

Apêndice P

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 martelete, com um tubo de acrílico de 6,0 cm de diâmetro e até 100 cm de comprimento.

Durante as coletas, é necessário buscar o leito do rio formador do reservatório. Isto é possível graças aos ecobatímetros disponíveis nas lanchas utilizadas em campo que permitem realizar uma “varredura” no fundo do reservatório e descobrir onde está o local mais profundo deste. 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.

São determinados os elementos Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, As, Hg, Sc e Zn, O Carbono Orgânico Total (COT) e análise granulométrica em cada fração do perfil.

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

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

Onde

EF – 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 elemento 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) e são desejáveis as seguintes características para um elemento normalizador;

- Deve ser assumido como tendo 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 que devem ser utilizados na equação do EF, estes devem representar a concentração basal do elemento, pois este é princípio do EF, 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, visto que desta forma as diferenças litológicas da região são compensadas e os valores obtidos para EF 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 e Audry et al. (2004) 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 $\leq 0,5$ $EF \leq 1,5$ indicam que o elemento não é enriquecido, enquanto que 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 EF 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 EF, propôs cinco categorias de enriquecimento, conforme abaixo.

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

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

A CETESB optou por adotar o escândio como elemento normalizador para o cálculo do EF em seus perfis sedimentares.

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 agrupamentos (análise de cluster) que estes possam eventualmente formar ao longo do perfil sedimentar.

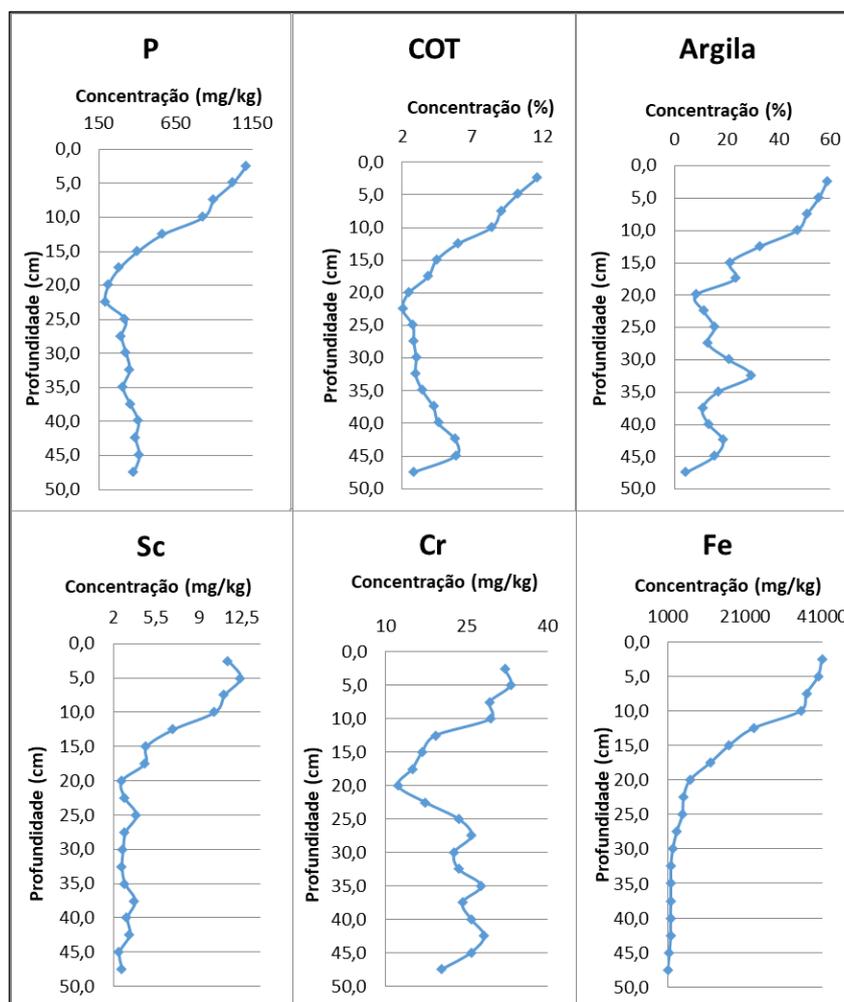
PERFIS SEDIMENTARES COLETADOS EM 2018

Em 2018, foram coletados perfis de sedimento em cinco represas no estado de São Paulo; reservatórios do Broa, Euclides da Cunha (rio Pardo), Ponte Nova, Rio Grande (na região metropolitana de São Paulo) e Taiacupeba.

Reservatório do Broa

O perfil coletado no reservatório do Broa atingiu 47 centímetros e apresentou uma transição de fases ao redor dos 20 centímetros de profundidade, onde foi possível verificar o incremento da argila, carbono orgânico total (COT) e alguns elementos, com diminuição dos percentuais de areia. A Figura 1 apresenta a distribuição, ao longo do perfil, de alguns elementos, da argila e do COT.

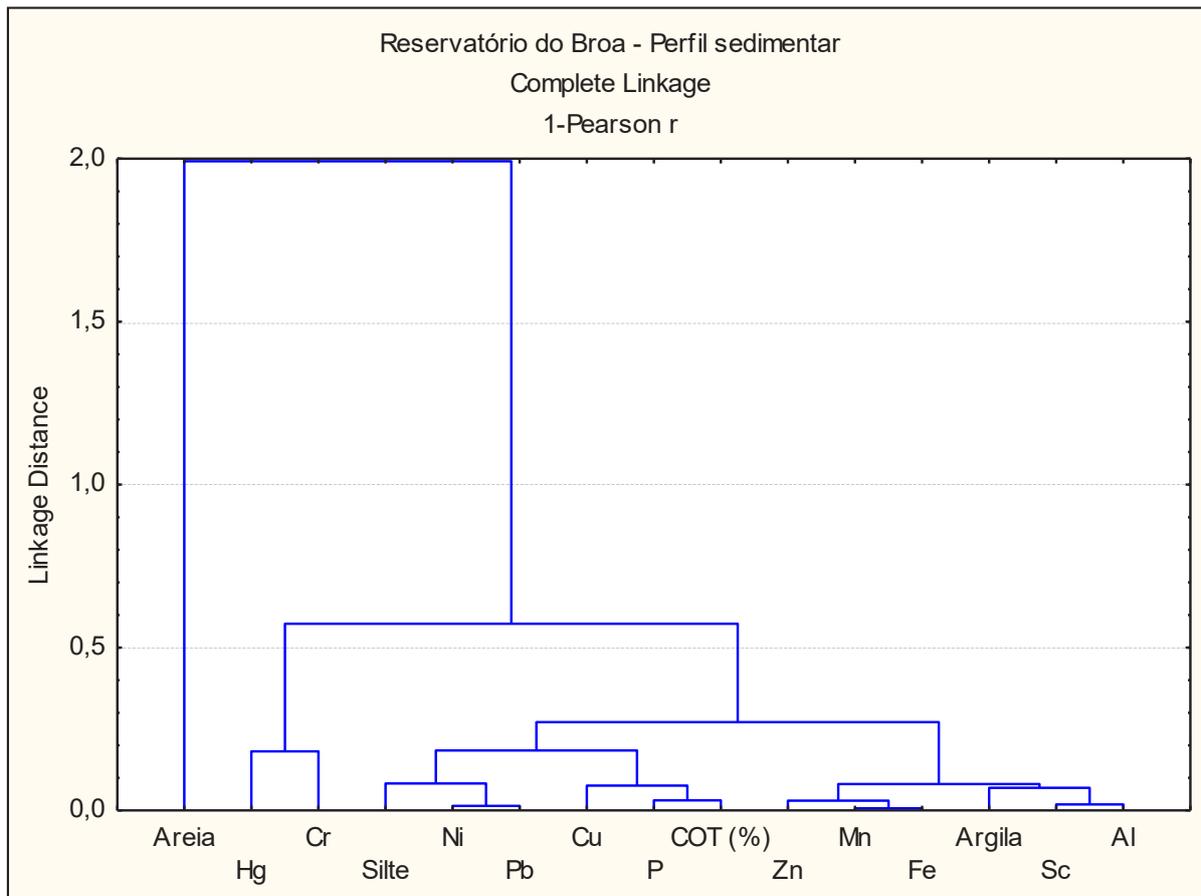
Figura 1 – Distribuição de COT, argila e elementos ao longo do perfil sedimentar do reservatório do Broa.



Esta represa foi construída em 1936 e considerando uma transição de fases em profundidade de 20 centímetros, pode-se estimar uma taxa de sedimentação de $0,24 \text{ cm a}^{-1}$. Tais resultados foram muito similares aos obtidos no perfil sedimentar coletado em 2017, iniciando que a taxa de sedimentação deste reservatório é pequena e que não há indícios de incremento de origem antrópica nos sedimentos, excetuando o fósforo.

O Fator de Enriquecimento (EF), calculado utilizando os resultados obtidos na profundidade de 17,5 cm como valores de referência locais – ou seja, logo após a formação do lago artificial, indicaram para todos os elementos valores inferiores a 2,0. Entretanto, as camadas mais recentes de sedimentos (2,5 e 5,0 centímetros) apresentaram uma tendência de estabilização das concentrações para os elementos analisados, com exceção do fósforo, do COT e do cobre, que apresentaram um discreto incremento nestas frações. E o dendrograma da Figura 2 apresenta estes elementos agrupados – justamente por indicarem uma tendência de incremento de concentração um pouco mais pronunciada que os demais – enquanto que os outros elementos apareceram mais agrupados, com exceção do Ni e Pb, que apresentaram concentrações mais estáveis após a formação da represa, e o Hg e o Cr, que apresentaram concentrações um pouco mais elevadas na base do perfil.

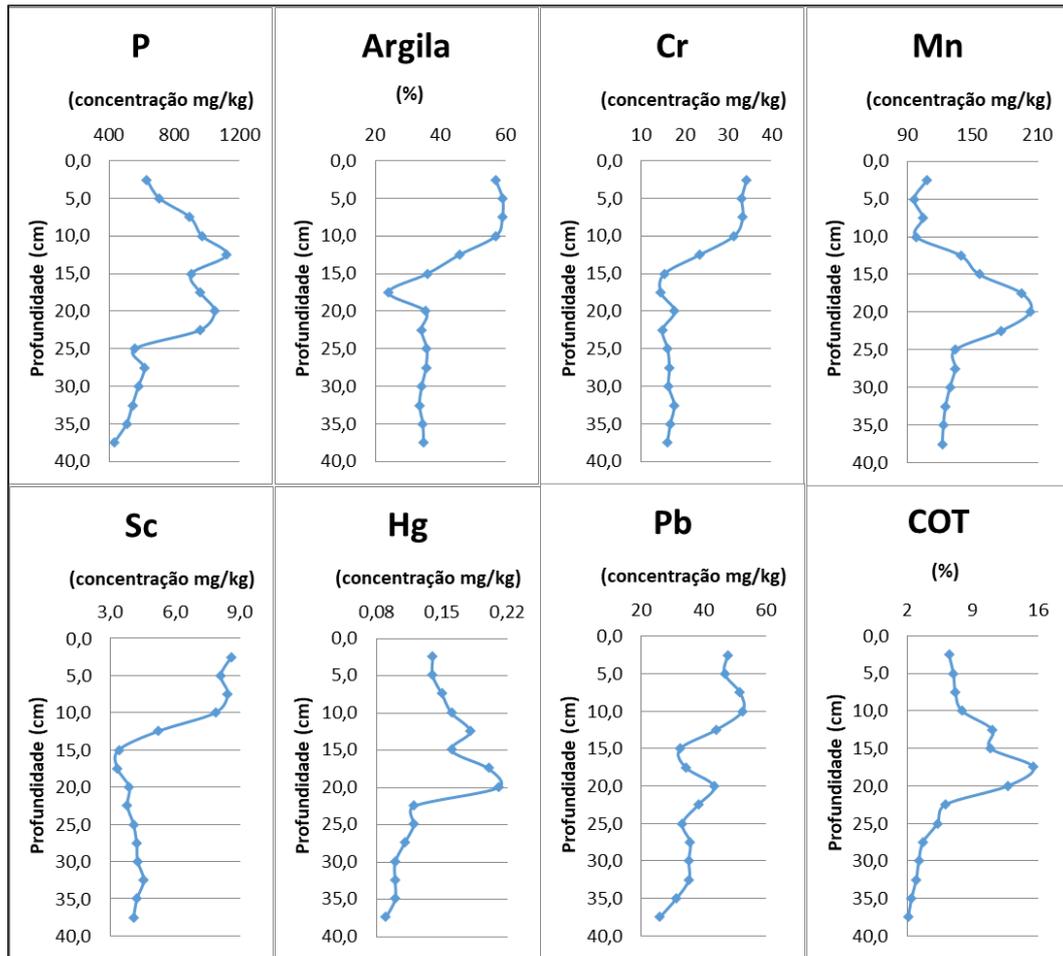
Figura 2 – dendograma reservatório do Broa.



REPRESA DE PONTE NOVA

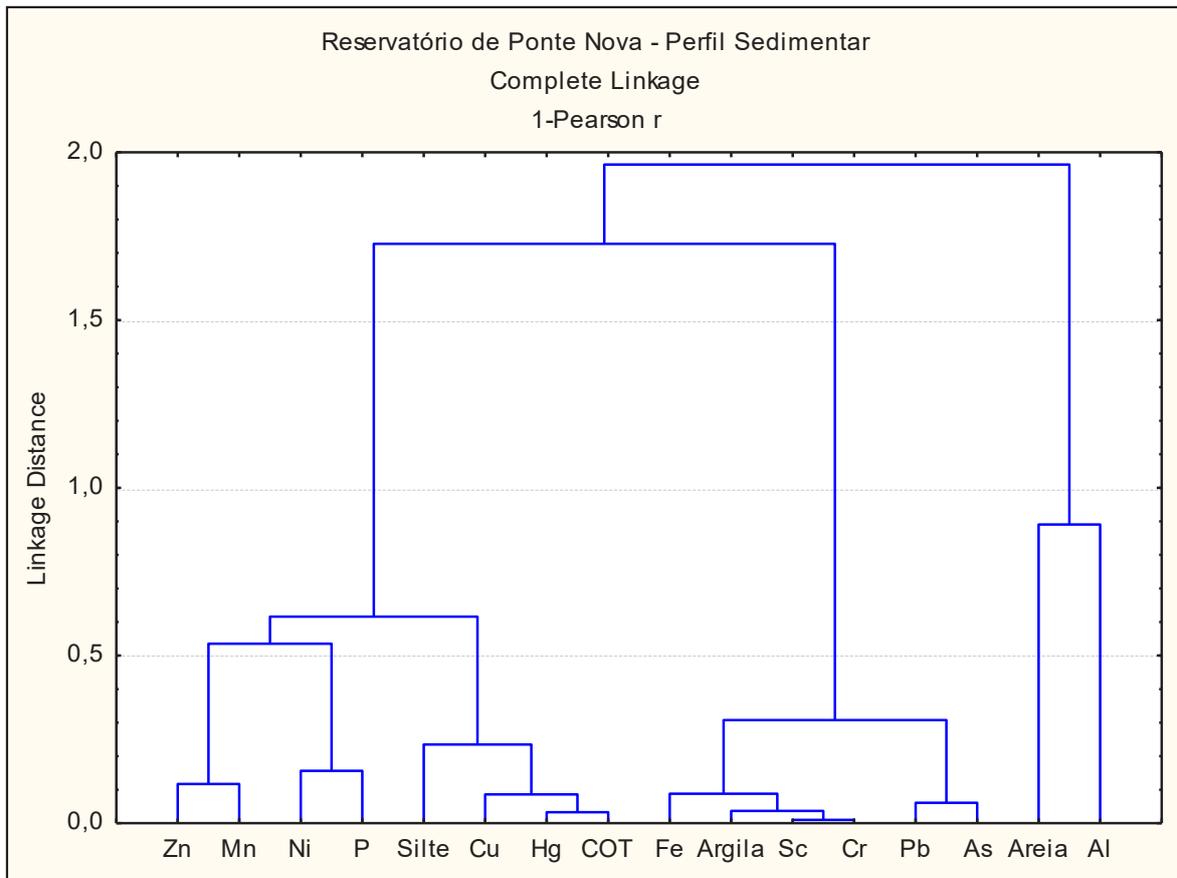
No reservatório de Ponte Nova, construído em 1971, foi coletado um perfil de sedimento com profundidade total de 37 centímetros. Tal segmento apresentou transição sedimentar entre 15 e 20 centímetros, com significativas alterações nas concentrações de vários elementos, argila e COT. A Figura 3 apresenta a distribuição ao longo do perfil de alguns elementos, argila e COT em Ponte Nova

Figura 3 – Argila, COT e alguns elementos no perfil coletado em Ponte Nova.



O Fator de enriquecimento não indicou, dentre os elementos analisados, nenhum de origem antrópica, visto todos os resultados terem indicado resultados inferiores a 2,0, usando como concentrações de referência os resultados obtidos na profundidade de 17,5 centímetros. As concentrações de COT e fósforo nos sedimentos recentes são inferiores ao período da formação e estabilização do reservatório.

O dendograma de Figura 4, obtido com os resultados do perfil, apresentou os elementos agrupados em função da dinâmica de suas concentrações. São visto dois grandes grupos, um no qual as concentrações foram maior na fase de formação e estabilização dos sedimentos do reservatório, como, por exemplo, COT, P, Hg e Mn, dentre outros, e outro grupo no qual as concentrações sofrem um incremento litológico após a formação da represa de Ponte Nova, como, por exemplo, Sc, Pb, Cr e Fe, dentre outros.

Figura 4 – Dendrograma dos elementos do perfil coletado na represa de Ponte Nova

RESERVATÓRIO DO TAIACUPEBA

No reservatório do Taiacupeba o perfil sedimentar foi coletado no braço do Taiacupeba Mirim (PEBA00200), próximo ao local que recebe as águas da transposição do reservatório do Rio Grande e atingiu 45 cm de profundidade.

Este perfil não apresentou transição granulométrica muito clara, porém apresentou vários elementos em concentrações elevadas. O fator de enriquecimento, calculado com as concentrações a 27,5 centímetros de profundidade como valores de referência, apresentou resultados de FE maior que 2,0 para os elementos As, Cd, Cu, P, Ni, Zn, Fe e Hg, indicando que estes elementos apresentaram origem que pode ser considerada antrópica. O incremento destas concentrações, pode ser observado na Figura 5. Enquanto que os elementos considerados mais litológicos, como o Sc e o Al, apresentaram incremento de concentração da ordem de 100% (de 3-4 mg kg⁻¹ para 8-9 mg kg⁻¹ para o Sc) todos os demais elementos apresentaram incrementos superiores a 200% de suas concentrações pretéritas nos sedimentos deste local. O próprio incremento de Sc – e também de argila, conforme a Figura 6 – neste ponto do reservatório podem estar associado a processos erosivos de maior intensidade, visto não apresentarem uma tendência mais nítida de estabilização de concentrações.

Figura 5 – Distribuição de alguns elementos ao longo do perfil sedimenta do reservatório do Taiçupeba (PEBA00200).

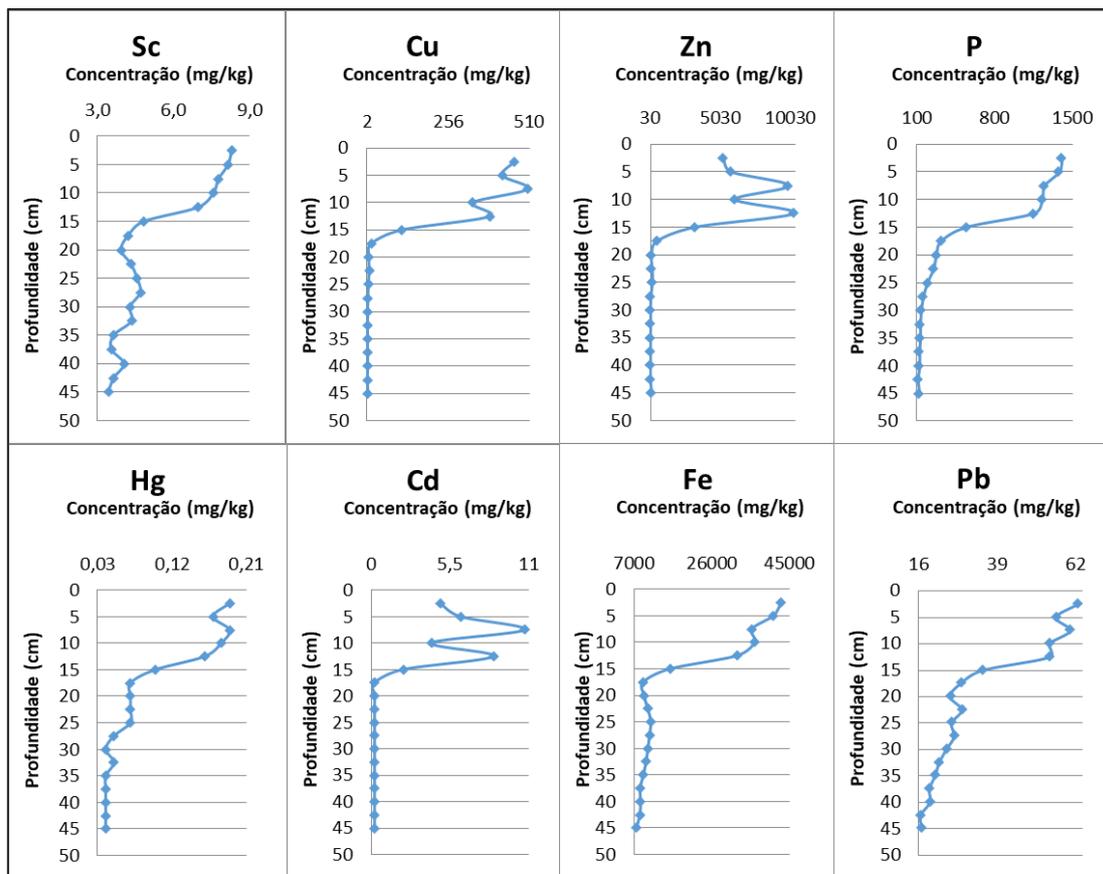
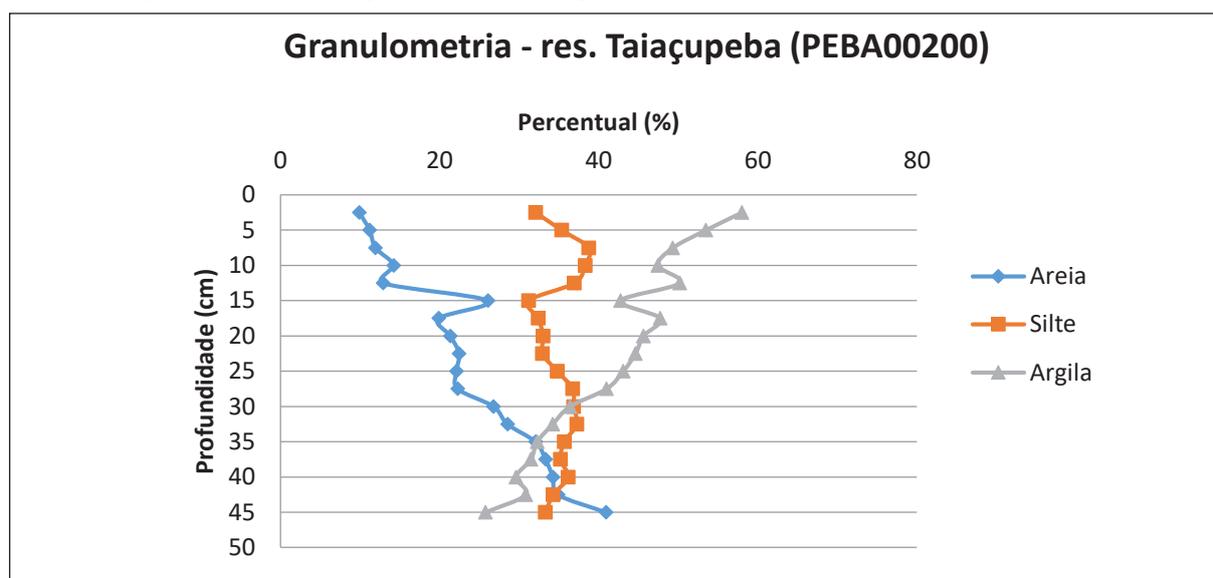


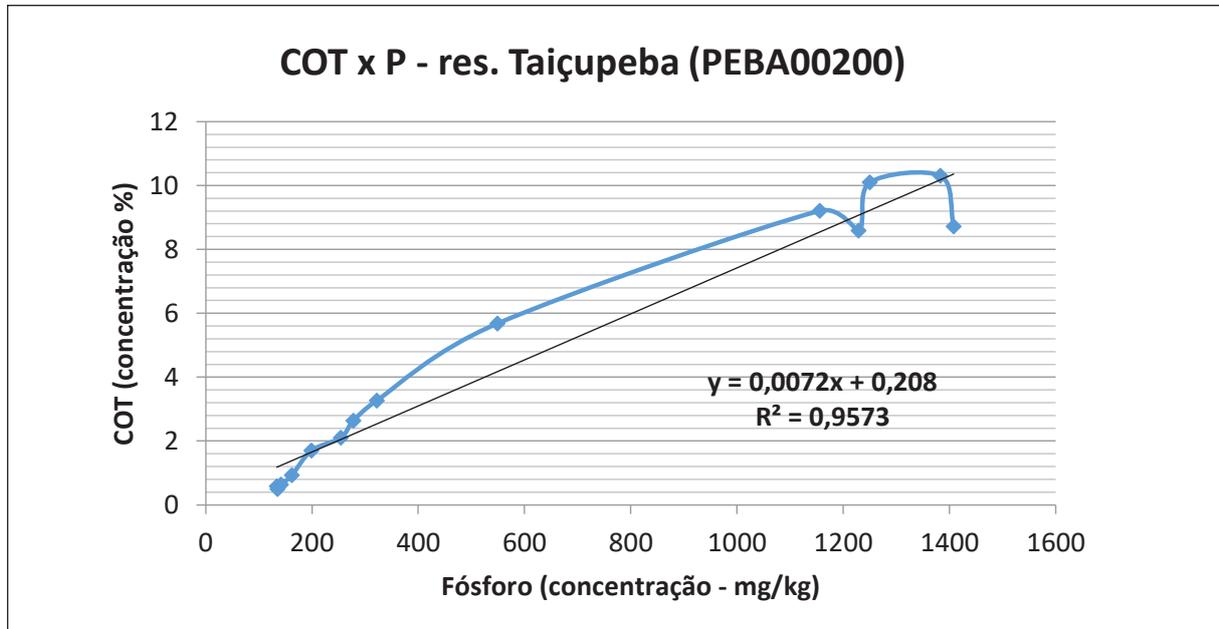
Figura 6 – distribuição granulométrica ao longo do perfil do reservatório do Taiçupeba (PEBA00200).



Dentre os elementos de origem antrópica, as concentrações mais preocupantes são as de Zn, que atingiu valores superiores a $10 \text{ mil mg kg}^{-1}$, Cádmiio, com concentrações maiores que 10 mg kg^{-1} e Cobre, com resultados superiores a 500 mg kg^{-1} nos sedimentos mais recentes.

Os sedimentos recentes também indicaram concentrações elevadas de COT (maior que 10%) e fósforo – este com incremento maior que uma ordem de grandeza, se comparadas as concentrações da base do perfil – ao redor dos 120 mg kg⁻¹ – para os atuais 1400 mg kg⁻¹. A Figura 7 inclusive apresenta a significativa correlação entre estes dois parâmetros, superior a 0,97 (com $p > 0,05$).

Figura 7 – correlação entre COT e P – res. Taiçupeba (PEBA 00200)

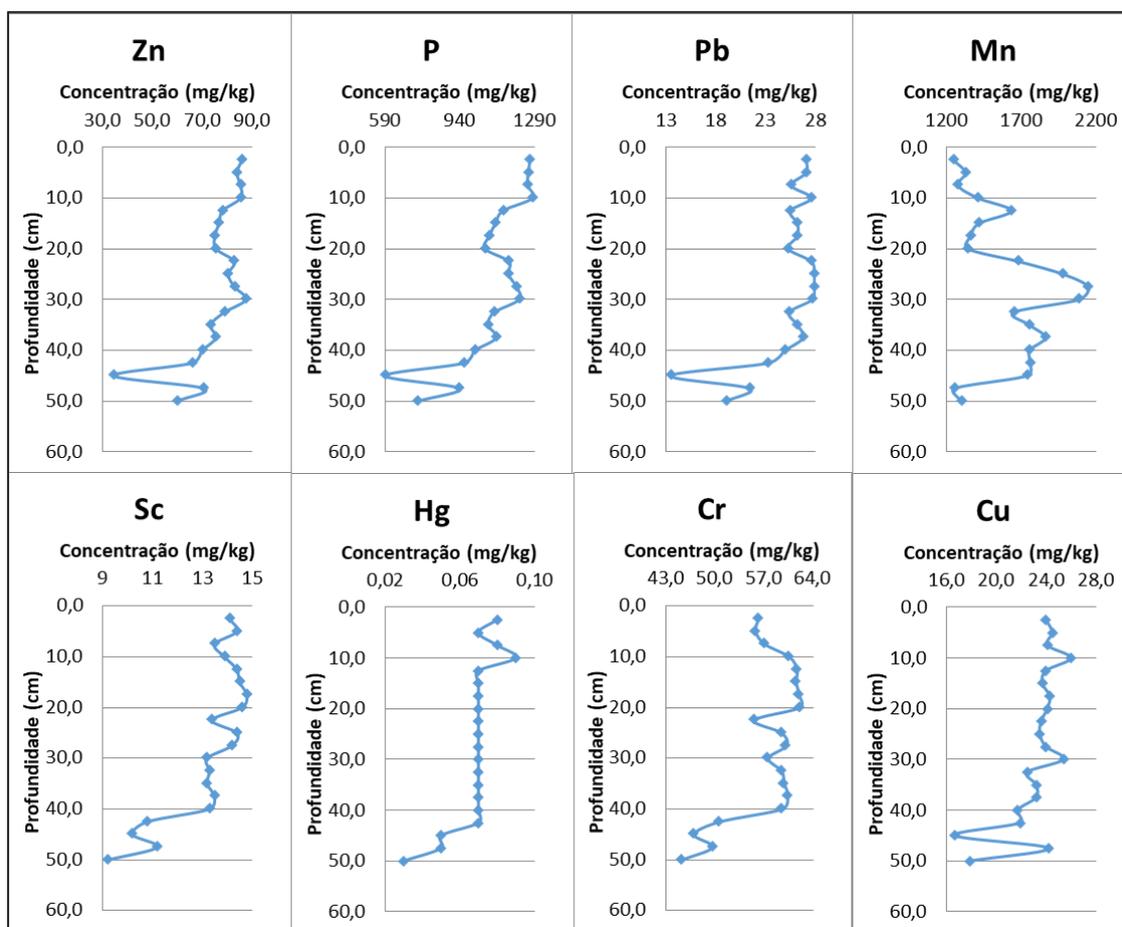


RESERVATÓRIO DE EUCLIDES DA CUNHA (RIO PARDO)

O perfil coletado no reservatório de Euclides da Cunha, cuja construção foi finalizada em 1961, atingiu a profundidade de 50 centímetros, com aparente transição sedimentar a 45 cm de profundidade, conforme concentrações dos elementos analisados e a granulometria do sedimento. Desta forma, pode-se estimar a taxa de sedimentação deste reservatório em 0,8 centímetros por ano.

Após a estabilização dos sedimentos pós construção do logo, as concentrações dos elementos analisados mantiveram-se estáveis. Apenas o Mn apresentou um declínio de suas concentrações ao longo do tempo. O Fator de Enriquecimento, calculado com a fração a 40 cm de profundidade, não apresentou resultados que possam ser considerados como de origem antrópica. Destaca-se as concentrações elevadas de Cr, com resultados próximo de 60 mg kg⁻¹ e de P, sempre próximo aos 1000 mg kg⁻¹ desde a base do perfil, após a formação da represa. Entretanto, em relação ao P, este apresentou um discreto aumento de suas concentrações nos 10 cm mais recentes do sedimento, atingindo valores de até 1200 mg kg⁻¹.

Figura 8 – Distribuição dos elementos ao longo do perfil do reservatório de Euclides da Cunha.

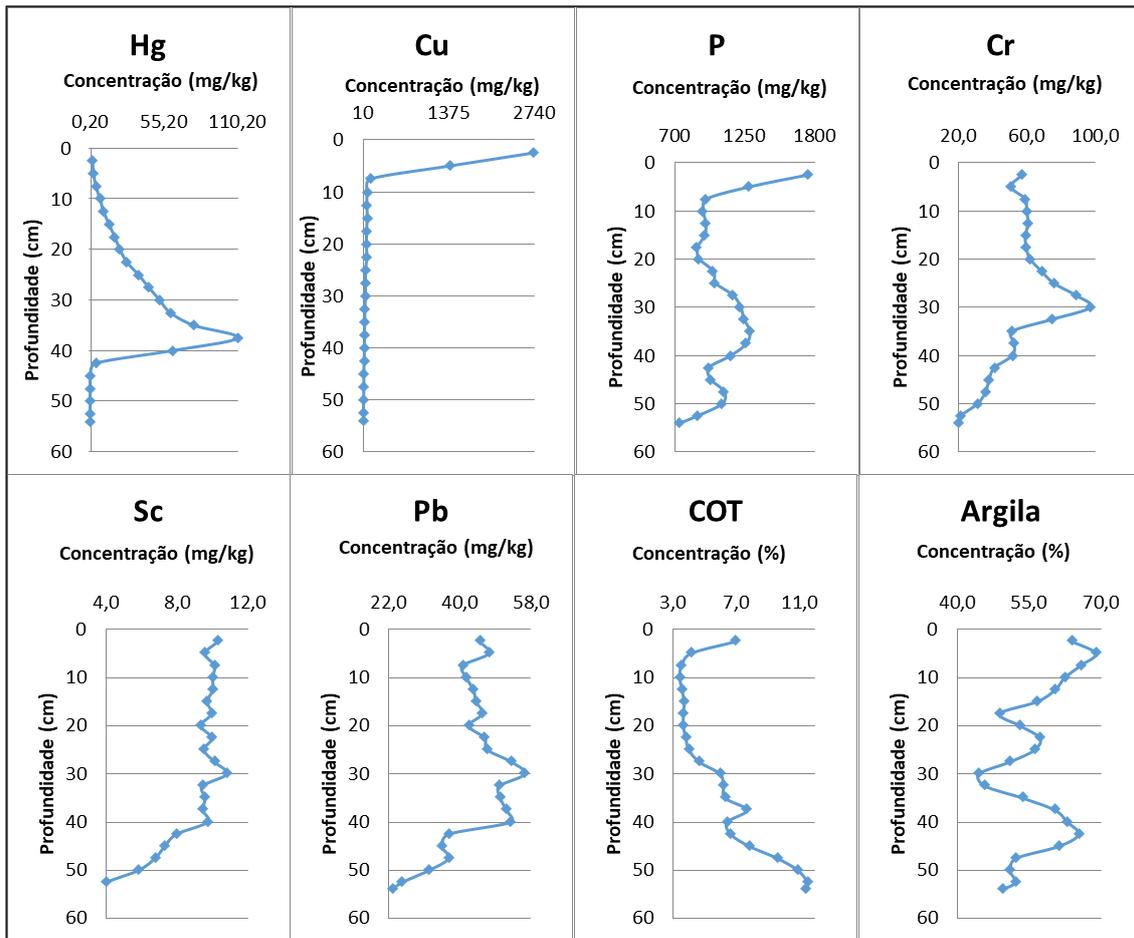


RESERVATÓRIO DO RIO GRANDE

O perfil sedimentar coletado no res. Rio grande (RGDE02400 – próximo à linha de transmissão de energia elétrica) atingiu 55 centímetros e apresentou condrates de fase sedimentar entre as profundidades de 45 a 50 centímetros. Como o reservatório foi construído na década de 1920 e finalizado em 1925 – como um único reservatório (Billings e Rio Grande), temos aqui neste local uma taxa de sedimentação de aproximadamente 0,5 cm por ano.

A Figura 9 apresenta as concentrações de alguns elementos ao longo do perfil e também de COT e argila. Foi possível verificar a presença de vários elementos em concentrações antrópicas neste perfil. O Fator de enriquecimento – calculado com as concentrações obtidas a 45 cm de profundidade – apresentou resultados superior a 2,0 para os elementos Hg, Cu e Mn, e também com o fósforo muito próximo a 2,0.

Figura 9 – Distribuição dos elementos ao longo do perfil do reservatório de Euclides da Cunha

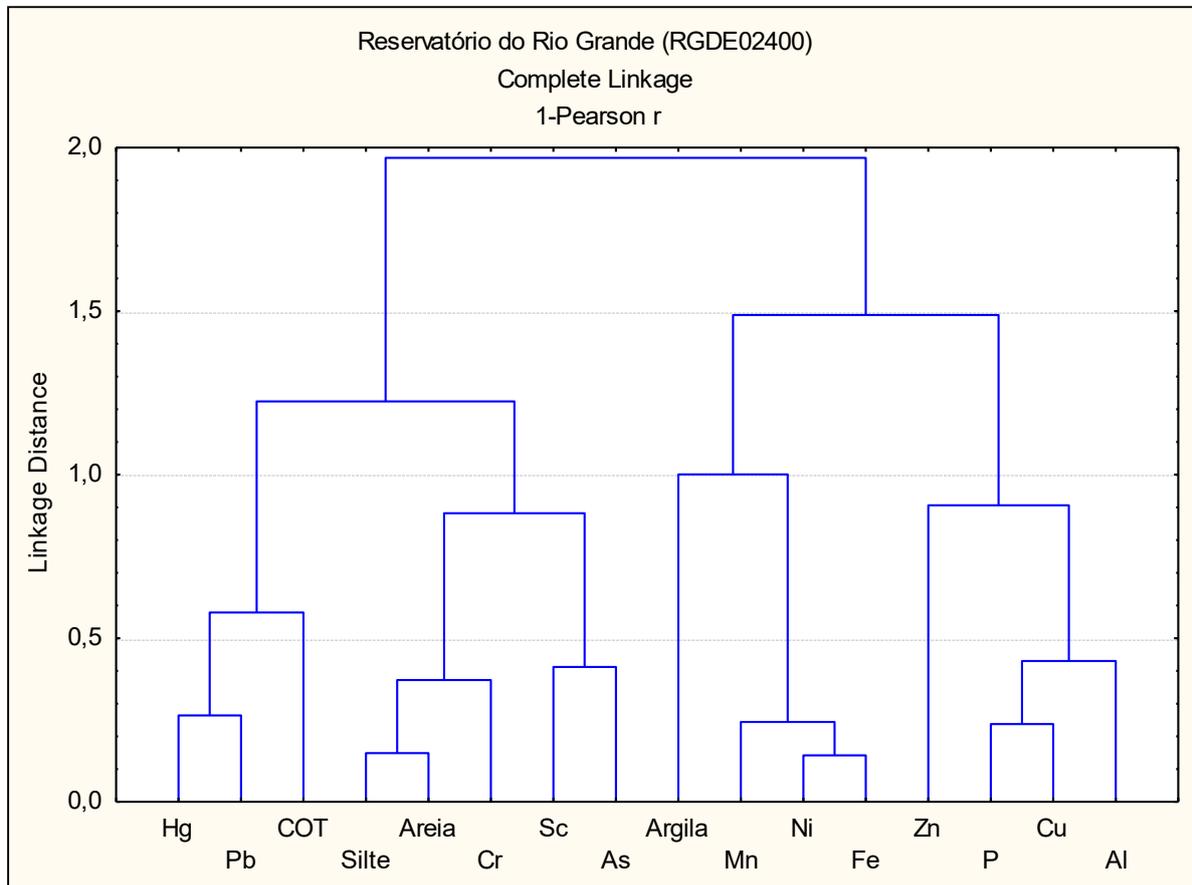


Ao observar a Figura 9, pode-se verificar que o fósforo, assim como o cobre, apresentam um incremento de concentração nas camadas mais recentes de sedimento (superfície a 5,0 centímetros), assim como o COT. O crômio apresentou no passado, na profundidade ao redor de 30 centímetros, uma concentração que pode ter origem antrópica, próxima a 100 mg kg^{-1} , e o Hg também apresentou concentração superior a 100 mg kg^{-1} na profundidade de 37,5 cm, indicativo de elevado grau de contaminação dos sedimentos. As concentrações destes elementos nos sedimentos superficiais apresentaram valores de característica mais litológica para o Cr, porém o resultado superior a $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ obtido para o Hg ainda deve ser considerado como antrópico.

A Figura 10 apresenta o dendograma obtido com as concentrações dos elementos neste local. Os elementos foram separados em cinco grupos, com Hg, COT e Cr, onde estes elementos mais o COT apresentaram no perfil concentrações mais elevadas em profundidade do que na superfície do sedimento. O Crômio, apesar de também ter apresentado uma concentração mais elevada na metade do perfil, ficou separado de COT, Hg e Pb, talvez por após esta concentração mais elevada, ele tenha apresentado concentrações mais estáveis do que os citados elementos. Escândio e As apresentaram concentrações estáveis ao longo do perfil após a formação do reservatório. Ferro, Mn e Ni apresentaram concentrações ao longo do perfil após a formação do lago com certa amplitude de resultados,

mas com uma pequena tendência de incremento neste tempo. Cobre, P e Al são os elementos que apresentaram concentrações mais estáveis ao longo do tempo e incremento nas frações mais superficiais do perfil.

Figura 10 – Dendrograma dos elementos obtido para o res. Rio Grande.



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.; Fávoro, 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., Kwapuliski, 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.
- 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.