

# Apêndice Q - Perfis Sedimentares Coletados em 2022

## PERFIS SEDIMENTARES

Os perfis sedimentares são uma ferramenta de gestão ambiental 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, e pode-se chegar 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.

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 por meio 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 à 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 significativo
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.

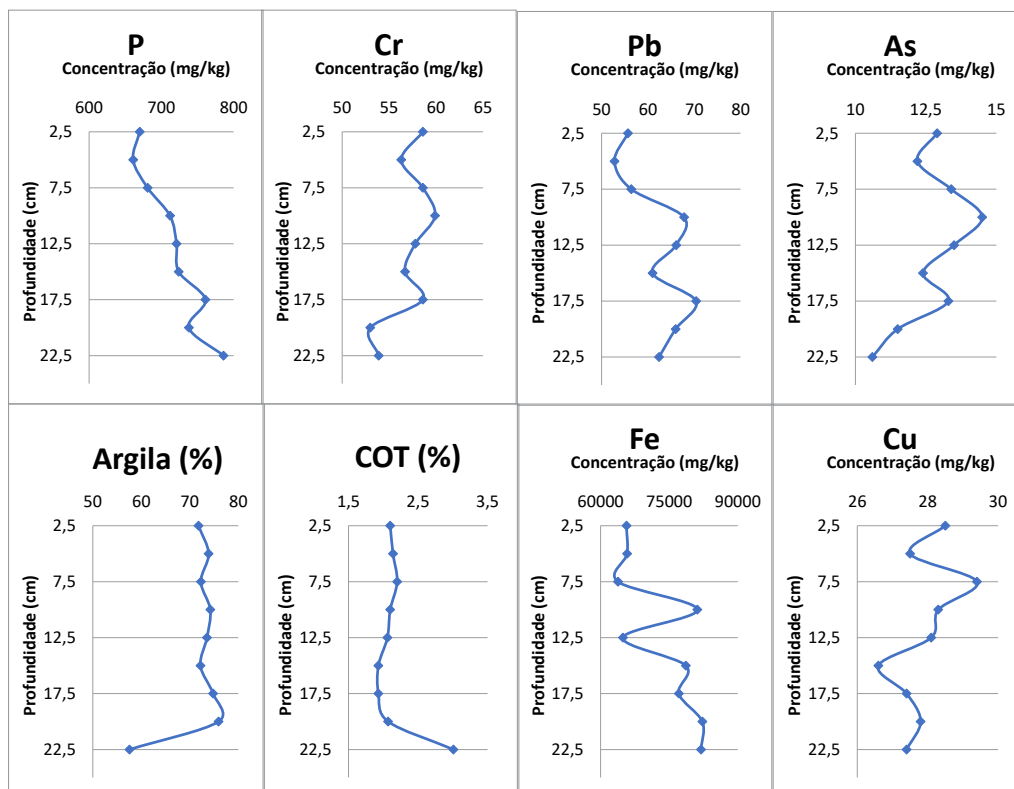
Para avaliação dos resultados dos perfis, além do fator de enriquecimento, a CETESB também utiliza as correlações que podem ser estabelecidas entre os elementos e os grupamentos (análise de cluster) que estes possam eventualmente formar ao longo do perfil sedimentar.

Em 2022 foram coletados três perfis sedimentares; um no braço do rio Marinheirinho, no reservatório de Água Vermelha, o segundo no reservatório de Cachoeira do França, e o terceiro no reservatório de Itupararanga.

## Reservatório de Itupararanga.

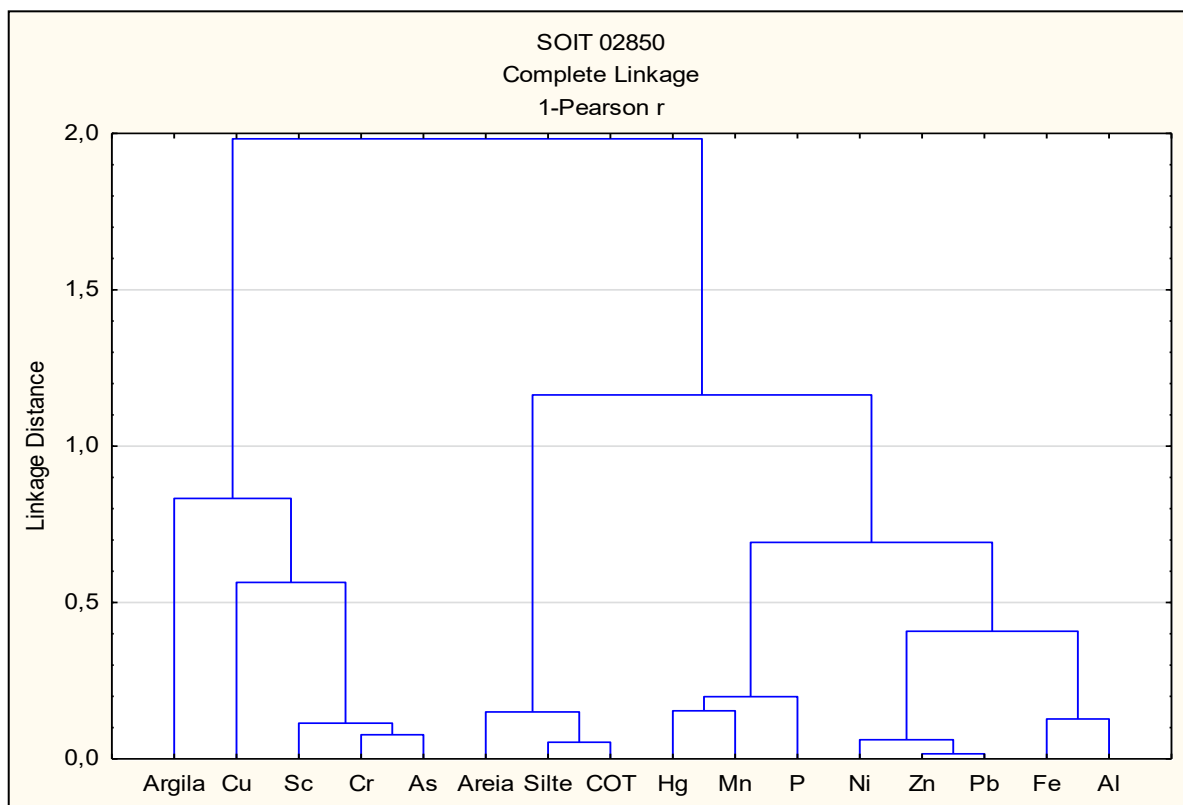
O perfil coletado no reservatório de Itupararanga (SOIT 02850) atingiu profundidade de 22 cm, sem aparentar de forma clara uma transição de ambientes. Por mais que os dois últimos cortes tenham demonstrado um incremento nos percentuais de argila e decréscimo dos percentuais de COT (Carbono Orgânico Total), os elementos químicos não indicaram alterações nestas camadas que corroborem uma alteração de dinâmica sedimentar comum à transformação de ambientes (rio – reservatório). O perfil coletado neste reservatório em 2015 foi mais profundo (atingiu 60 cm) e também não apresentou evidências de alteração de dinâmica sedimentar de forma clara. No perfil atual, as concentrações de Fe e Al foram discretamente decrescentes ao longo do perfil, com menores resultados em superfície, conforme pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1** – Concentrações de argila, COT e alguns elementos ao longo do perfil sedimentar coletado no reservatório de Itupararanga (SOIT 02850).



O fósforo também apresentou diminuição mais significativa de concentrações ao longo do perfil, com os menores resultados em superfície. Níquel, Zn e Pb apresentaram dinâmicas similares à do Fe e Al, porém com menor diferença entre topo e base do perfil. Crômio, por mais que esteja em concentrações acima de TEL, oscilou pouco, assim como Cu, Sc e As. Tais elementos ficaram juntos no dendrograma da figura 2 provavelmente em função desta dinâmica. O Fator de Enriquecimento (EF), considerando a profundidade de 20 cm como background, não indicou nenhum elemento com resultado de EF maior que 1,1.

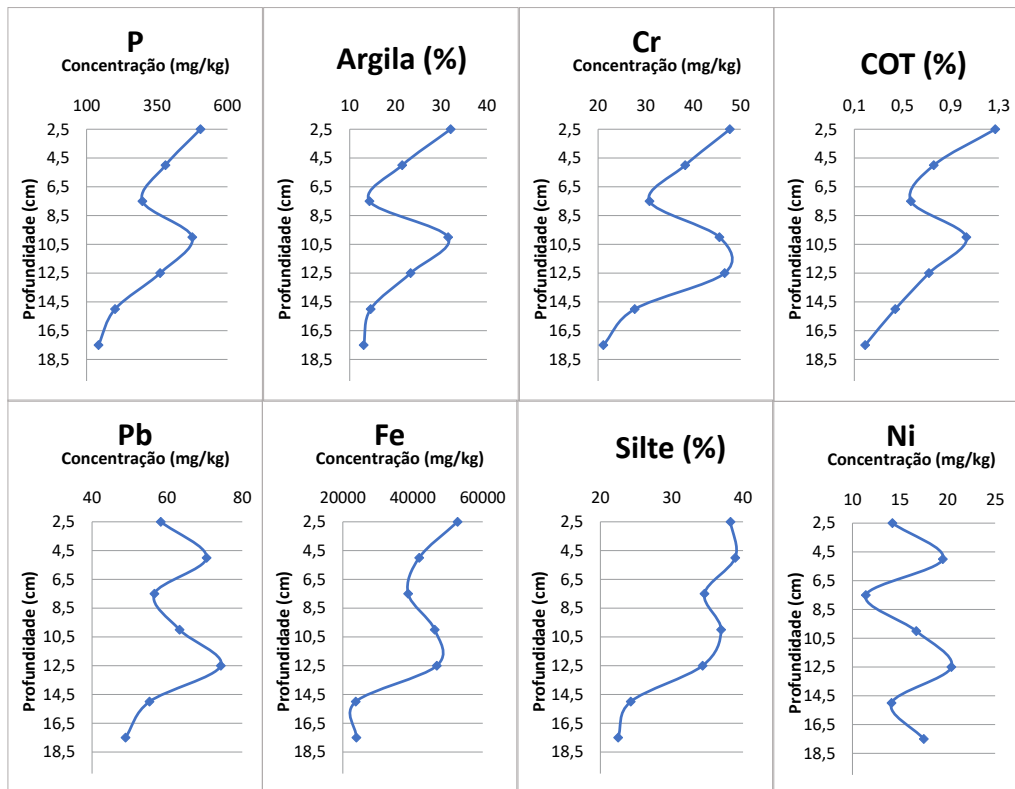
**Figura 2** – Dendrograma obtido para analitos do perfil coletado no reservatório de Itupararanga (SOIT 02850).



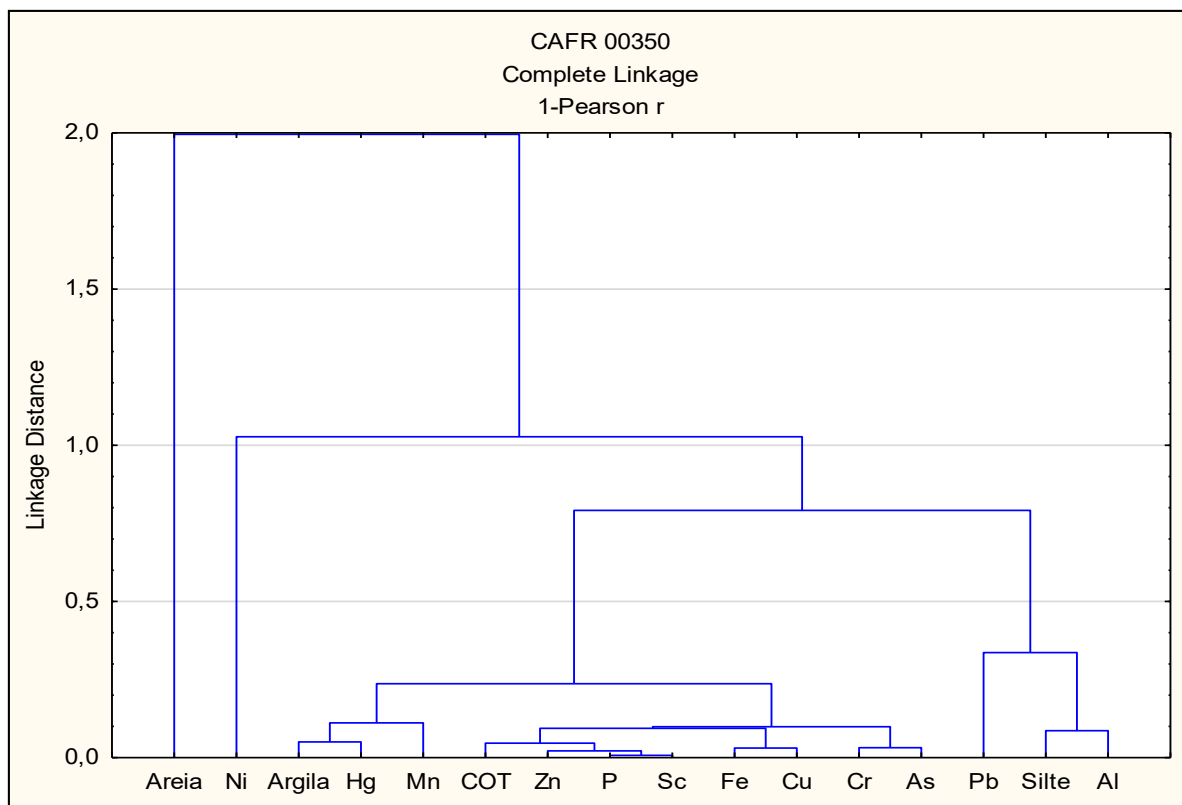
## Reservatório de Cachoeira do França

O perfil coletado no reservatório Cachoeira do França (CAFR 00350) não apresentou evidências de transição de ambientes. Com uma característica granulométrica mais arenosa, apresentou concentrações relativamente baixas para a maioria dos elementos, com oscilações destas para todos no curto perfil de 17 cm. Tal oscilação pode ter ocorrido em função de uma granulometria com distribuição inconstante no perfil, conforme podemos observar na Figura 3. Ademais o dendrograma da figura 4 apresentou que os elementos em sua maioria estão associados com argila e COT, com exceção do Pb, mais associado ao Al e o Ni com distribuição mais errática no perfil.

**Figura 3** – Concentrações de argila, silte, COT e alguns elementos ao longo do perfil sedimentar coletado no reservatório de Cachoeira do França (CAFR 00350).



Como este perfil aparentemente não atingiu uma transição sedimentar, foram utilizados os valores basais determinados no perfil coletado em 2014, que atingiu a base do reservatório com transição de ambientes bem definida para cálculo do EF. Neste perfil, mais antigo, a profundidade de transição foi estabelecida a 45 cm com os seguintes valores basais (todos em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os seguintes elementos; 59,0 para Cr; 27,0 para Ni; 68,0 para Pb; 28 para Cu e 630 para o fósforo. O Cálculo do EF não indicou elementos em concentrações antrópicas.

**Figura 4** – Dendrograma obtido para analitos do perfil coletado no reservatório de Cachoeira do França (CAFR 00350).

## Braço do Rio Marinheirinho – reservatório Água Vermelha

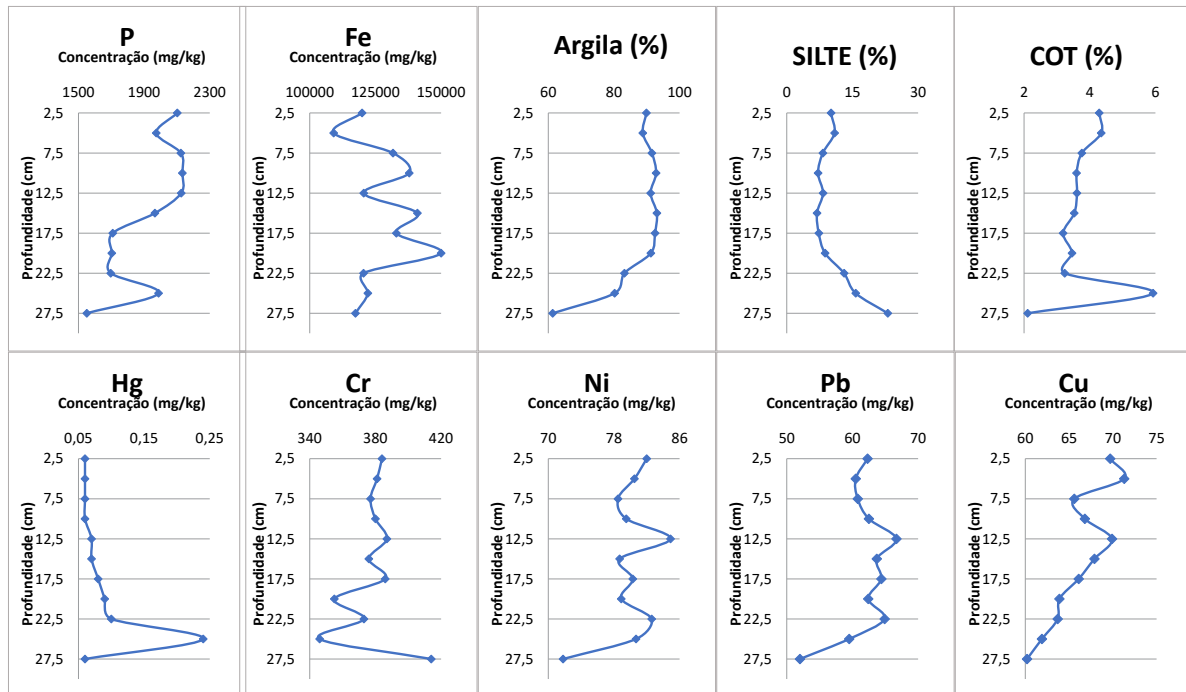
O perfil sedimentar coletado no braço do rio Marinheirinho (BMAR 02500), localizado no Reservatório **Água Vermelha**, atingiu a profundidade de 27,5 cm e apresentou uma provável transição de ambientes (solo/reservatório ou rio/reservatório) entre 22 e 27,5 cm. As alterações nas distribuições de Argila, Silte, Ferro e COT indicam tal possibilidade, conforme pode ser visto na Figura 5. Neste intervalo de profundidade, o perfil apresentou súbito incremento com decréscimo em sequência para COT, incremento de argila com decréscimo dos percentuais de silte, e alterações nas concentrações de vários elementos.

O reservatório de Água Vermelha foi construído entre 1973 e 1978. Admitindo 1978 como o ano de enchimento, podemos estimar uma taxa de sedimentação média no braço do Marinheirinho de 0,5 centímetro ao ano (22 centímetros de sedimentação após a transição ao longo de 44 anos).

Após a consolidação do reservatório de Água Vermelha, os elementos analisados que se mantiveram em concentrações mais estáveis, com fortes associações com o material que iniciou a deposição no local, foram Fe, Al, Pb, Ni, Mn, Cr, Sc e Zn (conforme dendrograma da Figura 6). O mercúrio foi o único elemento que apresentou decréscimo de concentrações após a formação do lago (apresentou 0,25 mg/kg em profundidade, quando da formação do lago, com forte associação com o COT), enquanto que cobre e fósforo apresentam discreto incremento, porém ainda não suficiente para considerar um claro enriquecimento

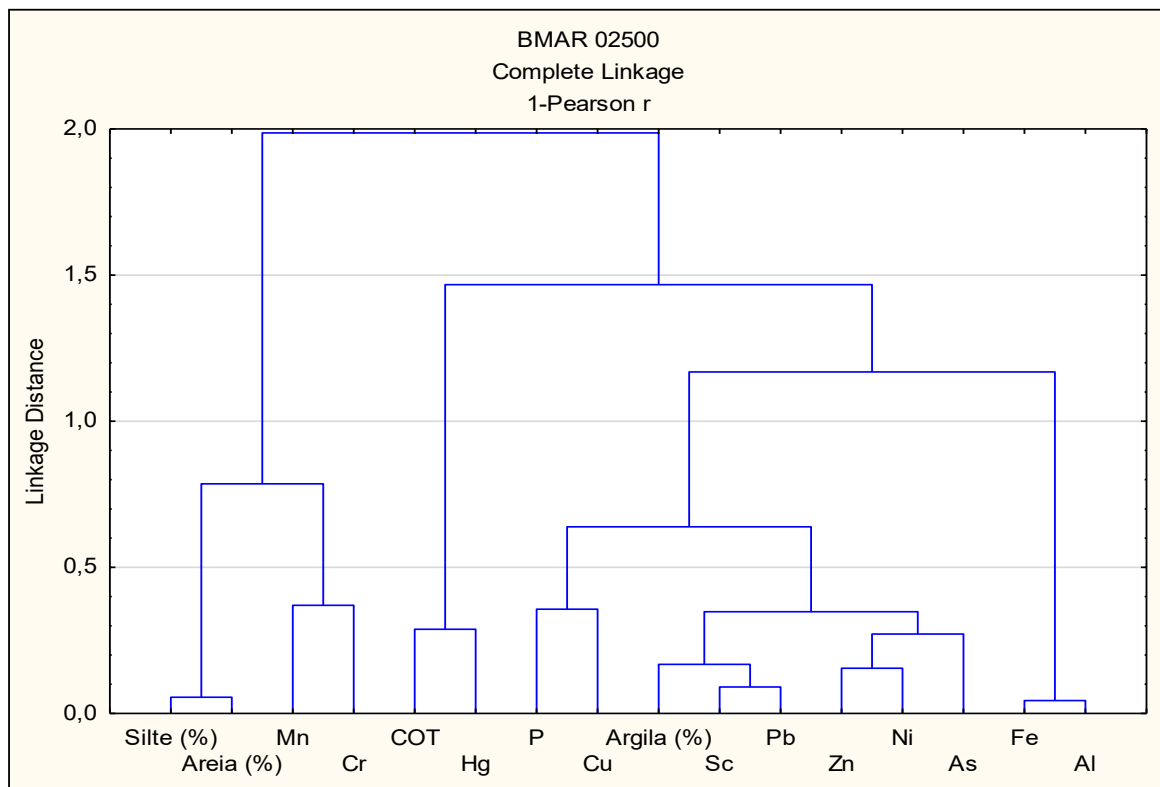
antrópico, com EF para P em 1,25 e Cu em 1,10.

**Figura 5** – Concentrações de argila, silte, COT e alguns elementos ao longo do perfil sedimentar coletado no braço do rio Marinheirinho – res. Água Vermelha (BMAR 02500).



Destaca-se as concentrações elevadas para Cr (entre 350 e 400 mg kg<sup>-1</sup>), mesmo antes da formação do lago do reservatório. A região apresenta formações rochosas derivadas do basalto, rocha com concentrações elevadas, não somente de Cr, mas também de níquel e ferro, além de outros elementos como cobre e chumbo. Destes elementos citados, apenas o cobre apresentou um padrão de distribuição de concentrações com discreto incremento ao longo do perfil. Os demais, ou se mantiveram estáveis, ou apresentaram decréscimo discretos de concentrações ao longo do tempo.

**Figura 6** – Dendrograma obtido para analitos do perfil coletado no braço do rio Marinheirinho – res. Água Vermelha (BMAR 02500).



## 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.

