

TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO EM ESTUÁRIO DO SUDESTE DO BRASIL, BASEADAS EM ASSINATURA GEOQUÍMICA E HISTÓRICO INDUSTRIAL

Wanilson LUIZ-SILVA, Rosa Helena Ribeiro MATOS,
Wilson MACHADO, Érico Casare NIZOLI

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Rua João Pandiá Calógeras, 51
– Cidade Universitária “Zeferino Vaz”. CEP 13083-870. Campinas, SP.
Endereços eletrônicos: wanilson@ige.unicamp.br; rhmatos@gmail.com; wmachado@geoq.uff.br; ericocn@hotmail.com

Introdução
Área de Estudo e Histórico Industrial
Materiais e Métodos
Resultados
Discussão
Conclusões
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – Geoquímica de sedimentos e produção industrial de aço foram combinadas para estabelecer taxas de sedimentação em uma parte do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Estado de São Paulo), no período de 1959 a 2004. Um polo industrial na área tem incrementado os níveis de metais nos sedimentos e o fator de enriquecimento do ferro foi usado como marcador de atividades siderúrgicas no rio Morrão. Os resultados de um testemunho (260 cm de profundidade) mostram que sedimentos profundos (>90 cm; pré-1976) contêm as menores concentrações de ferro ($5,26 \pm 0,69\%$) e taxa de sedimentação média de $7,6 \text{ cm ano}^{-1}$. Este episódio foi relacionado a um período de baixa produção industrial e crescente construção civil no polo industrial de Cubatão. Sedimentos entre 90-40 cm contêm as maiores concentrações de ferro (até 32,52%) e taxa de sedimentação média estimada em $6,6 \text{ cm ano}^{-1}$. Esta sedimentação reflete o incremento na produção de aço e a deliberada descarga de resíduos industriais no período entre 1977 e 1983. A partir de 1984 (profundidade <40 cm), ocorreram diminuições súbitas nos níveis de Fe (8,43-22,35%) e nas taxas de sedimentação (média de $1,7 \text{ cm ano}^{-1}$), coincidentes com a implementação de um programa oficial anti-poluição na área e de atividades de reflorestamento das encostas da Serra do Mar, reduzindo a erosão na bacia de drenagem. Este estudo mostrou que a assinatura geoquímica registrada no sedimento pode ser consequência das atividades industriais presentes no ambiente e pode ser uma técnica alternativa para avaliar a história da sedimentação.
Palavras-chave: Cubatão; contaminação; taxa de sedimentação.

ABSTRACT – *W. Luiz-Silva, R.H.R. Matos, W. Machado, E.C. Nizoli - Sedimentation rates in estuary in the Southeastern Brazil based on geochemical signature and industrial history.* Iron analyses and steel production records were combined to establish a historical profile of pollutant levels in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system (São Paulo-Brazil) over past 45 years (1959 to 2004). Iron signature through a sediment core (260-cm long) showed a strong correlation with steel plant activities in the Morrão River. The deeper sediments (>90 cm), which were deposited before 1976, contain lower iron concentrations ($5.26 \pm 0.69\%$) and average sedimentation rate of 7.6 cm y^{-1} . This could be related to a period of low industrial production and increasing construction in the Cubatão industrial complex. Sediments at 90-40 cm depth show higher concentrations of iron (up to 32.52%) and average sedimentation rate of 6.6 cm y^{-1} . This evidenced the increasing steel production and the discharge of industrial waste between 1977 and 1983. In the sediments related to periods after 1984, we verified a sudden decrease in both Fe levels (8.43-22.35%) and sedimentary rate (average of 1.7 cm y^{-1}). It was thought to be a result of anti-pollution government program initiated on that year and reforestation of the “Serra do Mar” mountain range, which reduced erosion in the drainage basin. This study showed that metal signature recorded in the sediment can be explained by known activities in the watershed and can be an alternative technique to evaluate the sedimentation history.

Keywords: Cubatão; contamination; sedimentation rate.

INTRODUÇÃO

A taxa de sedimentação em ambientes estuarinos é uma informação indispensável na avaliação do histórico de contaminação registrado em sedimentos de áreas impactadas por atividades industriais e urbanas (Benoit & Rozan, 2001). Métodos isotópicos têm sido propostos para estimar essa taxa e são baseados especialmente na concentração natural relativa do

^{210}Pb e ^{226}Ra ao longo de perfis de sedimento (Patchineelam & Smoak, 1999). O ^{210}Pb , pertencente à família do ^{238}U , é um emissor beta de meia-vida radioativa de 22,3 anos, e é indiretamente transferido da crosta terrestre para a atmosfera, por ser um produto de decaimento do ^{222}Rn (meia-vida de 3,8 dias). Apenas uma pequena parcela do ^{222}Rn emana para a atmosfera,

sendo que a grande parte fica retida no sedimento em equilíbrio com o ^{226}Ra . Na atmosfera, o ^{210}Pb agrega-se às partículas sólidas em suspensão e retorna à superfície terrestre especialmente via chuva. Com o tempo, ocorre uma diminuição da atividade do ^{210}Pb com a profundidade da camada sedimentar. Entretanto, as cronologias baseadas nesses radionuclídeos são dependentes da ausência de contribuições ligadas a atividades industriais, as quais comprometem a eficiência dos métodos.

Problemas para se calcular a taxa de sedimentação em sistemas costeiros por meio de isótopos foram relatados por Ruiz-Fernández & Hillaire-Marcel (2009). Estes autores associaram dados geoquímicos dos sedimentos e dados do desenvolvimento das atividades terrestres antrópicas (usina termoelétrica e agricultura) para estabelecer marcos temporais. Particularmente, em alguns setores do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP), dificuldades para se determinar a taxa de sedimentação por meio do ^{210}Pb e ^{226}Ra têm sido encontradas devido à contaminação dos sedimentos por atividades industriais desde os anos de 1950. De acordo com Silva et al. (2004), a natureza dos efluentes de indústrias de fertilizantes figura como a principal fonte de introdução de radionuclídeos neste ambiente. Concentrados fosfáticos oriundos de rochas fosfáticas são os principais materiais usados pelas indústrias instaladas no polo industrial de Cubatão, as quais contêm vários elementos-traço, incluindo isótopos radioativos (Mazzilli et al., 2000; Saueia et al., 2005). Machado et

al. (2008) apresentaram valores de atividades de ^{210}Pb e ^{226}Ra em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão, muito elevados, chegando a 1305 e 744 Bq kg^{-1} , respectivamente. Neste mesmo sistema estuarino, Sanders et al. (2011) mostraram que atividades de ^{210}Pb e ^{226}Ra no rio Cubatão são afetadas por fosfogesso, um subproduto da indústria de fertilizantes.

Por outro lado, a introdução progressiva de contaminantes industriais, associada à sedimentação natural do ambiente flúvio-marinho, proporciona incrementos estratigráficos relativos que refletem a taxa de acumulação de sedimento e a história da contaminação antrópica. Ao examinar o conteúdo de metal do registro sedimentar em relação à profundidade, é frequentemente possível relacionar picos de concentração a eventos específicos de descarga industrial (Berry & Plater, 1998). A relação estratigráfica entre conteúdo de metal e atividade antrópica pode ser verificada em trabalhos como Ruiz-Fernández & Hillaire-Marcel (2009) e Covelli et al. (2006).

Este trabalho apresenta uma alternativa para o cálculo de taxas de sedimentação, baseada na correlação entre produção industrial histórica e assinatura geoquímica em perfil de sedimento. Além das taxas de sedimentação, a proposta permite avaliar a evolução temporal da contaminação e da energia flúvio-marinha, e pode tornar-se uma ferramenta particularmente promissora para a análise da sedimentação recente em ambiente aquático sob influência de resíduos industriais.

ÁREA DE ESTUDO E HISTÓRICO INDUSTRIAL

O sistema estuarino de Santos-Cubatão, litoral sul do Estado de São Paulo, é dominado por um clima tropical a subtropical e abriga um ecossistema de mangue, habitat de milhares de aves residentes e migratórias do hemisfério norte (Matos, 2002). É alimentado por sedimentos oriundos das encostas da Serra do Mar, a qual é marcada geologicamente pela Falha de Cubatão (de expressão regional) com direção NE. Este segmento coloca em contato litologias de diferentes resistências à erosão, tais como filitos, xistos, rochas cálcio-silicatadas e quartzitos, no bloco norte da falha, e um complexo gnáissico-migmatítico localizado na porção sul do bloco da referida falha (Almeida & Carneiro, 1998).

Drenagens ortogonais à extensão maior da Serra de Cubatão alimentam um conjunto de rios paralelos e com direção NE, o qual evolui para um padrão linear SE. Nas partes mais baixas do estuário, este padrão apresenta bifurcações e fusões de drenagens, em geral aleatórias, onde a quebra de relevo proporciona maior deposição de sedimentos.

O clima da região é caracterizado por uma precipitação anual entre 2500 mm na costa e 4000 mm nas inclinações da montanha, elevada umidade relativa do ar e temperaturas médias de 18 °C no platô da Serra do Mar, e 25 °C na costa (Klumpp et al., 1996). A circulação atmosférica local é dominada pela brisa marítima local e pelas massas de ar tropical atlântica e polar (Oliveira, 2005).

Os rios Morrão, Moji e Cubatão são os principais receptores de efluentes industriais deste sistema estuarino e, por essa razão, seus sedimentos são mais enriquecidos em elementos químicos (Luiz-Silva et al., 2006; Oliveira et al., 2007).

A área de estudo está restrita ao rio Morrão (Figura 1), o qual se encontra na zona de influência de uma siderúrgica de grande porte (a qual opera seu próprio porto no estuário) e de um porto de fertilizantes. A produção siderúrgica foi iniciada no ano de 1966 e a década de 1970 foi marcada particularmente pela implantação e operação de indústrias de fertilizantes (NPK) (Couto, 2003).

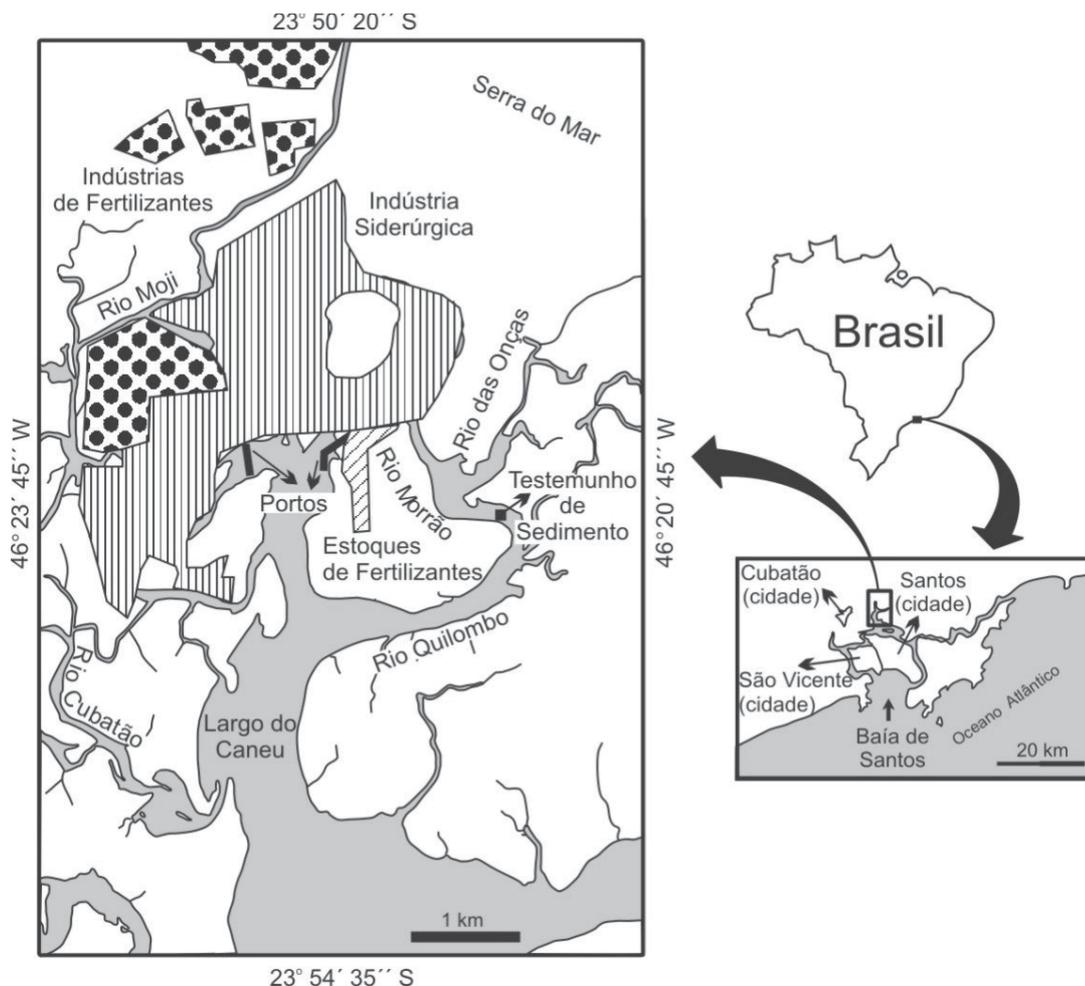


FIGURA 1. Sistema estuarino de Santos-Cubatão com a localização do sítio de amostragem.

Ao longo da década de 1970, significativa redução da qualidade do ar da região de Cubatão provocou danos à vegetação da Serra do Mar, em virtude especialmente da incidência de chuvas ácidas (Almeida & Carneiro, 1998). Estudos da época indicaram que o polo industrial local chegou a lançar na atmosfera cerca de 30 mil toneladas de poluentes químicos por mês (CETESB, 1982), especialmente de natureza fitotóxica, que provocaram, gradativamente, a morte da vegetação arbórea (Santos Junior, 2005). A perda de proteção dos solos intensificou processos de rastejo, os quais aliados aos efeitos catastróficos de chuvas intensas periódicas, promoveram escorregamentos e outros movimentos de massa espalhados pelas encostas íngremes. Como resultado, foi rompido o equilíbrio das escarpas da Serra do Mar com alterações da estabilidade do solo e frequentes escorregamentos (Pompéia et al., 1989). Motivada pelo cenário ambiental caótico que destacava esta região como a mais seriamente contaminada do planeta, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

(CETESB) iniciou no ano de 1984 o Projeto de Controle de Poluição de Cubatão (PCPC), com a adoção de medidas de controle de emissões industriais (Lemos, 1998). Em paralelo, um inovador programa de educação ambiental com a participação da comunidade foi desenvolvido e contribuiu fundamentalmente para o êxito do PCPC (Lemos, 1998). O projeto incluiu a realização de encontros periódicos entre os executores do PCPC e as associações de moradores de bairros, publicações de materiais educativos e organização de reuniões públicas para discutir os progressos do PCPC. Com o apoio da comunidade, a CETESB conseguiu aumentar a pressão para que as indústrias cumprissem o estabelecido pelo PCPC que propunha um maior controle do lançamento de substâncias gasosas, líquidas e sólidas na região (Lemos, 1998). Na mesma época, foi constituída a Comissão Especial para Restauração da Serra do Mar na Região de Cubatão que concentraram os esforços no controle dos deslizamentos comuns nas escarpas da montanha e na recuperação das áreas desflorestadas (Silva Filho, 1988; Santos Junior, 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

Um testemunho de sedimento de 260 cm de profundidade foi coletado com tubo de alumínio (7 cm de diâmetro por 4 m de altura) em fevereiro de 2005 no leito (próximo ao centro do canal) do estuário do rio Morrão (23°52'36"S, 46°21'27"W), distando *ca.* 1,1 km à jusante das instalações de uma indústria siderúrgica (Figura 1). A introdução do tubo no sedimento foi sob pressão manual (até *ca.* 2,0 m), seguida de percussão manual até o final da profundidade desejada. A retirada do tubo também foi manual, após a selagem de sua extremidade superior. O local da coleta foi escolhido com base no conhecimento prévio de sua geoquímica (Luiz-Silva et al., 2006). Após a retirada, o tubo foi partido longitudinalmente ao meio com o auxílio de uma serra de disco elétrica e o sedimento foi igualmente bipartido longitudinalmente com o apoio de um fio de náilon. As amostras foram coletadas em ambos os lados bipartidos do testemunho, em intervalos de 5 cm (0 a 60 cm do perfil) e 10 cm (60 a 260 cm). Somente o núcleo sedimentar do testemunho foi coletado para fins analíticos, evitando-se eventual contaminação da borda metálica do tubo amostrador. Os sedimentos foram secados em estufa (40 °C), homogeneizados e uma alíquota de 100 g foi pulverizada em moinho de bolas de ágata. Os elementos Al, Li e Fe foram analisados por ICP-MS, após digestão da amostra integral em meio ácido (2:2:1:1 H₂O-HF-HClO₄-HNO₃; Luiz-Silva et al., 2008), no laboratório de serviço *Acme Analytical Laboratories Ltd.* (Canadá). O ferro foi utilizado neste trabalho como marcador da produção industrial de aço local e o Al e Li, como marcadores geogênicos dos sedimentos, conforme Luiz-Silva et al. (2006). A acurácia e precisão analíticas foram certificadas por material de referência (CANMET LKSD-3) e amostras em duplicata, e foram melhores que 95% (reprodutibilidade). A granulometria de cada amostra do perfil sedimentar foi determinada por granulômetro a laser (Instituto de

Química – Universidade Federal Fluminense), após dispersão das partículas (1 g de amostra) em solução de hexametáfosfato de sódio (40 g L⁻¹), sob agitação mecânica. Amostras em duplicata revelaram precisão (reprodutibilidade) melhor que 97%.

Para avaliar as anomalias geoquímicas ao longo do testemunho estudado foi empregado um fator de enriquecimento (FE), calculado de acordo com a fórmula: $FE = (C_i/C_R)_{amostra} / (C_i/C_R)_{background}$, onde C_i e C_R referem-se às concentrações do elemento de interesse i e normalizador R (lítio neste estudo). O background adotado na fórmula refere-se à concentração sem influência antrópica (>220 cm de profundidade, no presente estudo). Este fator foi adotado por Luiz-Silva et al. (2006) para quantificar a contaminação nos sedimentos de superfície desta área e apontaram o lítio (normalizador) e o alumínio como elementos geogênicos. Em adição, Loring (1990) mostrou que a normalização da variabilidade de elementos químicos pelo Li é um procedimento adequado na identificação de anomalias antrópicas de metais em sedimentos da costa. Neste procedimento, fatores de enriquecimento próximos a 1 sugerem ausência de anomalias, as quais são incrementadas à medida que este fator aumenta.

O padrão da produção de aço bruto, relativa à única siderúrgica presente na área de estudo, e sua conformidade com as anomalias de ferro (fator de enriquecimento) ao longo do testemunho estudado foram usados como referência na estimativa das taxas de sedimentação entre os anos de 1959 (início da construção da siderúrgica) e 2004 (o testemunho foi amostrado em fevereiro de 2005). Estas taxas foram estimadas dividindo-se a espessura em centímetro dos sedimentos depositados pelo correspondente intervalo de tempo em ano. Datas de eventos naturais e antrópicos importantes da área ao longo deste período foram usadas para testar o modelo proposto.

RESULTADOS

As concentrações de argila (<2 µm), silte (2 a 63 µm) e areia fina-média (63 a 500 µm) ao longo do testemunho são mostradas na Figura 2A. Os sedimentos foram predominantemente siltosos (67,9 a 95,7%), com menor conteúdo de argila (2 a 9%), exceto na profundidade de 5-10 cm, na qual predominou areia (silte-argila < 35%). Sedimentos finos e bem selecionados, com a fração silte-argila > 96% (com pequena quantidade de fragmentos vegetais), ocorreram na maior parte do testemunho (10 a 80, 130 a 140 e 180 a 260 cm).

O comportamento do Al, Li e Fe ao longo do testemunho é mostrado na Figura 2B. Os sedimentos apresentaram teores de Fe que podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo compreende amostras com altas concentrações (8,43 a 32,52%), na profundidade entre 0 e 90 cm. O segundo grupo compreende amostras com menores teores de Fe (4,59 a 7,34%), no intervalo de 90 a 260 cm de profundidade. Os sedimentos do primeiro intervalo devem refletir a contaminação das atividades siderúrgicas, enquanto a base (90 a 260 cm) deve apresentar baixa contribuição

ou ausência de atividades antrópicas. Marcadores geogênicos na área de estudo, como Al e Li (Luiz-Silva et al., 2006), mostraram concentrações ao longo do perfil entre 3,96-10,37% e 30-85 mg kg⁻¹, respectivamente. Os menores teores foram encontrados nos sedimentos menos profundos (0-90 cm), devido especificamente ao efeito diluição provocado pela elevada concentração antrópica de ferro. Nos sedimentos mais profundos (90-260 cm), as concentrações de Al e Li foram menores (médias de 8,92% e 71 mg kg⁻¹, respectivamente).

Os fatores de enriquecimento (FE) são mostrados na Figura 2C. Para o background geoquímico foram consideradas as concentrações médias de Al (10,02%),

Li (81,63 mg kg⁻¹) e Fe (4,69%) referentes à profundidade entre 220 e 260 cm. Nesta profundidade, os coeficientes de variação das concentrações destes elementos variaram entre 3 e 5%. Estes sedimentos foram depositados provavelmente antes das atividades industriais na área de estudo, conforme discussão abaixo. Os fatores de enriquecimento do Al (relativo ao Li) foram uniformes ao longo do testemunho e próximos a unidade (0,9 a 1,3 fatores), sugerindo ausência de anomalias. Em contraste, o Fe apresentou expressiva variabilidade deste fator, com valores entre 2,3 e 18,9 nos sedimentos de topo (0-90 cm), e menores variações (0,9 a 2,0 fatores) nos sedimentos mais profundos (90-260 cm).

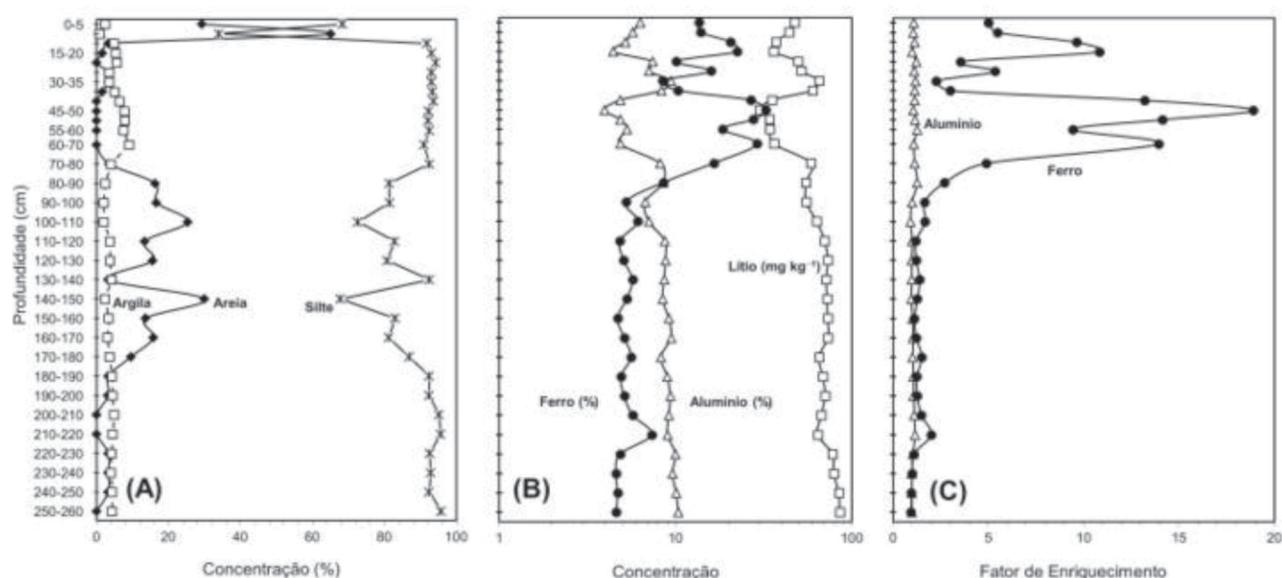


FIGURA 2. Concentrações das frações silte, argila e areia (A), alumínio, lítio e ferro (B), e os fatores de enriquecimento de alumínio e ferro ao longo do testemunho (C).

DISCUSSÃO

A produção anual de aço bruto da única siderúrgica da área de estudo está bem documentada em Couto (2003), a qual mostra uma trajetória de crescimento, marcada por incrementos e declínios na produção ao longo de 38 anos (1966 a 2004; Figura 3A). O ferro, principal componente do aço, é um elemento relativamente estável em ambiente estuarino e frequentemente é usado como marcador das mudanças de taxas de sedimentação no período pós-revolução industrial (Mason et al., 2004). No presente estudo, a superposição da assinatura geoquímica do ferro (fator de enriquecimento) ao longo do testemunho com o padrão histórico da produção de aço bruto ($r = 0,68$, significativa em $p < 0,05$) possibilitou identificar várias coerências. As coincidências foram notificadas nos 180

cm iniciais do perfil sedimentar (Figura 3A). Abaixo dessa profundidade, o único pico do ferro em 210-220 cm foi assumido como equivalente ao tempo de construção da indústria siderúrgica (1959 a 1963). Inicialmente, essa planta industrial ocupou *ca.* 4 km² em área superficial (atualmente ocupa *ca.* 11 km²). Sua construção envolveu gigantescas estruturas metálicas (Lemos, 1998), as quais devem refletir os níveis de ferro em 210-220 cm (7,34%; Figura 2B), que contrastam com os teores menores deste metal em sedimentos circunvizinhos. Sedimentos mais profundos que 220 cm devem ter sido depositados antes de 1959 (pré-atividades industriais no rio Morrão), e provavelmente contêm níveis geogênicos de ferro (Figura 2B). Estes sedimentos mais profundos apresentaram textura

fina (Figura 2A) e a concentração de ferro (média de 4,69%) é comparável à média dos folhelhos globais (4,72%; Turekian & Wedepohl, 1961).

De acordo com Couto (2003), a produção intensiva de aço bruto na planta siderúrgica teve início em 1966, com baixa tonelagem (431×10^3 t), a qual cresceu progressivamente até o ano de 1976, quando alcançou 789×10^3 t. Este período deve ser representado no perfil pela profundidade de *ca.* 180 a 90 cm, como indica o gradual incremento nos níveis de ferro (Figura 3A), com enriquecimentos entre 1,1 e 1,7 fatores. No período entre a construção da siderúrgica (1959 a 1963) e 1976, a taxa de sedimentação média foi estimada em $7,6 \text{ cm ano}^{-1}$ (Figuras 3B-C). Esta alta sedimentação coincide com um período de baixa produção industrial (em consequência, baixos teores de ferro nos sedimentos) e grandes construções no polo industrial de Cubatão. As construções envolviam desmatamentos e aterramentos de mangue, que podem incrementar o transporte fluvial de sedimento. Avalanches ou corridas de massas (*debris flow*), frequentes na Serra do Mar (discussão abaixo), também podem ter contribuído para a sedimentação mais intensa neste período.

A produção industrial em Cubatão cresceu significativamente apenas a partir do final da década de 1970 (Lemos, 1998). Registro desse crescimento pode ser identificado no perfil sedimentar, com a súbita elevação no FE do ferro a partir dos 90-100 cm em direção ao topo, correspondente à elevação da produção de aço que alcançou o patamar de 1539×10^3 t em 1977 (Figura 3A). Incrementos na produção industrial (até 3002×10^3 t de aço) e a deliberada descarga de efluentes industriais entre os anos de 1977 (80-90 cm) e 1983 (45-50 cm de profundidade) promoveram os maiores picos de ferro do perfil sedimentar estudado, assim como taxa de sedimentação média de $6,6 \text{ cm ano}^{-1}$ (Figuras 3B-C). O maior enriquecimento de ferro alcançou 18,9 fatores (32,52% em concentração) na profundidade de 45-50 (Figura 3A).

A partir dos 50 cm de profundidade em direção ao topo do perfil (pós-1983) foi observada uma redução significativa nos valores de FE do ferro nos sedimentos, com o menor pico (2,3 fatores) a uma profundidade de 30-35 cm (ano de 1987). Em contraste, a produção de aço entre 1983 e 2004, apesar de irregular, apresentou uma trajetória de crescimento (Figura 3A). A súbita

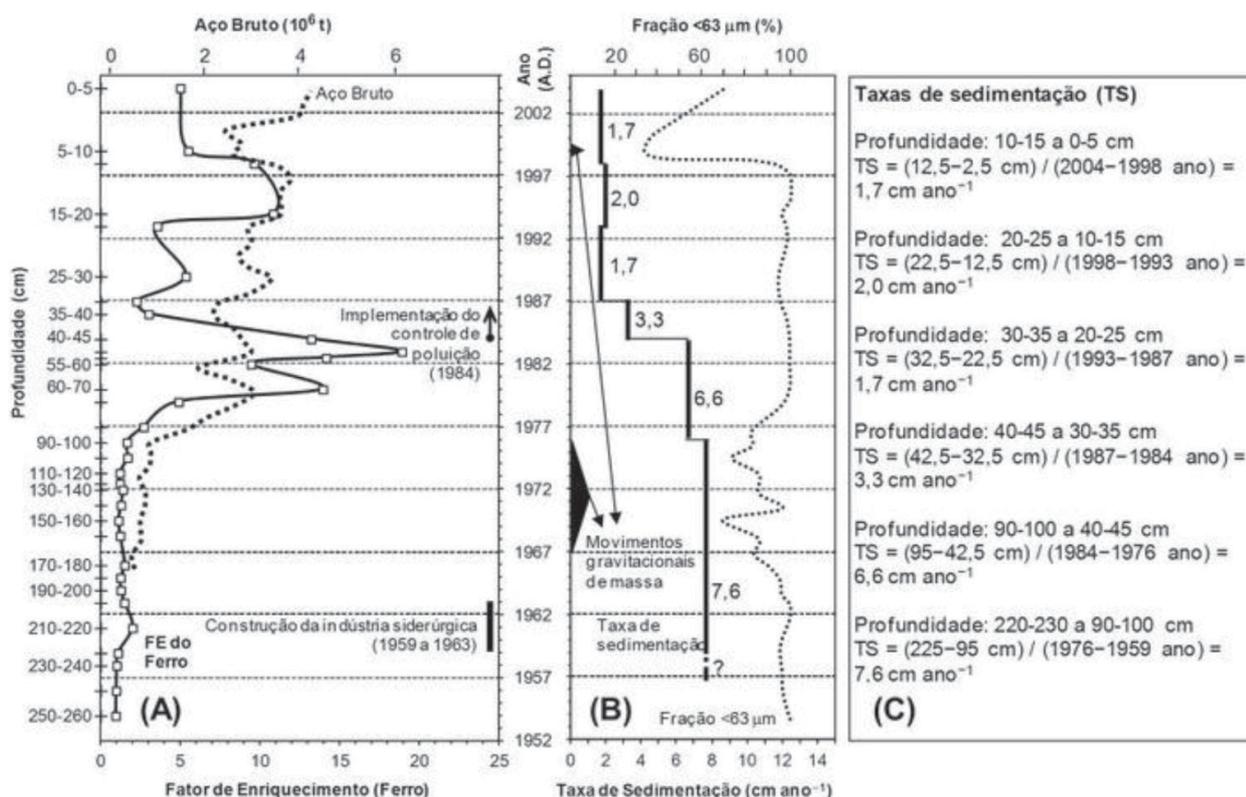


FIGURA 3. Relação entre os fatores de enriquecimento (FE) de ferro em perfil sedimentar e a produção anual de aço bruto em Cubatão (A); as taxas de sedimentação estimadas e as variações granulométricas (B); e os cálculos das taxas de sedimentação (C). Dados de eventos históricos como o período de construção da indústria siderúrgica, a implantação do plano anti-poluição na área e episódios naturais de deslizamento gravitacionais de massa na Serra do Mar são apontados nos gráficos.

redução nos níveis de ferro após 45-50 cm em direção ao topo do perfil é coincidente com a aplicação de medidas de controle da poluição no polo industrial de Cubatão, iniciada em 1984 (Lemos, 1998). Com estas medidas, houve redução na magnitude dos incrementos de ferro antrópico no estuário, mas a assinatura geoquímica desse metal no perfil sedimentar continuou correlativa ao *trend* de produção de aço até os 10 cm de profundidade (ano de 1999). Uma taxa de deposição sedimentar média de 3,3 cm ano⁻¹ foi estimada para os sedimentos depositados entre 1984 e 1987, e a partir de então diminuiu significativamente para 1,7 cm ano⁻¹ (1987-1983), 2,0 cm ano⁻¹ (1993-1998) e 1,7 cm ano⁻¹ (1998-2004), Figuras 3B-C.

A taxa de sedimentação mais recente na área de estudo (1,7 cm ano⁻¹) é semelhante à taxa de outros ambientes costeiros, tais como 1,7 cm ano⁻¹ no estuário Tamar na Tasmânia (Seen et al., 2004); 1,6 cm ano⁻¹ na Baía de Guanabara (Godoy et al., 1998) e 1,7 no estuário do Rio São Francisco (Santos, 2007). Entretanto, no próprio sistema estuarino de Santos-Cubatão, Hoshika et al. (1996) apresentaram para o estuário do rio Casqueiro (situado próximo à Baía de Santos e ao porto homônimo) taxa de sedimentação menor (da ordem de 2,0 mm ano⁻¹) que as taxas registradas no presente estudo. Portanto, taxas de sedimentação variadas devem ocorrer ao longo do sistema estuarino em foco, dependendo do local e das circunstâncias históricas de ocupação da área.

Taxas de sedimentação mais extremas, como 3,3 a 7,6 cm ano⁻¹ observadas em profundidades maiores que 30 cm no presente estudo, também já foram registradas em outras regiões. Por exemplo, na porção NW da Baía de Sepetiba/RJ, Barcellos et al. (1991) apresentaram taxa média de 6 cm ano⁻¹, enquanto Li et al. (1998) reportaram taxa episódica de 10,4 cm ano⁻¹ na região do estuário do Milwaukee Harbor/EUA.

A súbita diminuição da taxa de sedimentação na área de estudo, com valores médios de 7,3 e 1,7 cm ano⁻¹ antes e depois, respectivamente, do ano de 1984 (calculados da Figura 3), pode ser consequência especialmente da recomposição da vegetação da Serra do Mar, a qual deve ter minimizado os processos erosivos intensos nas regiões desflorestadas que provocavam escorregamentos frequentes com geração de ravinas ao longo das escarpas da montanha (Silva Filho, 1988). Ações da Comissão Especial para Restauração da Serra do Mar, criada pelo Governo do Estado de São Paulo, promoveram a partir do ano de 1985 o plantio inicialmente de gramíneas e posteriormente de árvores nativas da própria Serra do Mar ou exóticas resistentes à poluição atmosférica (Silva Filho, 1988; Bononi, 1989; Pompéia et al., 1989; Santos Junior et al., 2010). Os resultados do presente estudo indicam que os esforços

no controle dos deslizamentos e na recuperação das áreas degradadas da Serra do Mar foram benéficos ao reduzir a erosão de suas encostas com consequente diminuição da sedimentação dos rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão, a exemplo do rio Morrão.

O predomínio de sedimentos silte-argilosos, bem classificados, ao longo de grandes períodos de tempo, conforme Figura 3B, sugere a dominância de regime de baixo fluxo no rio Morrão ao longo dos 45 anos avaliados (1959 a 2004). Sedimentos texturalmente mais grossos e mal selecionados ocorreram entre 1966-1978 e no ano de 1999 e caracterizam períodos episódicos com alta energia de escoamento fluvial (Figura 3B). Estas observações temporais devem estar relacionadas a movimentos gravitacionais de massa (*debris flow*, *mud flow*) que ocorrem em diferentes escalas de tempo e espaço nas encostas da Serra do Mar. São decorrentes de eventos pluviométricos intensos e alguns casos históricos na região (1967, 1971, 1976 e 1999; Gramani & Kanji, 2001) aparecem registrados no perfil sedimentar investigado. Este registro da coluna geológica quaternária costeira da área de estudo mostra episódios mais recentes de movimentação de massa na Serra do Mar. Mas, eles podem não ser isolados e sim representar a continuidade de uma longa sequência de eventos que antecedem a ocupação humana na região (Almeida & Carneiro, 1998).

Luiz-Silva et al. (2008) mostraram preliminarmente a estimativa de taxa de sedimentação aqui proposto, ao utilizar a concentração do Fe elementar, em detrimento do fator de enriquecimento do metal, conforme apresentado no presente estudo. Ambas as propostas parecem funcionais e forneceram resultados semelhantes, embora a utilização do fator de enriquecimento possa ser mais indicada pelo fato de minimizar o efeito das variações texturais e mineralógicas sobre a concentração de metais em perfis sedimentares.

Machado et al. (2008) mostraram que as atividades de ²¹⁰Pb (341 a 1305 Bq kg⁻¹) e ²²⁶Ra (142 a 744 Bq kg⁻¹) em perfil sedimentar do rio Morrão não são naturais e os elevados níveis destes radionuclídeos são decorrentes de rejeitos de indústrias de fertilizantes lançados no estuário. Os valores apresentados por estes autores foram muito mais elevados que aqueles mostrados por sedimentos não contaminados marinhos e da costa sudeste do Brasil (níveis de ²²⁶Pb e ²¹⁰Ra com variações entre 13,5-158 Bq kg⁻¹ e 2-28 Bq kg⁻¹, respectivamente; Wilken et al., 1986; Saito et al., 2001; Vegueria et al., 2002; Sanders et al., 2006). Por esta razão, as taxas de sedimentação da área de estudo não podem ser calculadas diretamente por meio destes radioisótopos.

Entretanto, a técnica adotada no presente estudo pode inclusive ajustar temporalmente os níveis de

atividade de ^{210}Pb e ^{226}Ra ao longo do perfil sedimentar, possibilitando a estimativa de taxas de sedimentação por meio da assinatura destes radionuclídeos. A Figura 4A mostra os fatores de enriquecimento de ^{210}Pb e ^{226}Ra em um testemunho com 50 cm de profundidade no rio Morrão (coletado por Machado et al., 2008) e sua relação cronológica ajustada ao testemunho do presente estudo (Figura 4B). Na Figura 4A, os fatores de enriquecimento de ^{210}Pb e ^{226}Ra foram calculados com base nas atividades destes radioisótopos e utilizou-se o alumínio como normalizador, conforme dados de Machado et al. (2008) – os dados da Figura 4A entre as profundidades de 30 e 50 cm são inéditos (Machado, comunicação verbal).

Adicionalmente, o valor de background para o Al no cálculo do FE foi o mesmo adotado no presente estudo para o rio Morrão ($10,02 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto os valores de background para ^{210}Pb ($85,75 \text{ Bq kg}^{-1}$) e ^{226}Ra (15 Bq kg^{-1}) foram as medianas obtidas com base em dados de sedimentos costeiros não contaminados da região sudeste do Brasil (Wilken et al., 1986; Saito et al., 2001; Vegueria et al., 2002; Sanders et al., 2006). Na Figura 4 é notória a semelhança entre os padrões de distribuição de radioisótopos e Fe ao longo de perfis sedimentares

distintos, fortemente influenciados por atividades de indústrias de fertilizante (^{210}Pb e ^{226}Ra) e siderurgia (Fe) (Machado et al., 2008; Luiz-Silva et al., 2008; Sanders et al., 2011).

Embora as fontes de radionuclídeos e Fe sejam distintas no estuário de estudo, Luiz-Silva et al. (2008) mostraram que os elementos oriundos de indústrias de fertilizantes e siderurgia estão fortemente correlacionados nos sedimentos do rio Morrão. O testemunho de Machado et al. (2008) foi coletado mais na borda esquerda do canal do rio Morrão e por isso as taxas de sedimentação estimadas foram relativamente menores que as obtidas no testemunho do presente estudo, com valores médios de $6,3 \text{ cm ano}^{-1}$ entre 1980-1984, e $1,3$ a $0,7 \text{ cm ano}^{-1}$ entre 1984-2004 (Figura 4A).

Assim, a proposta apresentada no presente estudo pode ser também particularmente útil para ajustar a cronologia da deposição de radionuclídeos em áreas contaminadas, como subsídio à estimativa mais confiável de eventos de deposição sedimentar. Não obstante, taxas de sedimentação na área de estudo anteriores ao período industrial (pré-1959) permanecem desconhecidas e são necessários estudos adicionais com técnicas radiométricas adequadas (e.g. ^{14}C) em perfis sedimentares mais profundos.

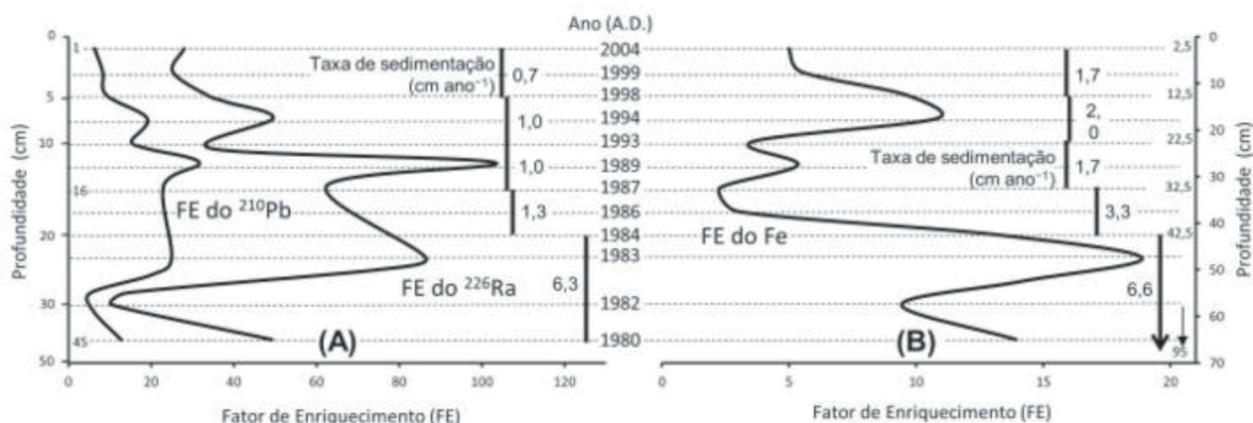


FIGURA 4. Fatores de enriquecimento de ^{210}Pb e ^{226}Ra ao longo de 50 cm de um perfil sedimentar do rio Morrão (A) e sua relação com aos fatores de enriquecimento de ferro do presente estudo (B). Os anos correspondentes às deposições sedimentares são indicados. Detalhes no texto sobre a fonte dos dados.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostraram que a assinatura geoquímica do ferro em perfil de sedimento do rio Morrão, em confronto com o padrão de produção de aço local, pode ser usada para estimar taxas de sedimentação e registro temporal da contaminação do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Episódios históricos, como a implementação de um controle anti-poliuição na área, reflorestamento da Serra do Mar e movimentos gravitacionais de massa na Serra

do Mar, foram consistentes com a escala de sedimentação proposta.

A aplicação deste método deve ser satisfatória à medida que dados industriais e eventos específicos naturais e/ou antrópicos estejam bem documentados. A técnica também pode ser aplicada na confirmação de taxas de sedimentação que utilizam métodos de decaimento radioativo ou outros marcadores cronológicos convencionais.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo Nº 08/11511-8) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, F.F.M. & CARNEIRO, C.D.R. Origem e evolução da Serra do Mar. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, p. 135-150, 1998.
2. BARCELLOS, C.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. Zinc and Cadmium Production and Pollution in a Brazilian Coastal Region. **Marine Pollution Bulletin**, v. 22, p. 558-561, 1991.
3. BENOIT, G. & ROZAN, T.F. ^{210}Pb and ^{137}Cs dating methods in lakes: a retrospective study. **Journal of Paleolimnology**, v. 25, p. 455-465, 2001.
4. BERRY, A. & PLATER, A.J. Rates of tidal sedimentation from records of industrial pollution and environmental magnetism: the Tees estuary, north-east England. **Water Air Soil Pollution**, v. 106, p. 463-479, 1998.
5. BONONI, V.L.R. (Coord.). **Recomposição da vegetação da Serra do Mar, em Cubatão, São Paulo, Brasil**. São Paulo: Instituto de Botânica, 68 p., 1989.
6. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Avaliação das emissões de poluentes atmosféricos de origem industrial na região de Cubatão: subsídios para uma política de ação**. São Paulo: CETESB, 33 p., 1982.
7. COUTO, J.M. **Entre estatais e transnacionais: o pólo industrial de Cubatão**. Campinas, 2003. 247 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas.
8. COVELLI, S.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; OGRINC, N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). **Marine Geology**, v. 230, p. 29-51, 2006.
9. GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; BRAGANÇA, M.J.; WANDERLEY, C.; MENDES, L.B. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 227, p. 57-160, 1998.
10. GRAMANI, M.F. & KANJI, M.A. Inventário e análise das corridas de detritos no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESTABILIDADE DE ENCOSTAS, 3, 2001. **Anais...** Rio de Janeiro: ABMS, 2001, p. 53-60.
11. HOSHIKA, A.; SUGUIO, K.; HIRATA, S.; TESSLER, M.G.; MISHIMA, Y.; MAHIQUES, M.M. Variações decadais nos teores dos elementos metálicos nos sedimentos do Estuário Santista. In: SIMPÓSIO DE OCEANOGRAFIA, 3, 1996, São Paulo. **Boletim de Resumos...** São Paulo, 1996, p. 353.
12. KLUMPP, A.; DOMINGOS, B.M.; KLUMPP, G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 192, p. 19-228, 1996.
13. LEMOS, M.C.M. The Cubatão pollution control project: popular participation and public accountability. **The Journal of Environment & Development**, v. 7, p. 60-76, 1998.
14. LI, A.; RAZAK, I.A.A.; NI, F.; GIN, M.F.; CHRISTENSEN, E.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Milwaukee Harbor estuary, Wisconsin, U.S.A. **Water Air Soil Pollution**, v. 101, p. 417-434, 1998.
15. LORING, D.H. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. **Marine Chemistry**, v. 29, p. 155-168, 1990.
16. LUIZ-SILVA W.; MATOS, R.H.R.; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 29, p. 256-263, 2006.
17. LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W.; MATOS, R.H.R. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1490-1500, 2008.
18. MACHADO, W.; LUIZ-SILVA, W.; SANDERS, C.J.; PATCHINEELAM, S.R. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1329-1334, 2008.
19. MASON R.P.; KIM, E.-H.; CORNWELL, J. Metal accumulation in Baltimore Harbor: current and past inputs. **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 1801-1825, 2004.
20. MATOS, R.H.R. **Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento**. Rio Claro, 2002. 80 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista.
21. MAZZILLI, B.; PALMIRO, C.; SAUEIA, C.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 49, p. 113-122, 2000.
22. OLIVEIRA, M.L.J. **Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 2005. 70 p. Dissertação (Mestrado) – ESALQ, Universidade de São Paulo.
23. OLIVEIRA, S.M.B.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 837-850, 2007.
24. PATCHINEELAM, S.R. & SMOAK, J.M. Sediment accumulation rates along the inner eastern Brazilian continental shelf. **Geo-Marine Letters**, v. 19, p. 196-201, 1999.
25. POMPÉIA, S.L.; PRADELLA, D.Z.A.; MARTINS, S.E.; SANTOS, R.C.; DINIZ, K.M. A sementeira aérea na Serra do Mar em Cubatão. **Ambiente**, v. 3, p. 13-19, 1989.
26. RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C. & HILLAIRE-MARCEL, C. ^{210}Pb -derived ages for the reconstruction of terrestrial contaminant history into the Mexican Pacific coast: Potential and limitations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, p. 134-145, 2009.
27. SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.L.L. ^{210}Pb and ^{137}Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape estuary (São Paulo, Brazil). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, p. 157-261, 2001.
28. SANDERS, C.J.; SANTOS, I.R.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1085-1089, 2006.
29. SANDERS, L.M.; SANDERS, C.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Anthropogenic source assessment of ^{226}Ra and ^{210}Pb in a sediment core from the Cubatão River estuary (SE Brazil). **Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 287, p. 729-732, 2011.

30. SANTOS, E.S. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (AL/SE)**. Niterói, 2007. 139 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.
31. SANTOS JUNIOR, N.A. **Dinâmica da colonização natural em encostas degradadas da serra do mar, ecofisiologia e produção de mudas das espécies, como subsídio à recuperação florestal**. Rio Claro, 2005. 134 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista.
32. SANTOS JUNIOR, N.A.; CARDOSO, V.J.M.; BARBOSA, J.M.; RODRIGUES, M.A. Colonização natural por espécies nativas e exóticas das encostas degradadas da Serra do Mar. **Revista Árvore**, v. 34, p. 267-276, 2010.
33. SAUEIA, C.H.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 264, p. 445-448, 2005.
34. SEEN, A.; TOWNSEND, A.; ATKINSON, B.; ELLISON, J.; HARRISON, J.; HEIJNIS, H. Determining the history and sources of contaminants in sediments in the Tamar Estuary, using ^{210}Pb dating and stable Pb isotope analyses. **Environmental Chemistry**, v. 1, p. 49-54, 2004.
35. SILVA, P.S.C. **Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos**. São Paulo, 2004. 264 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
36. SILVA FILHO, N.L. **Recomposição da cobertura vegetal de um trecho degradado da Serra do Mar, Cubatão, SP**. Campinas: Fundação Cargill, 1988.
37. TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 72, p. 175-192, 1961.
38. VEGUERIA, S.F.J.; GODOY, J.M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, p. 29-38, 2002.
39. WILKEN, R.D.; MOREIRA, I.; REBELLO, A. ^{210}Pb and ^{137}Cs fluxes in a sediment core from Guanabara Bay, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 58, p. 195-198, 1986.

*Manuscrito Recebido em: 1 de março de 2011
Revisado e Aceito em: 2 de fevereiro de 2012*