No Brasil há obrigatoriedade de fluoretação das águas em sistemas de abastecimento (Brasil, 1974) com concentração máxima de 1,5 ppm (Brasil, 2011; WHO, 2011). A fluorose dentária é um resultado da exposição ao flúor durante a idade de calcificação dos dentes (<8 anos), e é considerada pela USEPA como um efeito cosmético não relacionada a um efeito tóxico na saúde humana. Após longo período de exposição, o flúor em altas concentrações pode causar um aumento de densidade nos ossos causando maior fragilidade – em casos mais severos e raríssimos a espinha pode se tornar rígida (ATSDR, 2003).

O elemento enxofre apresentou valores de concentração acima da Remediation Guidelines para solo agrícola da ESRD (2014) e não há valores de referência de qualidade na

legislação brasileira. O enxofre em determinadas condições pode causar explosão e acidificação do solo, e não é considerado um elemento tóxico para a saúde humana.

CONCLUSÕES

O estudo proposto teve como objetivo principal o estudo de sedimentos da Formação Tremembé da Bacia de Taubaté para obtenção de dados geoquímicos que podem subsidiar preliminarmente estudos regionais para identificar concentração de elementos naturais ou de origem antropogênica. Foram identificadas anomalias ambientais naturais nas concentrações dos elementos bário, flúor e enxofre nos sedimentos da Formação Tremembé.

O entendimento completo da forma com que os elementos Bário, Flúor e Enxofre estão disponíveis ao ambiente é de suma importância para o estabelecimento de adequado controle ambiental. Algumas formas de flúor, por exemplo, podem ser insolúveis e não serão acumulados em plantas e animais (ATSDR, 2003). Mas na área da Formação Tremembé foram encontradas altas concentrações dos elementos Bário e Flúor na água subterrânea utilizada pela população por poços tubulares, indicando a disponibilidade desses elementos no meio ambiente.

A CETESB (2010) encontrou concentração pontual elevada de bário para a água subterrânea do Aquífero Taubaté, em poço tubular utilizado para o abastecimento do município de Roseira, com teor de 1,1 mg/L em

maio de 2007- valor superior aos Valores Orientadores (CETESB, 2001).

Diniz et al. (2006) encontrou altas concentrações de fluoretos na água subterrânea no município de Lorena (Vale do Rio Paraíba do Sul, SP), em rochas sedimentares da Formação Caçapava e Formação Tremembé, e a ocorrência de fluorose dentária em crianças.

Santoro et al. (2007) encontrou teores anômalos de Bário na água subterrânea, com valor superior aos Valores Orientadores (CETESB, 2001), em um piezômetro de 4,5 m de profundidade instalado em depósitos colúvio-aluviais sobrepostos à Formação Tremembé. Os autores associaram a presença de Bário com o mineral Barita, provavelmente presente nos sedimentos da Formação Tremembé, transportado na água subterrânea de forma coloidal (não dissolvida) e indicaram a provável presença de carbonatos de bário em estado iônico.

Sugere-se neste estudo que na área de ocorrência da Formação Tremembé deva haver restrições de uso e ocupação até que estudos complementares em detalhe para o estabelecimento de políticas públicas, visando a proteção a saúde humana, a biodiversidade e ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 03/07183-1) e ao Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) para a realização das sondagens que permitiu a coleta de amostras utilizadas neste estudo. Agradecimento especial aos funcionários do Instituto Geológico Aparecido Magalhães e Santo Duarte por tornarem possível a realização de sondagens na Formação Tremembé.

REFERÊNCIAS

1. AB'SABER, A.N. & BERNARDES, N. Vale do Paraíba, Serra da Mantiqueira e arredores de São Paulo. **Engenharia, Mineração e Metalurgia**, v. 24, n. 143, p. 284-292, 1956.
2. ALMEIDA, F.F.M. DE. **Vale do Paraíba**. Relatório Anual do Diretor DGM-DNPM, p. 90-91, 1958.
3. ALMEIDA, F.F.M. DE. As camadas de São Paulo e a tectônica da Serra da Cantareira. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 4, n. 2, p. 23-30, 1955.

4. ALMEIDA, F.F.M. DE. Fundamentos geológicos do relevo paulista. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 41, p.167-263, 1964.
5. ALMODOVAR, M.L.N. **A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia (SP)**. São Paulo, 2000. 199 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
6. ALVARENGA, H.M. Uma gigantesca ave fóssil do Cenozóico brasileiro. **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 54, n. 4, p. 697-712, 1982.
7. ALVARENGA, H.M.F. Flamingos fósseis da bacia de Taubaté, Estado de São Paulo, Brasil: descrição de nova espécie. **Academia Brasileira de Ciências**, v. 65, n. 4, p. 403-406, 1990.
8. ATSDR. **Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine**. TP-91-03. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 2003.
9. ANDREAZZINI, M.J.; FIGUEIREDO, B.R.; LICHT, O.A.B. Comportamento geoquímico do flúor nas águas e sedimentos fluviais da Região de Cerro Azul, Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 2, p. 74-94, 2006.
10. BERNARDES-DE-OLIVEIRA, M.E.C.; MANDARIM-DE-LACERDA, A.F.; GARCIA, J.; CAMPOS, C.C. Fazenda Santa Fé, Tremembé, State of São Paulo. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M.L.C. (Coordenadores), **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. Brasília: DNPM/CPRM, p. 63-71, 2002.
11. BEURLEN, K. Alguns restos de crustáceos decápodes de água doce fósseis no Brasil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 21, n. 4, p. 453-456, 1950.
12. BRANDT NETO, M.; RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.F. Argilominerais da Bacia de Taubaté. **Geologia USP, Publicação Especial**, v. 9, p. 111-115, 1991.
13. BRASIL. Lei Federal nº 6050 de 24 de maio de 1974. Dispõe sobre a obrigatoriedade da fluoretação das águas em sistemas de abastecimento. **Diário Oficial da União**, 27 de julho de 1975.
14. BRASIL. **Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasília: Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Diretoria Técnica de Gestão, 2011.
15. BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 81, n. 2, p. 227-242, 2009.
16. CARVALHO, A.M.A. DE; VIDAL, A.C.; KIANG, C.H. Delimitação do embasamento da Bacia de Taubaté. **Geologia USP, Série Científica**, v. 11, n. 1, 2011.
17. CDC. **Barium toxicity after exposure to contaminated contrast solution - Goiás State, Brazil**. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 2003.
18. CETESB. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 73 p., 2001.
19. CETESB. Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. Anexo Único - Decisão da Diretoria no. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Caderno Executivo I, v.115, n.227, p. 22-23. Retificação no DOE, v. 115, n. 233, p. 42, 2005.
20. CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2007-2009. São Paulo: CETESB, 258 p., Série Relatórios, 2010.
21. CETESB. Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Caderno Executivo I, v. 124, n. 36, p. 53, 2014.
22. CHAGAS, R.B.A. DAS; MENDONÇA FILHO, J.G.; MENDONÇA, J. de O. Caracterização Palinofaciológica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté. **Revista Brasileira Paleontologia**, v. 12, n. 3, p. 257-266, 2009.
23. COUTINHO, J.M.V. & OLIVEIRA, A.M.S. Brechas detriticas na Bacia de São Paulo, junto a zonas intensamente tectonizadas. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 70, p. 692-693, 1998.
24. COUTO, C. de P. **As sucessivas faunas de mamíferos terrestres no continente americano**. Rio de Janeiro: Museu Nacional, Publicação Avulsa, v. 11, 159p, 1952.
25. COUTO, C. de P. Idade geológica das bacias cenozóicas do vale do Paraíba e de Itaboraí. **Boletim do Museu Nacional**, v. 25, p.1-18, 1958.
26. CONAMA. **Resolução no. 420 de 28 de dezembro de 2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Brasília: Conselho Nacional do Meio Ambiente/Ministério do Meio Ambiente, 2009.
27. DAEE. **Estudo de águas subterrâneas da região administrativa 3 (São José dos Campos e Faixa Litorânea), SP**. São Paulo: DAEE, 175 p., 1977.
28. DENG, J.F.; JAN, I.S.; CHENG, H.S. The essential role of a poison center in handling an outbreak of barium carbonate poisoning. **Veterinary and Human Toxicology**, v. 33, p.173-175, 1991.
29. DERBY, O.A. A denominação “Serra da Mantiqueira”. **Revista do Instituto Histórico e Geográfico**, v. 1, p. 3-15.
30. DINIZ, H.N.; MAGACHO, M.R.; AZEVEDO, A.A.B. DE; MATTOS, F. DE A.; CANAVER, L.S. Concentração de fluoretos nas águas dos poços profundos da cidade de Lorena e prevalência de fluorose dentária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, 2006, São Paulo. **Suplemento...** São Paulo: ABAS, São Paulo, 2006, 20 p.
31. DINIZ, H.N.; SANTORO, J.; BATISTA, G.T.; DIAS, N.W.; TARGA, M. dos S. Hydrogeology and hydrodynamics of Tremembé aquifer, São Paulo, Brazil. **Revista Ambiente & Água**, v. 3, n.1, p. 108-137, 2008.
32. DINIZ, D.D. & GARCIA, M.J. Caracterização paleopalínológica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, na área da UNITAU. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9, 2010, Guarulhos. **Resumos...** Guarulhos: Universidade Guarulhos, 2010, p. 223.
33. DOIG, A.T. Baritosis: a benign pneumoconiosis. **Thorax**, v. 31, p. 30-39, 1976.
34. DOWNS, J.C.; MILLING, D.; NICHOLS, C.A. Suicidal ingestion of barium-sulfate-containing shaving powder. **American Journal of Forensic Medicine & Pathology**, v.16, p. 56-61, 1995.
35. ESRD. **Alberta Tier 1 Soil and Groundwater Remediation Guidelines**. Canada: Land and Forestry Policy Branch, Policy Division, 2014.
36. FERNANDES, F.L. **Arcabouço estrutural e evolução da Bacia de Taubaté - SP**. Ouro Preto, 1993. 147 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Ouro Preto.
37. FERNANDES, F.L.; CHANG, H.K. Modelagem gravimétrica da Bacia de Taubaté - Vale do Rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 19, p. 131-144, 2001.

38. FREITAS, R.O. DE. Considerações sobre a tectônica e geologia do Vale do Paraíba. **Engenharia, Mineração e Metalurgia**, v. 24, n. 143, p. 276-284, 1956.
39. FREITAS, M.S. **Estratigrafia de Alta Resolução e Geoquímica Orgânica da Formação Tremembé, Terciário da Bacia de Taubaté, na região de Taubaté-Tremembé-SP**. Rio de Janeiro, 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
40. FRANGIPANI, A. & PANNUTI, E.L. Estudos hidrogeológicos na Bacia de Taubaté, entre Jacareí e Quiririm. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 42, 126p., 1965.
41. JACOBS, I.A.; TADDEO; KELLY, K.; VALENZIANO, C. Poisoning as a result of barium styphnate explosion. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 41, p. 285-288, 2002.
42. KOCH, M.; APPOLONI, O.; HAUFROID, V.; VINCENT J.L.; LHEUREUX, P. Acute barium intoxication and hemodiafiltration. **Journal of Clinical Toxicology**, v. 41, p. 363-367, 2003.
43. HODGE, H.C. The concentration of fluorides in drinking water to give the point of minimum caries with maximum safety. **The Journal of the American Dental Association**, v. 40, p. 436-439.
44. INHERING, H.V. Observações sobre os peixes fósseis de Taubaté. **Revista do Museu Paulista**, v. 3, p. 71-75, 1898.
45. IPT. **Estudos geológico- tectônicos na Bacia de Resende (RJ) e sedimentos terciários da área de Volta Redonda (RJ) e Bacia de Taubaté (área de Cruzeiro, SP)**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Relatório 17.737, 1983.
46. GALLEGO, O.F. & MESQUITA, M.V. First record of oligocene conchostracans (Tremembé formation, Taubaté Basin) from São Paulo, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 13, p. 685-692, 2000.
47. GUIMARÃES, D. Nota sobre folhelhos betuminosos de Tremembé. **Minério, Combustível e Transporte**, n. 9, ano 1, 1928.
48. HIRUMA, S.T.; RICCOMINI, C.; MODENESI-GAUTITIERI, M.C.; HACKSPACHER, P.C.; HADLER, J.C.; FRANCO-MAGALHÃES, A.O.B. Denudation history of the Bocaina Plateau, serra do Mar, southeastern Brazil: Relationships to Gondwana breakup and passive margin development. **Gondwana Research**, v. 18, n. 4, p. 674-87, 2010.
49. KLEIN, V.C. & VALENÇA, J.G. Mecanismo de colocação de brechas fluidizadas na área de Cabuçu (complexo alcalino do Mendanha), Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, SBG, 1984, p. 4355-4361.
50. KISCHLAT, E.E. **Quelidas (Chelonii, Pleurodira) da Bacia de Taubaté, Cenozóico do Estado de São Paulo, Brasil**. Rio de Janeiro, 1993. 242 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
51. LEINZ, V. Os calcários de São José, Niterói, Estado do Rio de Janeiro. **Mineração e Metalurgia**, v. 3, p. 153-155, 1938.
52. LEONARDOS, O.H. Os folhelhos petrolíferos do Vale do Parahyba, Estado de São Paulo. **A Engenharia I**, v. 3, p. 21-24, 1924.
53. LIMA, M.R.; VESPUCCI, J.B.O.; SUGUIO, K. Estudo palinológico de uma camada de linhito da formação Caçapava, Bacia de Taubaté, Terciário do Estado de São Paulo, Brasil. **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 57, n. 2, p. 183-197, 1985.
54. MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 990-1000, 2000.
55. MCCAULEY, P.T.; DOUGLAS, B.H.; LAURIE, R.D.; BULL, R.J. Investigations into the effect of drinking water barium on rats. In: CALABRESE, E.J.; TUTHILL, R.W.; LYMAN, C. (Coordenadores), **Inorganics in drinking water and cardiovascular disease**. Nova York: Princeton Scientific Publications, p. 197-210, 1985.
56. MANCINI, F. **Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhangaba, Bacia de Taubaté, SP**. São Paulo, 1995. 107 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
57. MENEZES, S.O. & KLEIN, V.C. Ocorrências de barita em áreas adjacentes a maciços de rochas alcalinas no Estado do Rio de Janeiro. **Mineração e Metalurgia**, v. 345, p.12-16, 1973.
58. MEZZALIRA, S. Novas ocorrências de vegetais fósseis cenozóicos no estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 15, p. 73-91, 1962.
59. MEZZALIRA, S. Os Fósseis do Estado de São Paulo. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 45, 132 p., 1966.
60. NTP. **NTP Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate (CAS no. 10326-27- 9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies)**. Technical Report Series, no. 432, 285 p., 1994.
61. PAIVA NETTO, J.E. & NASCIMENTO, A.C. Argilas bentônicas no terciário do Vale do Paraíba. **Boletim Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 5, p. 5-15, 1956.
62. PADILHA, A.L.; TRIVEDI, N.B.; VITORELLO, Í.; COSTA, J. M. Geophysical constraints on tectonic models of Taubaté Basin, southeastern Brazil. **Tectonophysics**, v. 196, p. 157-172, 1991.
63. REGO, L.F. DE M. As formações cenozóicas de São Paulo. **Anuário da Escola Politécnica de São Paulo**, p. 231-267, 1933.
64. RICCOMINI, C. & COIMBRA, A. M. Geologia da bacia sedimentar. In: NEGRO JR, A.; FERREIRA, A.A.; ALONSO U.R.; LUZ, P.A. (Coodenadores), **Solos da Cidade de São Paulo**. São Paulo: ABMS/ABEF, p. 37-94, 1992.
65. RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L.G.; FERRARI, A.L. Evolução geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. In: MANTESSO NETO, V., BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (Coordenadores), **Geologia do continente Sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, p. 383-405, 2004.
66. RICCOMINI, C.; COUTINHO, J.M.V; GUARANÁ, C.A.; COIMBRA, A.M.; HACHIRO, J.; ATENCIO, D.; LYOMASA, W.S. Evidências de hidrotermalismo em sedimentos da Bacia de São Paulo: considerações genéticas. **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 60 p.105-106, 1988.
67. RICCOMINI, C. **O Rift Continental do Sudeste do Brasil**. São Paulo, São Paulo, 1989. 293 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
68. RICCOMINI, C.; COIMBRA, M.A.; SANT'ANNA, G.L.; NETO, B.M.; Valarelli, V.J. Argilominerais do paleolago Tremembé e sistemas deposicionais relacionados (Paleógeno, Rift Continental do Sudeste do Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 26, n. 3, p. 167-180, 1996.
69. RICH, J.R. Problems in brazilian geology and geomorphology suggested by reconnaissance in summer of 1951. **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras**, v. 146, n. 9, p. 23-77, 1953.

70. ROZA, O; BERMAN, L.B. The pathophysiology of barium: hypokalemic and cardiovascular effects. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 177, p. 433-439, 1971.
71. ROXO, M.G. de O. Crocodilianos fósseis do Brasil. **Notas Preliminares e Estudos**, v. 14, p. 9-14, 1937.
72. RUDNICK, J.C. & GAO, S. Composition of the Continental Crust. In: HOLLAND H.D., TUREKIAN K.K. (Coordenadores), **Treatise On Geochemistry**. Oxford: Elsevier, p.1-64, 2003.
73. SANT'ANNA, L.G. & RICCOMINI, C. Cimentação hidrotermal e depósitos sedimentares paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil: Mineralogia e relações Tectônicas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 2, p. 231-240, 2001.
74. SANT'ANNA, L.G. **Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil**. São Paulo, 1999. 293 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
75. SANTORO, J.; DINIZ, H.N.; CORREIA, N.T.; CARBONE, F.R.; SCIOTTA L.C.O. Estimativa da recarga do aquífero freático na bacia do Rio Una, no município de Taubaté, SP. **Revista Ambi-Água**, v. 2, n. 1, p. 57-82, 2007.
76. SANTOS, R. DA S. Vestígio de ave fóssil nos folhelhos betuminosos de Tremembé, São Paulo. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 22, n. 4, p. 445-446, 1950.
77. SANTOS, R. & TRAVASSOS, H. Caracédeos fósseis da Bacia do Paraíba. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 27, n. 3, p. 297-321, 1955.
78. SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J.H.; SANTOS, J.O.S.; ABRAM, M.B.; NETO, R.L.; MATOS, G.M.M.; VIDOTTI, R.M.; RAMOS, M.A.B.; JESUS, J.D.A. **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas – SIG**. 46 folhas na escala 1:1.000.000. Brasília: CPRM, CD-ROM, 2004.
79. SCHROEDER, H.; MITCHENER, M. Life-term studies in rats: effects of aluminum, barium, beryllium and tungsten. **Journal of Nutrition**, v. 105, p. 421-427, 1975.
80. SHAEFFER, B. Tertiary actinopteryan fishes from Brazil. **Bulletin of the American Museum of Natural History**, v. 89, p 39, 1947.
81. SHUFELDT, R.W. A fossil feather from Taubaté, Brazil. **Journal of Ornithology**, v. 33, p. 206-207, 1916.
82. SOUZA, M. T. & RICARDI-BRANCO, F. Análise paleontológica do testemunho TAU-2007, Formação Tremembé (Paleogeno) da Bacia de Taubaté, SP. In: XVII CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, PIBIC 2009, 2009, Campinas. **Volume 1**.....Campinas: UNICAMP, 2009, p. 1.
83. SUGUIO, K. Contribuição à geologia da bacia de Taubaté, Vale do Paraíba, Estado de São Paulo. **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo**, 106 p., 1969.
84. TAYLOR, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273-1285, 1964.
85. TRICART, J. & SILVA, T.C. DA. Aspects généraux de la sédimentation du bassin de Taubaté, St. Paulo, Brésil. **Eclogae Geologicae Helvetiae**, v. 51, n. 3, p. 795-803, 1959.
86. USEPA. **Regional Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites - Resident Soil Table**. Technical Background Document. Estados Unidos: US Environmental Protection Agency, 2015. <www.epa.gov/region9/superfund/prg/index.html>2015.
87. WASHBURNE, C.W. Petroleum geology of the State of São Paulo. **Boletim da Comissão Geográfica e Geológica**, v. 22, 282 p., 1930.
88. WHO. **Guidelines for drinking-water quality - 4th ed**. Geneva: World Health Organization, 564 p., 2011.
89. WOODWARD, A.S. Considerações sobre alguns peixes terciários dos schistos de Taubaté, Estado de São Paulo, Brasil. **Revista do Museu Paulista**, v. 3, p. 63-71, 1898.
90. ZALÁN, P.V. & OLIVEIRA, J.A.B. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 13, n. 2, p. 269-300, 2005.
91. YAMAMOTO, I.T. **Palinologia das bacias tafrogênicas do sudeste (bacias de Taubaté, São Paulo e Resende): Análise bioestratigráfica integrada e interpretação ambiental**. Rio Claro, 217 p., 1995. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

*Manuscrito recebido em: 01 de Julho de 2015
Revisado e Aceito em: 28 de Setembro de 2015*