

Apêndice P - Perfis Sedimentares - 2019

PERFIS SEDIMENTARES

Os perfis sedimentares são uma ferramenta de gestão no sentido de permitir a comparação das concentrações dos elementos dos sedimentos superficiais (as camadas superiores do sedimento, ou seja, a sedimentação mais recente) com os sedimentos mais antigos, chegando até à época de formação do reservatório. Para tanto, além da visualização das concentrações nos perfis, a utilização de uma ferramenta geoquímica, associada aos valores basais dos perfis sedimentares, propicia uma melhor forma de distinção entre as concentrações geogênicas e as antrópicas.

Os perfis de sedimento foram coletados com amostrador tipo piston core, de gravidade e marteleto, com um tubo de acrílico de 6,0 cm de diâmetro e até 100 cm de comprimento. As coletas são realizadas junto ao leito do rio formador, identificado a partir de "varredura" nas regiões de maior profundidade do reservatório pelo emprego de ecobatímetros disponíveis nas lanchas utilizadas em campo. Sendo visível no instrumento um "vale" mais profundo, este provavelmente será o leito original do rio formador do reservatório.

Uma vez coletado o perfil, ele é fatiado ainda dentro da embarcação a cada 2,0 (ou 2,5) cm com o auxílio de um extrusor, no sentido do topo do perfil para a base, e acondicionados em sacos plásticos tipo "zip" devidamente identificados.

Em cada fração do perfil são determinados os seguintes parâmetros e elementos: Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, As, Hg, Sc e Zn, o Carbono Orgânico Total (COT) e análise granulométrica.

O fator de enriquecimento (FE ou "Enrichment Factor"), proposto em 1979 por Buat-Menard (Loska et al. [1997, 2003 e 2004]; Szefer e Skwarzec [1988]), é um índice que permite avaliar o enriquecimento de um elemento através da normalização por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente, sendo aplicado em diversas partes do mundo para fins de avaliar o enriquecimento antrópico de determinados elementos. A fórmula utilizada para cálculo está mostrada na equação 1.

$$FE = \frac{(Me/X)_{loc}}{(Me/X)_{ref}} \quad (1)$$

Onde

FE — fator de enriquecimento

Me – Concentração do metal ou elemento de interesse.

X – Concentração do metal ou elemento normalizador.

Loc – Local avaliado

Ref – Valores de referência utilizado.

Como normalizador, podem ser utilizados vários elementos tais como Sc, Al, Ti, Y e Li (Loska et al., 2003; Sutherland, 2000; Lin et al., 2008; Dias e Prudêncio, 2008; Hernandez et al., 2003), sendo desejável possuir as seguintes características:

- Deve apresentar um fluxo crosta-rocha uniforme e amplo (Audry et al., 2004; Sutherland, 2000).
- Não deve sofrer ações de sinergismo ou antagonismo com outros elementos, ser quantificado facilmente e presente em concentrações traço (Loska et al. 1997).
- Não apresentar fontes potenciais de contaminação e ser de origem exclusivamente litogênica (Cukrov, 2011; Lin et al. 2008, Rubio et al., 2000; Hernandez et al., 2003).
- Deve ser estável e não sujeitos a influências ambientais, como redução/oxidação, adsorção/dessorção, e outros processos de diagênese e intemperismo, permanecendo em superfície e não sendo carregado por lixiviação (Lin et al., 2008; Dias e Prudêncio, 2008)
- Deve ser escolhido por características geoquímicas, e não estatísticas (Dias e Prudêncio, 2008).

Em relação aos valores de referência, estes devem representar a concentração basal do elemento, pois este é princípio do FE, de forma a permitir a comparação do local avaliado com um local não impactado ou considerado natural. Diversos autores (Duan et al., 2010; Hernandez et al., 2003; Lin et al., 2008; Loska et al., 1997 e 2003; Szefer et al., 1998;) utilizaram como referência os valores médios da crosta terrestre trabalhados por Wedepohl (1995).

Entretanto, outros autores (Blaser et al., 2000; Gomes et al., 2009; Hernandez et al., 2003; Luiz-Silva et al., 2008; Rubio et al., 2000; Sutherland, 2000; Franklin et al. 2016) citam que o ideal é realizar esta avaliação com valores de background ou referências locais. Desta forma, as diferenças litológicas da região são compensadas e os valores obtidos para FE serão mais realistas, visando a busca de elementos que apresentem enriquecimento antrópico. Loska et al. (1997) mencionaram ainda que para reservatórios artificiais, esta forma é a mais adequada, sendo corroborado por Audry et al. (2004), que indicaram que os melhores resultados para os reservatórios nos quais trabalharam foram obtidos desta forma, devido a dificuldade de se obter relações metal/elemento normalizador confiáveis para o local, por conta dos fatores litológicos e de intemperismo.

Como critério de avaliação do enriquecimento, alguns autores aceitam que valores entre $\leq 0,5$ FE $\leq 1,5$ indicam que o elemento não é enriquecido, enquanto valores $\geq 1,5$ já significam um enriquecimento do elemento em questão (Zhang e Liu, 2002). Entretanto, para Hernandez et al. (2003), apenas quando os valores de FE são maiores que 2,0 é que se pode considerar que o elemento possui origem antrópica no local avaliado.

Sutherland (2000), após justificar a ausência ou falta de critérios para definir um grau de poluição fundamentado para o FE, propôs cinco categorias de enriquecimento, conforme abaixo.

Tabela 1 – Categorias para enquadramento do FE (Sutherland, 2000).

Categorias	Descrição
FE < 2	Depleção ou baixo enriquecimento
FE entre 2 e 5	Enriquecimento moderado
FE entre 5 e 20	Enriquecimento significativo
FE entre 20 e 40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

A CETESB optou por adotar o escândio como elemento normalizador para o cálculo do FE em seus perfis sedimentares. Considera, também, que um valor de FE maior ou igual a 1,5 já possa ser considerado indício de enriquecimento antrópico, e que valores acima de 2,0 já podem ser considerados uma confirmação deste enriquecimento.

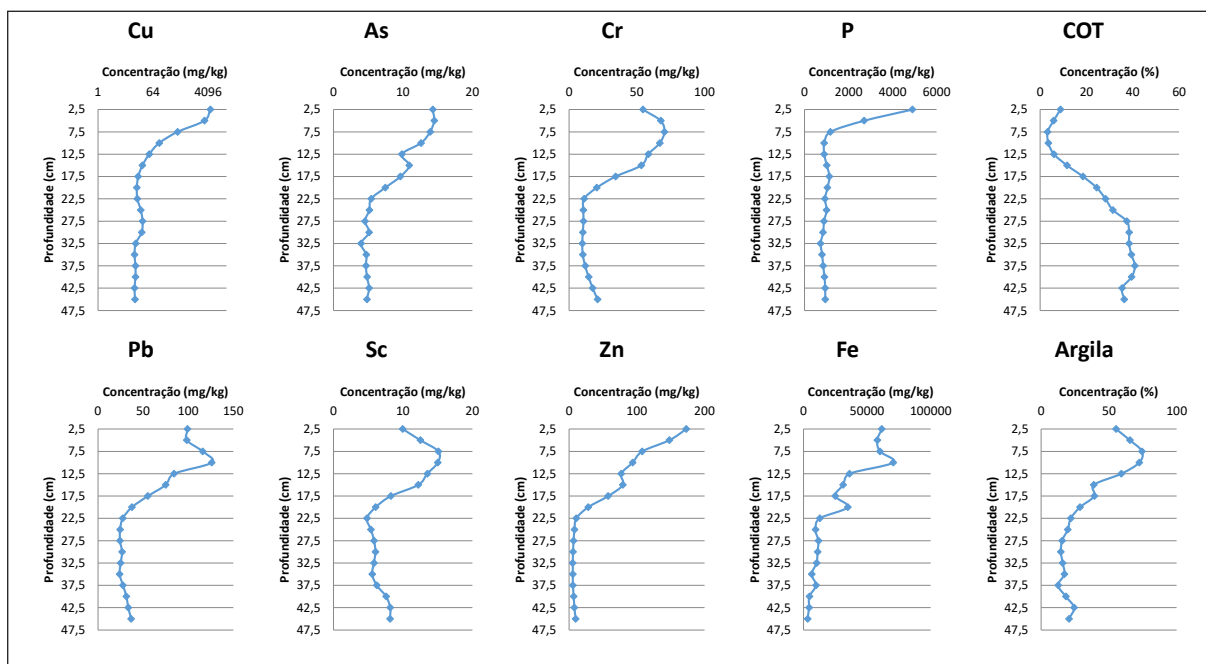
Para avaliação dos resultados dos perfis, além do fator de enriquecimento, a CETESB também utiliza as correlações que podem ser estabelecidas entre os elementos e os grupamentos (análise de cluster) que estes possam eventualmente formar ao longo do perfil sedimentar.

Perfis sedimentares coletados em 2019

Em 2019 foram coletados quatro perfis sedimentares nos seguintes reservatórios: Guarapiranga, das Graças, do Cachoeira de Cima e da Laranja Doce. Os dois primeiros localizados na UGRHI 6 e os outros dois nas UGRHIs 9 e 22, respectivamente.

RESERVATÓRIO DO GUARAPIRANGA

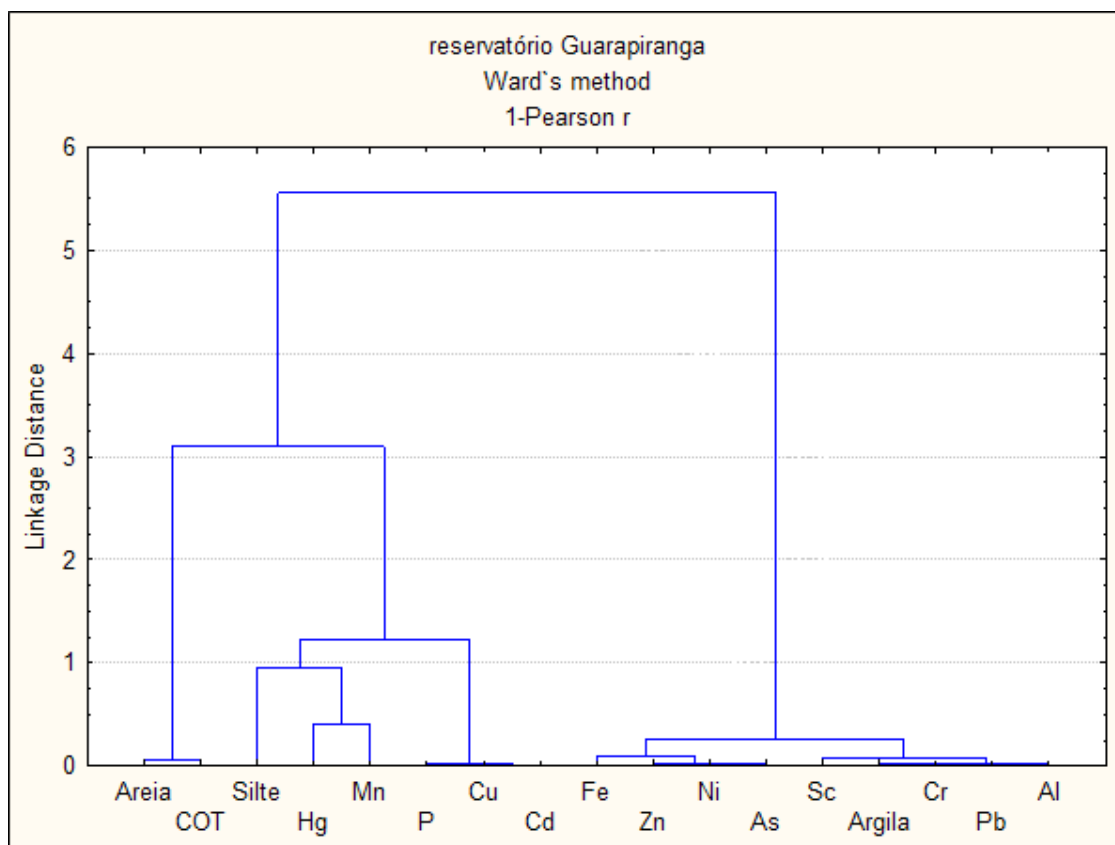
O perfil coletado no reservatório do Guarapiranga, (GUAR 00751), atingiu a profundidade de 45 centímetros distribuídos em 18 frações. Este perfil apresentou uma transição discreta em profundidade, entre 20 e 22,5 cm, a partir da qual, até a base do perfil, os sedimentos mostraram porcentagens de areia superiores a 40%, baixas concentrações de ferro e demais elementos analisados e grandes percentuais de COT. Dos 20 cm até o topo do perfil (superfície), os sedimentos apresentaram concentrações mais elevadas para os elementos analisados. Esta dinâmica sedimentar, com alteração de granulometria, COT e elementos majoritários, como Fe e Al, pode ser uma indicação que remeta a época de formação da represa do Guarapiranga. Cabe destacar que talvez a taxa de sedimentação obtida com este perfil (0,22 cm ao ano) não seja representativa do reservatório, pois não foi realizada propriamente na região sua mais profunda, devido a problemas operacionais na data de coleta, que inviabilizaram a correta navegação no reservatório. A Figura 1 apresenta a dinâmica de alguns elementos ao longo do perfil coletado.

Figura 1 – Dinâmica de alguns elementos, COT e argila no perfil do reservatório do Guarapiranga.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado com o escândio como elemento normalizador e utilizando a camada de 22,5 cm, como valores de referência do sedimento do reservatório. Esta avaliação resultou em FE maior que 1,5 em sedimentos superficiais para os elementos Cr, Al, Fe, Cu, Pb, P, Ni e Zn. Destaca-se o cobre (4860 mg kg^{-1} na camada superficial do perfil, e a 22,5 cm de profundidade; 20 mg kg^{-1}), com FE igual a 120, em função da sua utilização como algicida neste reservatório. O zinco apresentou FE de 7,8 enquanto Cr, Al, Fe, P e Ni apresentaram FE entre 20, e 3,0. Pelos critérios utilizados pela CETESB, todos estes elementos apresentam concentrações que podem ser consideradas antrópicas. O Chumbo apresentou FE de 1,7 e, portanto, deve ser considerado como de possível enriquecimento antrópico, assim como o Cd e o As, que apresentaram $\text{FE} \leq 1,5$. Em relação ao Cd, apesar da fração sedimentar utilizada no cálculo do valor de base ter apresentado resultado $< 0,50 \text{ mg kg}^{-1}$, foi considerado o valor de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ como valor basal de Cd, visto que as rochas graníticas, maioria na região, costumam apresentar concentrações de Cd entre 0,05 a $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (Siegel, 2002).

A Figura 2 apresenta o dendrograma obtido com os resultados deste perfil.

Figura 2 – Dendrograma obtido com os resultados do perfil do reservatório do Guarapiranga.



Os resultados obtidos mostraram a formação de alguns grupos, com destaque para os elementos Fe, Zn, Ni, As, Sc, Cr, Pb e Al que, juntamente com os percentuais de argila, apresentaram incrementos de concentração ao longo do perfil, conforme pode ser observado na Figura 1. Estes elementos (exceção ao Zn com 7,8) apresentaram FE entre 1,3 e 3,0 e significativa correlação com a argila (superior a $r = 0,93$). Isto indica que o enriquecimento destes elementos pode estar associado com processos de dinâmica superficial existente na bacia hidrográfica, a exemplo dos processos erosivos, que contribuem com maior quantidade de argila para os sedimentos do reservatório e, por conseguinte, incrementam as concentrações destes elementos.

Mercúrio e Mn ficaram destacados por apresentarem dinâmicas mais anômalas ao longo do perfil. O outro grupo formado, com Cd, P e Cu, apresentou FE $> 2,0$ (120 para o Cu e 2,6 para o P), ao passo que o Cd, com FE = 1,5, pode ser considerado antrópico apesar de estar no limiar do valor adotado pela CETESB. Estes elementos não demonstraram muita afinidade com a argila, logo, suas contribuições devem estar mais relacionadas a fontes antrópicas do que por origem geológica.

RESERVATÓRIO CACHOEIRA DE CIMA

O perfil coletado no reservatório Cachoeira de Cima (MOCA 02300) apresentou profundidade total de 72 cm e foi cortado ao todo em 29 frações. Embora tenha sido um perfil longo, não foi possível verificar uma transição evidente. Verificou-se indícios de alterações texturais e de concentração de elementos entre as profundidades de 35 a 40 cm, porém muito tênues. As alterações nas concentrações de Fe, Mn, Al não são significativas,

mesmo para a argila, que entre 45 e 72 cm apresentou maior estabilidade em suas concentrações. Porém, entre os 45 cm de profundidade até a superfície do sedimento, verificou-se alterações com maior amplitude.

As concentrações dos elementos variaram pouco ao longo de todo o perfil, indicando que não houve incremento quantitativo de origem antrópica de elementos nos sedimentos ao longo do tempo. A Figura 3 apresenta a variação das concentrações de alguns elementos, assim como do TOC e da argila, ao longo do perfil. O Fator de enriquecimento, calculado com base na profundidade de 40 cm, não demonstrou nenhum dos elementos analisados com resultado superior a 1,5, em quaisquer das frações do perfil.

Figura 3 – Dinâmica de alguns elementos, argila e COT no reservatório Cachoeira de Cima.

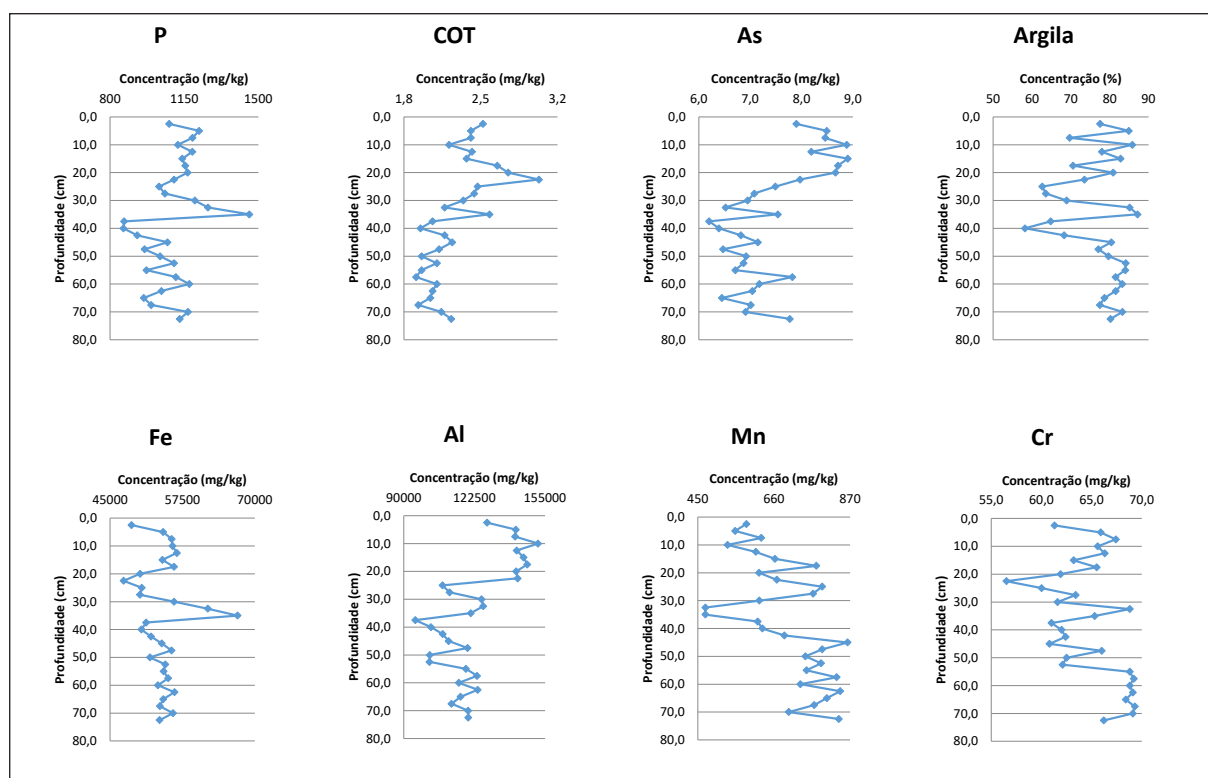
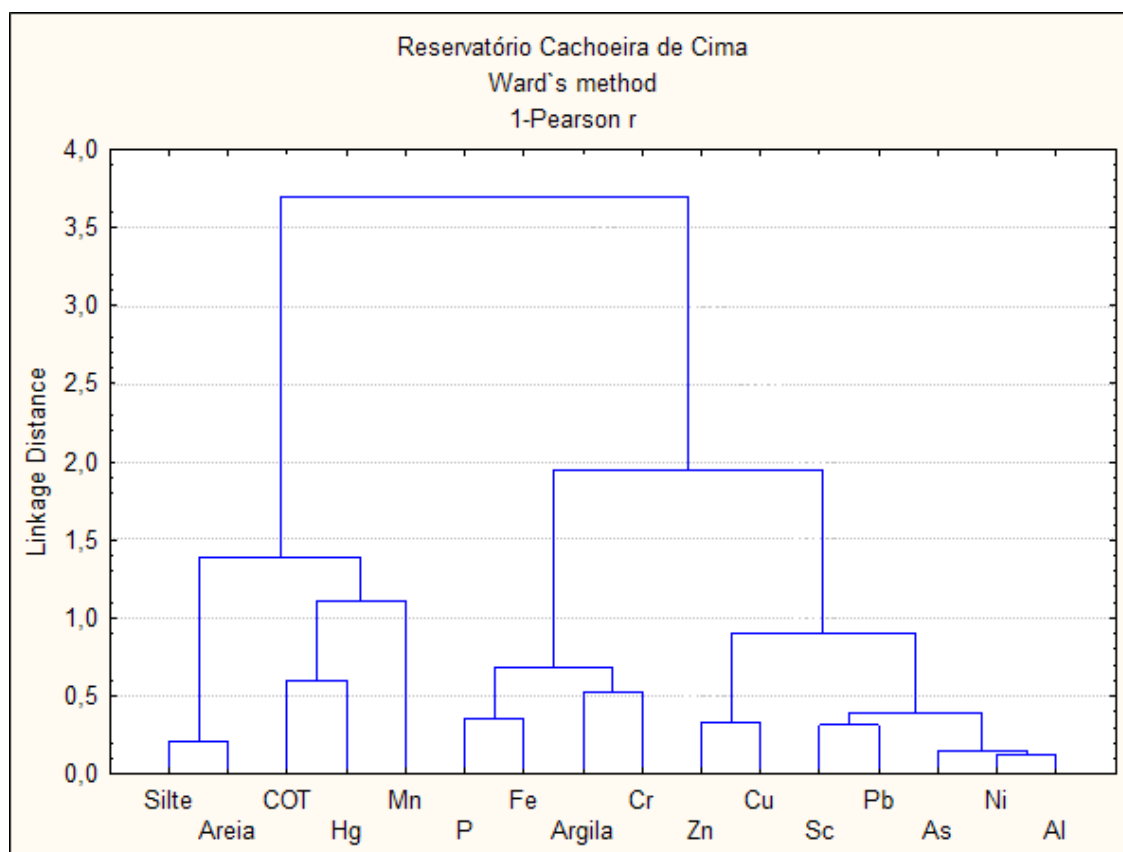


Figura 4 – Dendrograma obtido para o reservatório do Cachoeira de Cima com os elementos analisados.

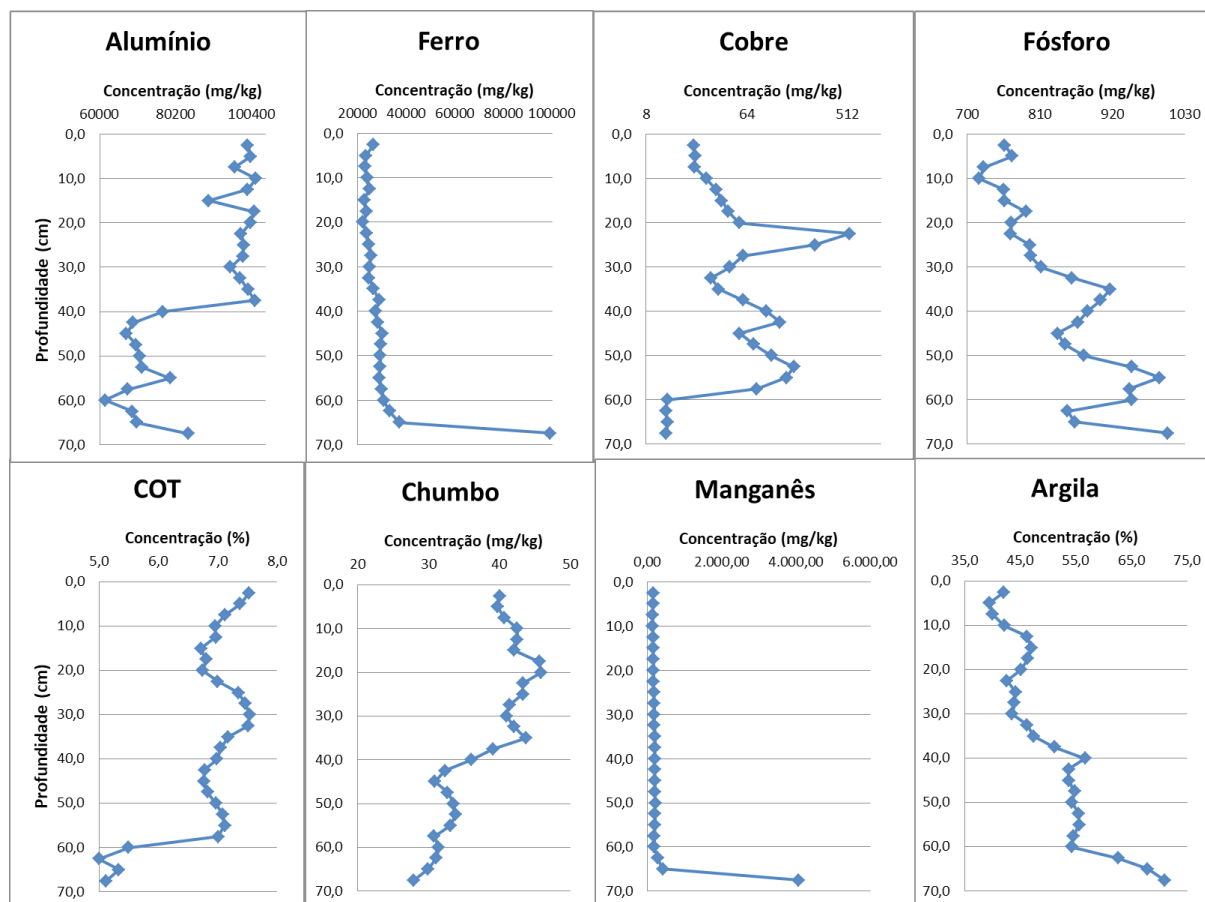


A Figura 4 apresenta o dendrograma obtido com as concentrações e elementos analisados no perfil. São formados três grupos relativamente distintos, um com elementos mais associados ao ferro e outro com elementos mais associados ao alumínio. Além destes, o Hg demonstrou uma afinidade maior pelo COT em relação aos demais elementos, visto que estes dois parâmetros apresentaram as menores variabilidades ao longo do perfil. O Manganês, que apresentou maior variabilidade de concentração no perfil, destacou-se junto com COT e Hg, dos elementos de características mais geogênicas e que apresentaram dinâmicas mais similares entre si.

RESERVATÓRIO DAS GRAÇAS

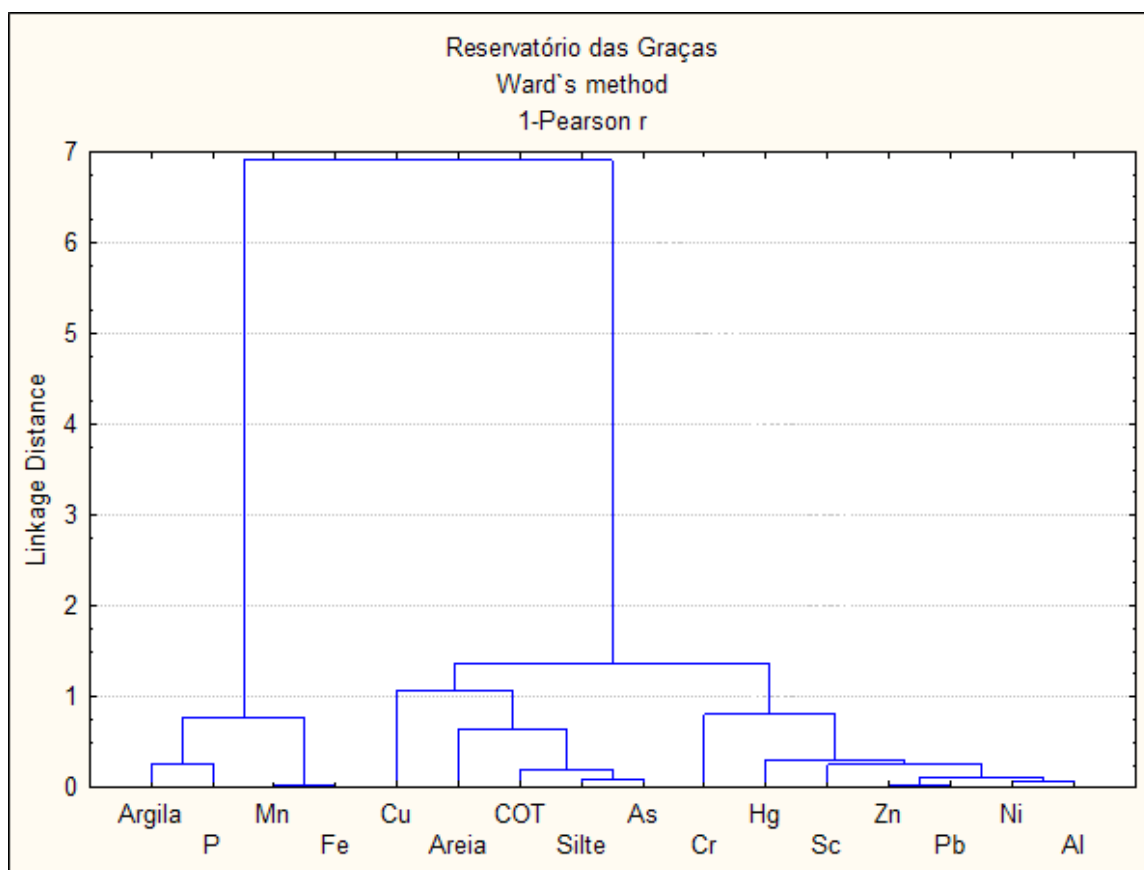
O perfil coletado neste reservatório (COGR 00900) atingiu 68 cm e foi cortado em 27 frações. Tal perfil apresentou tênue transição sedimentar entre 57-65 cm – profundidade provavelmente associada com o período de alagamento do reservatório, devido a alterações nas dinâmicas de COT, argila e dos elementos Fe, Cu, P e Mn. Desta forma, considerando a profundidade de transição em 60 cm e o ano de 1917 como o da formação desta represa, o perfil coletado apresentou uma taxa de sedimentação de 0,6 cm ao ano.

Todos os elementos analisados apresentaram FE calculado inferior a 1,5 em todas as frações do perfil, com exceção do cobre. Concentrações elevadas de Cu de até 510 mg kg⁻¹ foram verificadas no meio do perfil, em profundidade de 22 cm. Porém, os valores em superfície foram próximos de 20 mg kg⁻¹. Neste caso, o FE para o cobre chegou a 40, indicando uma significativa contaminação em profundidade nos sedimentos. A Figura 5 apresenta as concentrações de alguns elementos, argila e COT no perfil coletado.

Figura 5 – Concentrações de alguns elementos, Argila e COT ao longo do perfil do reservatório das graças.

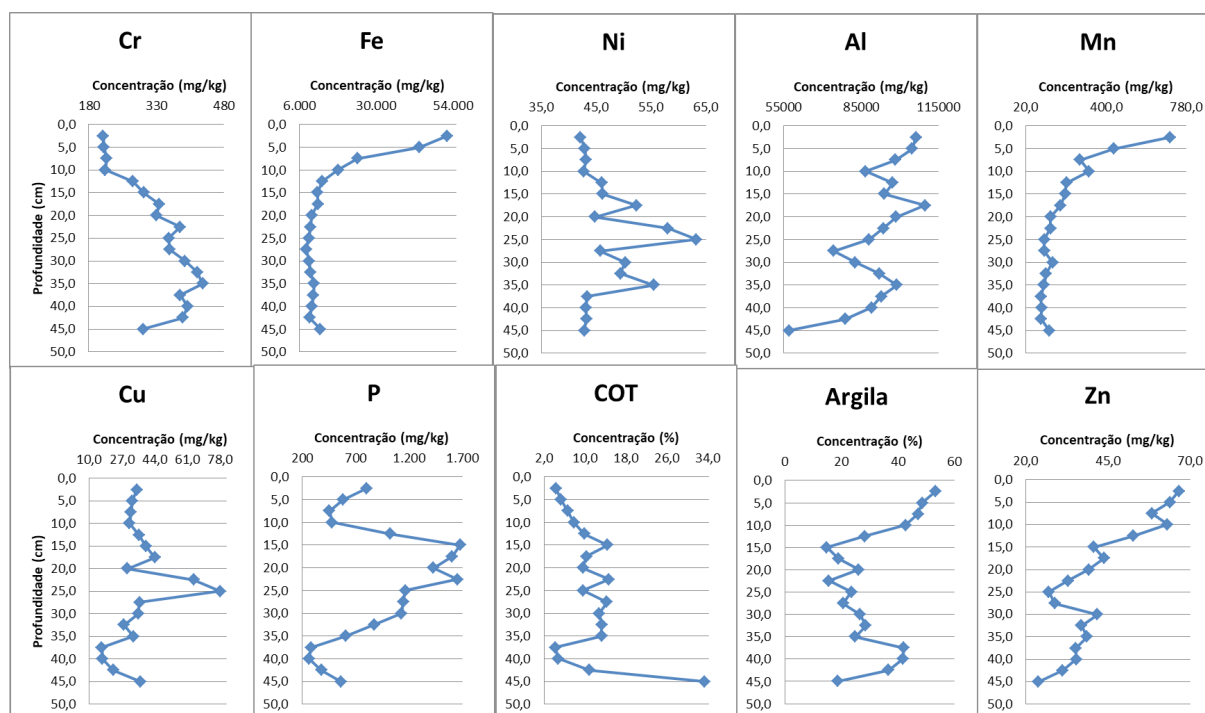
O dendrograma apresentado na Figura 6 separou as variáveis analisadas do perfil em três grupos. Um formado pelos elementos mais associados ao ferro (Mn e P) e argila, outro pelos elementos mais associados ao alumínio (Cr, Hg, Sc, Zn, Pb e Ni) e um terceiro com o COT, o arsênio e o cobre, sendo que este último foi o elemento que permaneceu mais isolado, justamente por ser o único elemento com evidências significativas de contribuição antrópica em suas concentrações.

Figura 6 – Dendrograma dos parâmetros quantificados no perfil do reservatório das Graças.



RESERVATÓRIO DA LARANJA DOCE

O perfil coletado no reservatório da Laranja Doce (RLAN 02500) atingiu 45 cm e foi fracionado em 18 cortes. O perfil demonstrou alterações nas concentrações de COT, argila e alguns elementos nas profundidades entre 35 a 40 cm, indicando que tal região do sedimento está associada com a transição entre os solos ou sedimento do rio formador para o reservatório. Esta barragem foi construída em 1930 e, portanto, a taxa de sedimentação média pode ser estimada em 0,45 cm ao ano. A Figura 7 apresenta a dinâmica de alguns elementos, COT e argila ao longo deste perfil.

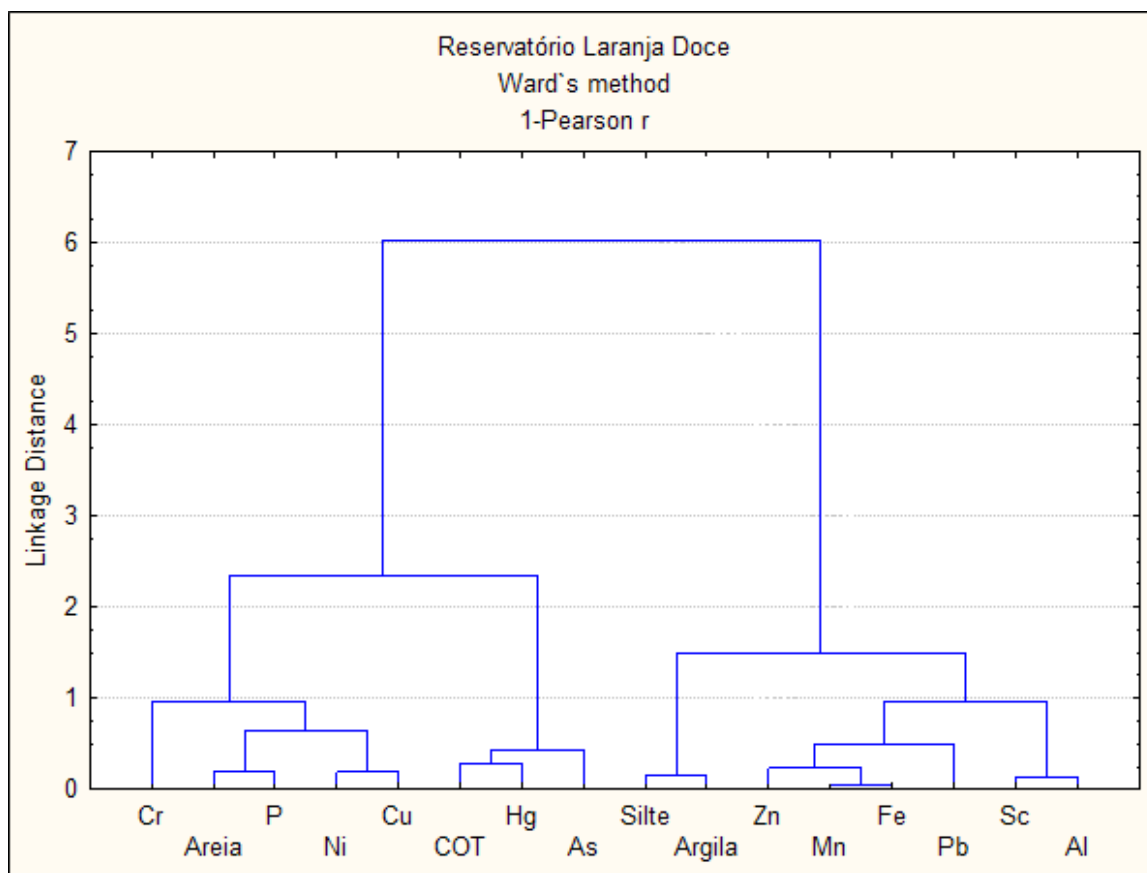
Figura 7 – Concentrações de alguns elementos, COT e argila ao longo do perfil do reservatório da Laranja Doce.

Os elementos apresentaram distintos padrões de variabilidade de concentração ao longo do perfil. Os elementos Ni, P e Cu apresentaram os maiores valores na parte intermediária do perfil. Neste caso, o FE calculado foi maior que 1,5 para cobre e fósforo, ao passo que o FE para o níquel foi de 1,4. Tal cálculo foi realizado considerando como camada basal do reservatório a fração de sedimento a 32,5 cm de profundidade. Nas camadas superficiais dos sedimentos, estes elementos apresentaram concentrações mais baixas, onde o cálculo do Fe ficou abaixo de 1,5.

Ferro, manganês e zinco foram elementos que apresentaram incremento de concentrações nos sedimentos superficiais, com o FE chegado a 5,0, 4,7 e 1,5 para estes elementos, respectivamente. Os demais elementos analisados não apresentaram resultado de FE superior a 1,5, tanto em superfície quanto em profundidade, ao longo do perfil sedimentar. Como os percentuais de argila também acompanharam o incremento de concentração destes elementos, pode-se associar este enriquecimento à intensificação de processos erosivos na bacia de drenagem.

Em relação ao Crômio, ao longo de todo o perfil as concentrações foram superiores a 200 mg kg⁻¹, indicando que estas, provavelmente, tem origem litológica, ainda mais considerando que o perfil pode ter atingido a transição com solo ou rio formador original, remetendo a concentrações estimadas para a década de 1930.

A figura 8 apresenta o dendrograma obtido com os elementos para o perfil sedimentar do reservatório da Laranja Doce.

Figura 8 – Dendrograma obtido com as variáveis analisados no perfil sedimentar do reservatório da Laranja Doce.

No dendrograma pode-se observar que justamente o crômio apresenta uma dinâmica diferenciada, visto ser o único elemento que realmente apresenta concentrações decrescentes ao longo do perfil, e com mais afinidade à areia do que ao material mais fino. Um grupo maior é formado por dois subgrupos onde estão os elementos Fe, Mn e Zn, que apresentaram incremento ao longo do perfil, notadamente na parte mais superficial, e os elementos Sc e Al, que também apresentaram um aumento de concentração ao longo do perfil, porém bem mais discreto. Este grupo apresentou maior afinidade pelo material mais fino no reservatório. Níquel, Cu e P formam outro grupo, provavelmente em função das maiores concentrações no meio do perfil, enquanto o COT apresenta boa relação com Hg e As, variáveis que obtiveram as maiores concentrações em profundidade.

BIBLIOGRAFIA

- Audry, S.,** Schafer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., Fifty-year record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoir (France). *Environmental Pollution*, 132 (2004) 413-426.
- Blaser, P.,** Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Pb and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment*, 249 (2000) 257-280.
- Cukrov, N.,** Franciskovic-Bilinski, S., Hlaca, B., Barisic, D. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) 154-167.
- Dias, M. I. e** Prudencio, M. I. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical Journal* 88 (2008) 136-141.
- Duan, L.,** Song, J., Xu, Y., Xuegang, L., Zhang Y. the distribution, enrichment and source of potential harmful elements in surface sediments of Bohai Ba, North China. *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010) 155-164.
- Franklin, R.L.;** Fávaro, D.I.T.; Damatto, S.R. 2016 Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. *J Radioanal. Nucl. Chem.* 307 (1), 99-110
- Gomes, F. C.,** Godoy, J. M., Godoy, M. L. D. P., Carvalho, Z. L., Lopes, R. T., Sanchez-Cabeza, J. A. S., Lacerda, L. D., Wasserman, J. L. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, 59 (2009) 123-133.
- Hernandez, L.,** Probst, A., Probst, J. L., Ulrich, E. Heavy metal distribution in some French Forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *The Science of the total Environment*. 312 (2003) 195-219.
- Lin, C.,** He, M., Zhou, Y., Guo, W., Yang, Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environmental Monitoring Assessment* 137 (2008) 329-342.
- Luiz-Silva, W.,** Matos. R. H. R., Kristoch, G. C. Geoquímica e índice de acumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão. *Química Nova* 25(5) (2002) 753-756.
- 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 Brazilian Chemistry Society* 19 (8) (2008) 1490-1500.
- Loska, K.,** Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapiński, J. Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution* 93 (1997) 347-365.
- Loska, K.,** Wiechula, D., Barska, B., Cebula, E., Chojnecka, A. Assessment of Arsenic Enrichment of Cultivated

Soils in Southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12 (2) (2003), 187-192.

Loska, K, Wiechula, D., Korus, I. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30 (2004) 159-165.

Rubio, B., Nombela, M. A., Vilas, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin* 40(11) (2000) 968-980.

Siegel, R. F. 2002. *Environmental Geochemistry of potential toxic metals*. Springer-Verlag. Berlin.

Sutherland, R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39 (6) (2000), 611-627.

Szefer, P. Distribution and behavior of selected heavy metals and other elements in various components of southern Baltic ecosystem. *Applied Geochemistry* 13 (1998) 287-292.

Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7) (1995) 1217-1232.

Zhang, J. and **Liu** C. L. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. *Estuarine, coastal and Shelf Science* 54, (2002) 1051-1070.