

Apêndice O

Perfis sedimentares

Os perfis sedimentares são uma excelente 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.

Durante suas 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, 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, Fe, Al, Mn, 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; Fernandes et al., 2011; 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; 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) menciona ainda que para reservatórios artificiais, esta forma é a mais adequada e Audry et al. (2004) indica 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 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 Fe 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.

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.

Fernandes, L., Nayak, G. N., Ilangoan, D., Borole, D.V. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 91 (2011) 388-399.

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