

APÊNDICE P •

Perfis sedimentares coletados em 2023

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 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 Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Crômio (Cr), Cobre (Cu), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Mercúrio (Hg), Escândio (Sc) e Zinco (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.

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

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 carreado 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 Tabela 1.

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.

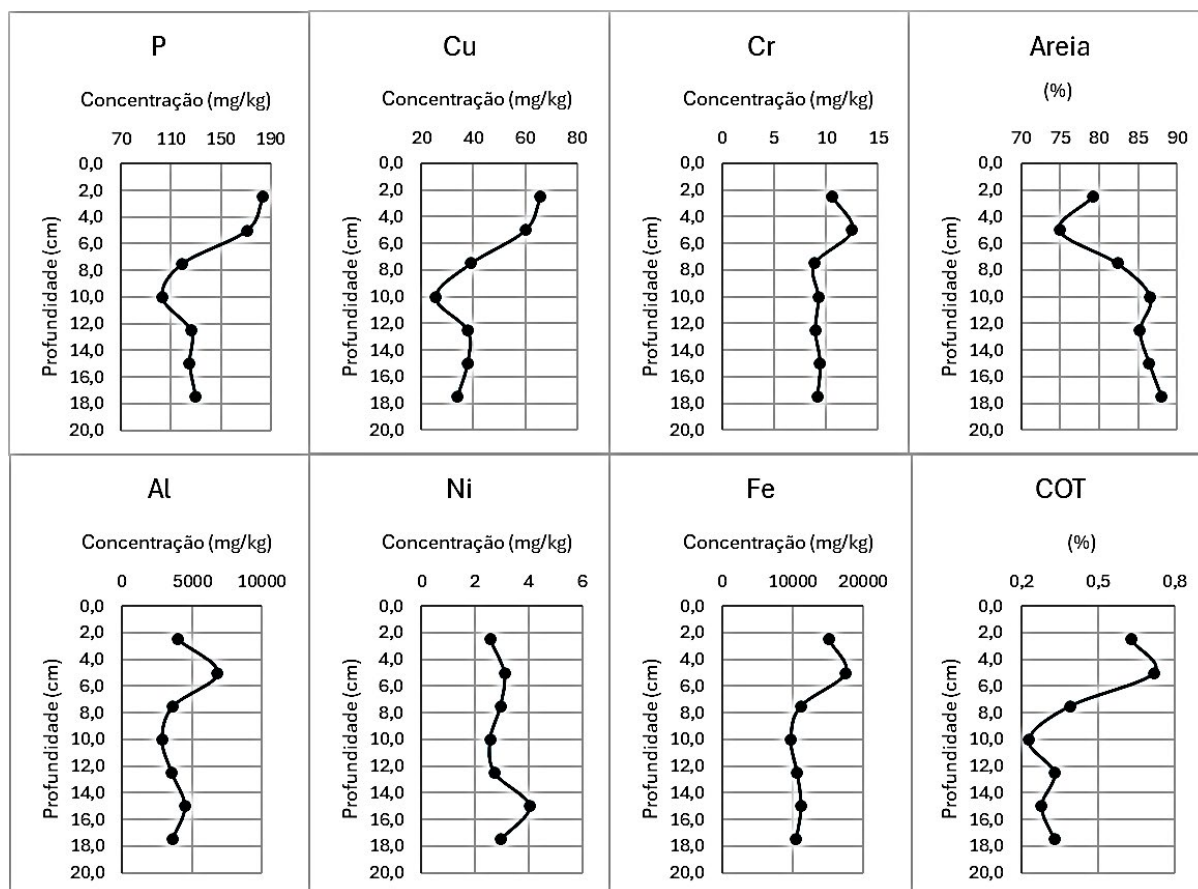
Para avaliação dos resultados dos perfis, além do fator de enriquecimento, a CETESB também utiliza as correlações que podem ser estabelecidas entre os elementos e os grupamentos (análise de cluster) que estes possam eventualmente formar ao longo do perfil sedimentar.

Em 2023 foram coletados dois perfis sedimentares; um no reservatório de Barra Bonita (TIBB 02900) e outro no reservatório Jundiaí (JNDI 00450), na UGRHI 6.

Reservatório Jundiaí – UGRHI-06

O perfil coletado no JNDI 00450 ficou bem curto, e atingiu apenas 17 cm. De caráter bem arenoso (mais de 75% de areia) apresentou concentrações consideradas muito baixas para maioria dos elementos analisados em geral. Ao observar a Figura 1 com a dinâmica dos elementos ao longo do perfil, verifica-se que o Fósforo e Cobre foram os únicos elementos que apresentaram uma tendência mais clara de incremento ao longo do perfil coletado. Em 17 cm de profundidade, Fósforo apresentou concentração de 130 mg/kg e em superfície atingiu 185 mg/kg. Cobre em profundidade apresentou concentrações abaixo dos 40 mg/kg, enquanto que em superfície foi obtido 65 mg/kg. Para amostra com quase 80% de areia, pode ser considerado um resultado elevado, por mais que ainda esteja abaixo de TEL. Tanto o cobre quanto o fósforo apresentaram dinâmica similar no perfil. Concentrações próximas e mais baixas da base do perfil até 10 cm. E incremento de concentração nas deposições sedimentares mais recentes. O Carbono Orgânico Total (COT), apesar de também ocorrer em baixas concentrações, apresentou dinâmica similar ao Fósforo e Cobre. Isto pode ser indicativo de que, por mais que o local de coleta deste perfil não favoreça processos sedimentares, ele ainda assim registrou o acúmulo de nutrientes e provável algicida utilizado nos reservatórios de água sistema do Alto Tietê.

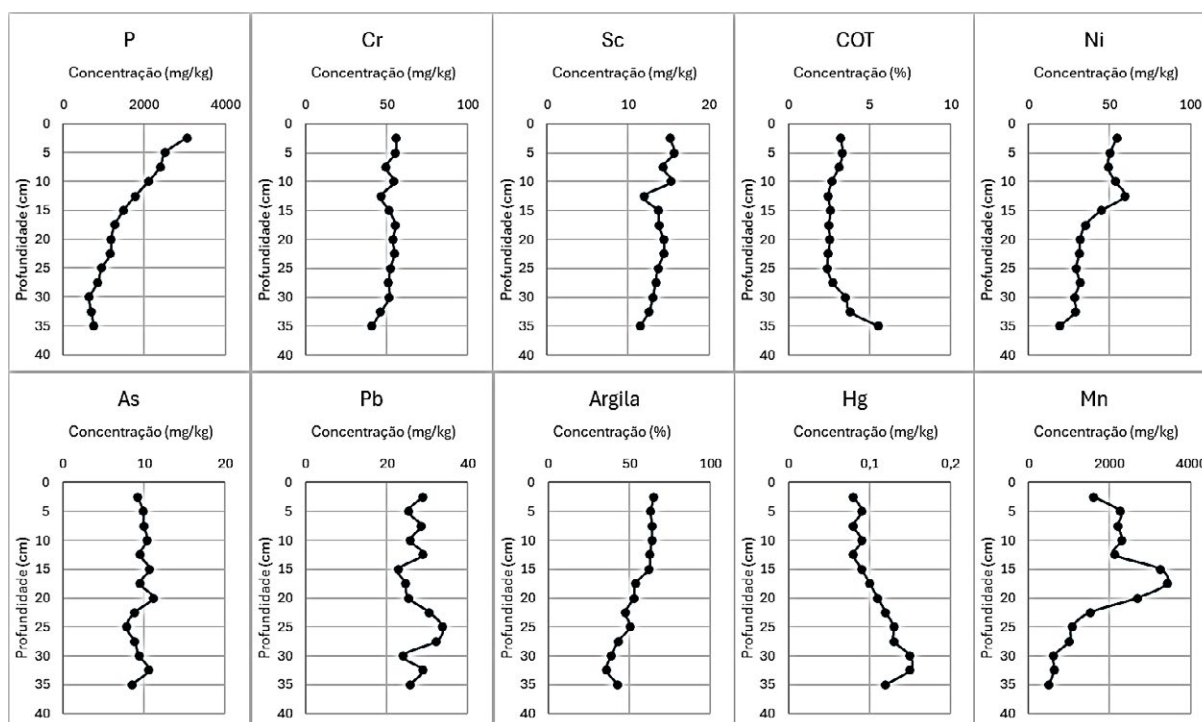
Figura 1 – Concentração de elementos ao longo do perfil coletado no JNDI 00450.



Reservatório de Barra Bonita.

O perfil coletado no Res. Barra Bonita atingiu trinta e cinco centímetros e não evidenciou de forma nítida uma transição de ambientes (rio/reservatório). Os três últimos cortes (27 a 35 cm) apresentaram percentuais de areia ao redor de 20% e depois decaíram de forma suave até próximo de 5% a 15 cm. Elementos de característica mais geogênicas, como Alumínio e Escândio, não apresentaram variações significativas de concentração, principalmente nas camadas de base do perfil. COT apresentou concentração de 5,5% na base do perfil, e depois valores entre 2 a 3%. Não houve, portanto, nenhuma transição mais abrupta que pudesse caracterizar uma alteração da dinâmica sedimentar (rio/reservatório) pelos resultados obtidos neste perfil.

Sobre os elementos analisados, é perceptível na Figura 2 o incremento que este perfil registrou para os elementos Fósforo e Manganês e em menor proporção, o Níquel. Estes três apresentaram Fator de Enriquecimento (FE) acima de 1,50. em relação ao Níquel, observa-se um incremento mais intenso a partir de 15 cm. Da base do perfil até esta profundidade as concentrações estavam ao redor de 30 mg/kg. De 15 cm até a superfície as concentrações foram próximas aos 50 mg/kg. Nestas frações, o FE calculado oscilou entre 1,42 a 2,17.

Figura 2 – Concentração de elementos ao longo do perfil coletado no TIBB 02900.

Em relação ao Fósforo, pode-se observar um incremento constante desde 25 cm de profundidade até o topo do perfil (de aproximadamente 600-700 mg/kg em profundidade para 3000 mg/kg em superfície). O FE parte de 1,5 a 22,5 cm e atinge em superfície 3,7. Já o Manganês apresentou maior enriquecimento no meio do perfil, entre 15 a 25 cm de profundidade. Mas as camadas superficiais (2,5 a 15 cm) apresentaram FE entre 2,14 a 3,58.

Os demais elementos apresentaram concentrações similares entre base e topo do perfil e não evidenciaram nenhum enriquecimento. Foram consideradas como normais e foram próximas a resultados obtidos em outros perfis coletados em áreas com formações geológicas semelhantes.

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.