Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Carolina Miyoshi

Reconstrução ambiental de uma região sob influência antrópica: uma avaliação dos últimos 200 anos do Rio Guaíba (RS)

São Paulo
2017

Carolina Miyoshi

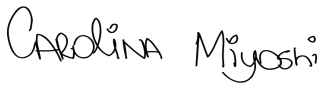
Reconstrução ambiental de uma região sob influência antrópica: uma avaliação dos últimos 200 anos do Rio Guaíba (RS)

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira



Bolsista: Carolina Miyoshi

São Paulo
2017

Nome: MIYOSHI, Carolina

Título: Reconstrução ambiental de uma região sob influência antrópica: uma avaliação dos últimos 200 anos do Rio Guaíba (RS)

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Julgada em: 08 de março de 2017

Banca Examinadora

Prof (a). Dr(a).:_____

Instituição: _____

Conceito: _____

Prof (a). Dr(a).:_____

Instituição: _____

Conceito: _____

Prof (a). Dr(a).:_____

Instituição: _____

Conceito: _____

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, que me proporcionou momentos inesquecíveis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, pelo apoio e confiança em todos esses anos de LAQIMAR. Não poderia ter escolhido pessoa melhor para construir minha vida acadêmica. A ele devo todo meu respeito e admiração como pesquisador, orientador e, sobretudo, como pessoa.

À minha família, que esteve ao meu lado nos melhores e piores momentos. Por ter me ensinado o que é amor incondicional e como batalhar para ser a melhor pessoa possível.

Aos meus queridos avôs, que sempre acreditaram e incentivaram meus sonhos.

Aos meus amigos do LAQIMAR pelos conhecimentos trocados no dia-a-dia e pelos cafés mais que essenciais. E aos queridos do IO por estarem comigo nesta longa jornada.

À Buracovanna, por me compreender nos dias difíceis e por dividir alegrias.

Ao Dante (Pingo) pela ajuda na fabricação dos gráficos, pelos anos juntos e amizade única.

À minha família de Vigo. Não importa quanto tempo passe, vocês sempre estarão no meu coração. À Clara, Combinada d'amour, pelo companheirismo e amizade inigualáveis.

Ao Henrique pelas incansáveis revisões e por tornar esses últimos meses mais leves.

Aos amigos e professores, principalmente ao Ilson e à June pelo carinho sempre presente. Obrigada pela dedicação e conhecimento transmitido nesses últimos anos.

Aos funcionários do IO pelas conversas de corredor, risadas e suporte técnico fornecido.

À FAPESP, pelo apoio financeiro e por ter acreditado no meu trabalho.

Ao Instituto Oceanográfico pela infraestrutura cedida e por ser a melhor faculdade que poderia ter escolhido.

A todas as pessoas que caminharam comigo por essa trajetória, dividindo dias de alegria, tristeza, muitas risadas e trabalho nesse tempo. Vocês serão sempre lembrados com muito carinho e amor.

Sumário

RESUMO I

ABSTRACT II

LISTA DE FIGURAS III

LISTA DE TABELAS V

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS VII

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. ÁREA DE ESTUDO 5

2. OBJETIVO 13

2.1. OBJETIVO GERAL 13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13

3. METODOLOGIA 14

3.1. AMOSTRAGEM 14
3.2. ANÁLISES QUÍMICAS 15
3.2.1. GEOCRONOLOGIA RECENTE COM OS RADIONUCLÍDEOS ^{210}PB,^{226}RA E ^{137}CS 15
3.2.2. DIGESTÃO PARCIAL DO SEDIMENTO PARA A ANÁLISE DOS ELEMENTOS TRAÇO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES) 17
3.2.3. CONTROLE DE QUALIDADE 18
3.2.4. MATERIAL DE REFERÊNCIA 18
3.2.5. LIMITE DE DETECÇÃO 19
3.3. GRANULOMETRIA DE FINOS 20
3.4. ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO 21
3.4.1. FATOR DE CONCENTRAÇÃO 21
3.4.2. FATOR DE ENRIQUECIMENTO 21
3.4.3. POLLUTION LOAD INDEX 22
3.4.4. SEDIMENT POLLUTION INDEX 23

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO PRÉVIA 24

4.1. GEOCRONOLOGIA RECENTE COM OS RADIONUCLÍDEOS ^{210}PB, ^{226}RA E ^{137}CS 24
4.2. GRANULOMETRIA DE FINOS 40
4.3. RELAÇÃO DOS ELEMENTOS ANALISADOS COM A PORCENTAGEM DE FINOS 42
4.4. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO E ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO 44
4.4.1. TESTEMUNHO G1 45
4.4.2. TESTEMUNHO G2 53
4.4.3. TESTEMUNHO G3 61

5. DISCUSSÃO 69

5.1. TESTEMUNHO G1 69
5.2. TESTEMUNHO G2 72
5.3. TESTEMUNHO G3 76

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....83

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86

Resumo

O Antropoceno é marcado pelo aumento da demanda populacional e pelo desenvolvimento industrial. Essas alterações antrópicas têm tido como consequência mudanças ambientais e climáticas, principalmente nos últimos 200 anos. O Rio Guaíba, localizado no Estado brasileiro do Rio Grande do Sul, é considerado de extrema importância por diferentes atributos: (1) principal fonte de abastecimento de água potável para a população de Porto Alegre; (2) importante via de navegação, que liga a região central do Estado com a Lagoa dos Patos e, consequentemente, com o Oceano Atlântico; e (3) abriga o setor industrial da capital Porto Alegre. Este trabalho apresenta como objetivo principal a realização de um estudo de reconstrução ambiental em três testemunhos coletados ao longo do Rio Guaíba. Para atingir este objetivo, determinaram-se níveis de elementos traço (As, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Sc e Zn), em conjunto com a geocronologia recente, obtida por meio das atividades dos radionuclídeos ^{210}Pb e ^{137}Cs, utilizando o modelo CRS (*Constant Rate of Supply*). Foram calculados os índices de geoacumulação: Fator de Enriquecimento, *Pollution Load Index* e *Sediment Pollution Index*. As colunas sedimentares G1 e G2 demonstraram resultados que expressam as consequências da mineração de areia que ocorre no rio Jacuí, principal fonte de sedimento para o Rio Guaíba. A partir de aproximadamente 1998, houve uma maior fiscalização das dragas operantes neste rio, e a dinâmica deposicional desses testemunhos foi novamente alterada. A reconstrução realizada no testemunho G3 demonstrou-se diferente das demais. Alterações no perfil granulométrico foram explicadas por eventos climáticos (El Niño e La Niña); e o aumento na concentração de elementos traço, principalmente Cr, Pb, P e Zn, está ligado a possíveis fontes antropogênicas. Neste estudo de reconstrução ambiental, a utilização do modelo CRS, de *proxies* de metais e da granulometria de finos mostrou-se adequada, principalmente no caso das consequências relacionadas à mineração de areia no rio Jacuí.

Palavras-chaves: testemunhos, Rio Guaíba, elementos traço, extração de areia.

Abstract

The new epoch Anthropocene is marked by the increase of population and industrial development. These anthropic alterations have had as consequences environmental and climatic changes, especially in the last two hundred years. The Guaíba River, located at the Brazilian State of Rio Grande do Sul, is extremely important for different attributes: (1) it is the main source of potable water to the capital Porto Alegre; (2) it is an important navigation route, that connects the State central region with the Patos Lagoon and the Atlantic Ocean; and (3) it harbors the main industries of Porto Alegre. The principal objective of this study was to obtain environmental reconstructions for three sediment cores from Guaíba River. To accomplish this goal, we determined the concentrations of trace elements (As, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Sc and Zn) and proceeded the analysis of recent geochronology, which was acquired through ^{210}Pb and ^{137}Cs activities with the CRS model. Furthermore, we calculated geoaccumulation indices: Enrichment Factor, Pollution Load Index and Sediment Pollution Index. The sediment cores G1 and G2 presented results that expressed the consequences of the sand mining that occurs at Jacuí River. Approximately after 1998, there has been better control of the dredges that operate on the river and the depositional dynamics were changed again. The G3 reconstruction had different conclusions compared with the others. Grain size alterations were explained by climatic events, like El Niño and La Niña; and the concentration increase of trace elements, mainly Cr, Pb, P and Zn, was connected with possible anthropogenic sources. In this study of environmental reconstruction, the utilization of the CRS model and of metals concentrations and grain size as proxies proved to be adequate, especially in the case of the sand mining at Jacuí River and its consequences.

Keywords: sediment core, Guaíba River, trace elements, sand mining.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema do transporte de ^{210}Pb para o ambiente aquático. Fonte: FERREIRA, s.a. **10**
Figura 2: Imagem da localização geográfica do Rio Guaíba (RS). **13**
Figura 3: Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba. Fonte: FEPAM, 2016. ..... **14**
Figura 4: Gráfico da variação anual de precipitação pluviométrica para a cidade de Porto Alegre (Fonte: INMET) **15**
Figura 5: Localização de jazidas de carvão, no RS **19**
Figura 6: Quantidade de estabelecimentos de indústria extrativa e de transformação (esquerda) e de preparação de couros e fabricação de artefatos de couros, artigos para viagem e calçados (direita) (Fonte: MTE/RAIS, 2012) **20**
Figura 7: Mapa com localização geográfica dos pontos de coleta de cada coluna sedimentar **23**
Figura 8: Foto das amostras, do testemunho G3, durante o procedimento de digestão parcial seguindo método SW 846 USEPA 3050b. **26**
Figura 9: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita). **34**
Figura 10: Variação do fluxo obtido com o modelo CRS e a concentração de cada elemento de acordo com a datação obtida **37**
Figura 11: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita). **39**
Figura 12: Variação do fluxo obtido com o modelo CRS e a concentração de cada elemento de acordo com a datação obtida **42**
Figura 13: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita). **44**
Figura 14: Variação do fluxo e datação obtidos com o modelo CRS de acordo com a concentração de cada elemento e porcentagem granulométrica **47**
Figura 15: Perfis granulométricos (porcentagem de finos) dos testemunhos analisados **49**
Figura 16: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, para o testemunho G1 ..... **55**

Figura 17: Perfis do Fator de Enriquecimento para os elementos analisados do testemunho G1 ..... **58**
Figura 18: Perfis dos índices PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G1 ..... **60**
Figura 19: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, dos elementos analisados para o testemunho G2 ..... **63**
Figura 20: Perfis do Fator de Enriquecimento para o testemunho G2 ..... **66**
Figura 21: Perfis dos índices PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G2 ..... **68**
Figura 22: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, para o testemunho G3. ..... **71**
Figura 23: Perfis do Fator de Enriquecimento para o testemunho G3 ..... **74**
Figura 24: Perfis de PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G3 ..... **76**
Figura 25: Movimentação de carga no porto de Porto Alegre, entre 2005 e 2012 (Fonte: LabTrans, 2013) **82**
Figura 26: Distribuição dos principais cultivos agrícolas no Rio Grande de Sul (Fonte: FEE, 2014) **83**
Figura 27: Visão das características climáticas do evento El Niño no mundo (Fonte: CPTEC, 2016) **86**
Figura 28: Visão das características climáticas do fenômeno La Niña no mundo (Fonte: CPTEC, 2016) **87**
Figura 29: Foto aérea da CMPC Celulose Riograndense (Fonte: Correio do Povo, 2016) **89**

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais fontes antropogênicas dos elementos traço estudados neste projeto (Adaptado de Lacerda, 1994) **16**
Tabela 2: Distribuição do número de indústrias por setor industrial de tributários da Região Hidrográfica do Guaíba (Adaptado de FEPAM, 2001) **17**
Tabela 3: Principais características degradantes das bacias que constituem a Região Hidrográfica do Guaíba. (Fonte: FEPAM, 2016) **18**
Tabela 4: Localização geográfica das colunas sedimentares do Rio Guaíba. **22**
Tabela 5: Valores encontrados para o material de referência SS-2. ..... **27**
Tabela 6: Valores de LDM, LQM e incerteza para os elementos analisados. **28**
Tabela 7: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G1 ..... **33**
Tabela 8: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G2 ..... **38**
Tabela 9: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G3. ..... **43**
Tabela 10: Número de Pearson (r) entre Sc e porcentagem de finos para os testemunhos analisados **51**
Tabela 11: Valores de "p" para os elementos analisados e a granulometria de finos em cada testemunho (α = 0,05) **51**
Tabela 12: Valores de ISQG e PEL, em mg kg^{-1}, estabelecidos pelo "Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life" **52**
Tabela 13: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G1 ..... **53**
Tabela 14: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G1 ..... **56**
Tabela 15: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G1. ..... **59**
Tabela 16: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G2 ..... **61**
Tabela 17: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G2 ..... **64**
Tabela 18: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G2. ..... **67**
Tabela 19: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G3 ..... **69**
Tabela 20: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G3. ..... **72**
Tabela 21: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G3. ..... **75**

Tabela 22: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G1 ..... **104**
Tabela 23: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G1 ..... **106**
Tabela 24: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G1 ..... **107**
Tabela 25: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G2 ..... **108**
Tabela 26: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G2 ..... **110**
Tabela 27: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G2 ..... **111**
Tabela 28: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G3 ..... **112**
Tabela 29: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G3 ..... **114**
Tabela 30: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G3 ..... **115**

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

°C: graus Celsius (temperatura)

As: Arsênio

A.P.: Antes do Presente

CIC: *Constant Initial Concentration*

CPTEC: Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

Cr: Cromo

CRS: *Constant Rate of Supply*

Cs: Césio

Cu: Cobre

DMAE: Departamento Municipal de Água e Esgoto

Fe: Ferro

FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Rossler

FC: Fator de Concentração

FE: Fator de Enriquecimento

G1: Testemunho G1

G2: Testemunho G2

G3: Testemunho G3

HCl: Ácido Clorídrico

HNO_3: Ácido Nítrico

H_2O_2: Peróxido de Hidrogênio

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

INMET: Instituto Nacional de Meteorologia

LD: Limite de Detecção

LDM: Limite de Detecção do Método

LQM: Limite de Quantificação do Método

Ni: Níquel

P: Fósforo

Pb: Chumbo

Pb_{xs}: Chumbo não suportado

PLI: *Pollution Load Index*

Ra: Rádio

Rn: Radônio

Sc: Escândio

SPI: *Sediment Pollution Index*

$t_{1/2}$: Meia-vida do elemento

1. Introdução

Durante os últimos 200 anos, devido ao aumento da demanda populacional e do desenvolvimento industrial e tecnológico, a sociedade vem interferindo no meio ambiente de diferentes formas, tais como: construções de residências e barragens, aumento na quantidade de efluentes industriais e domésticos, desmatamento, entre outros. Esta época de antropização é conhecida como Antropoceno, quando os impactos das mudanças realizadas pelo homem tiveram como consequências mudanças ambientais e climáticas. Esta nova era teve início no final do século XVIII, com a Revolução Industrial, e tem como características o aumento da concentração de dióxido de carbono e metano na atmosfera, assim como outros gases estufa, além do aumento da concentração de metais e metaloides utilizados em processos industriais e na agropecuária (CRUTZEN, 2000).

Entre 30 e 50 % da superfície terrestre sofreram, de alguma forma, modificação antropogênica. Como grande parte da população mundial concentra-se nas zonas costeiras, estes sistemas são os mais afetados no Antropoceno. Devido a esses fatos, desde a década de 1990, muitos estudos têm tido como objetivo descobrir as consequências do estresse de atividades humanas em ambientes naturais e seus efeitos nas condições climáticas do planeta Terra. Para isso, tem sido utilizado a reconstrução ambiental de locais impactados pelas atividades antrópicas por meio do uso de radionuclídeos e da análise de concentrações de elementos químicos, como os metais utilizados na indústria (VITOUSEK et al. 1997).

Os radioisótopos são muito empregados nos ramos da medicina, indústria e pesquisa. Dentro da área científica, estes elementos podem ser utilizados como traçadores ambientais de eventos passados. O ^{210}Pb e o ^{137}Cs são exemplos de radionuclídeos bastante usados na datação de sedimento e na reconstrução ambiental de, aproximadamente, 200 anos atrás (CARROLL; LERCHE, 2010).

O ^{210}Pb ($t_{1/2}$ = 22 anos) é um isótopo natural do decaimento radioativo do ^{238}U, e pode ser encontrado no meio ambiente como $^{210}Pb_{suportado}$ e como $^{210}Pb_{xs}$ (em excesso ou não suportado). Sua atividade pode estimar a idade de sedimentos desde o período atual (0 ano) até 200 anos A.P. (CARROLL; LERCHE, 2010).

O ^{210}Pb é um isótopo produzido pelo decaimento do elemento ^{226}Ra, presente em rochas, solos e sedimentos. Esse decaimento ocorre em sistemas considerados fechados, como o caso de certas rochas, dando origem ao radionuclídeo $^{210}Pb_{suportado}$. O $^{210}Pb_{xs}$ provém do decaimento do isótopo ^{222}Rn, que, por sua vez, é resultado do decaimento de ^{226}Ra em sistemas abertos, como solos e sedimentos. O ^{222}Rn pode escapar para a atmosfera, desintegrando-se em $^{210}Pb_{xs}$. A Figura 1 esquematiza a transferência de ^{210}Pb para o ambiente aquático (FIGUEIRA, 2014).

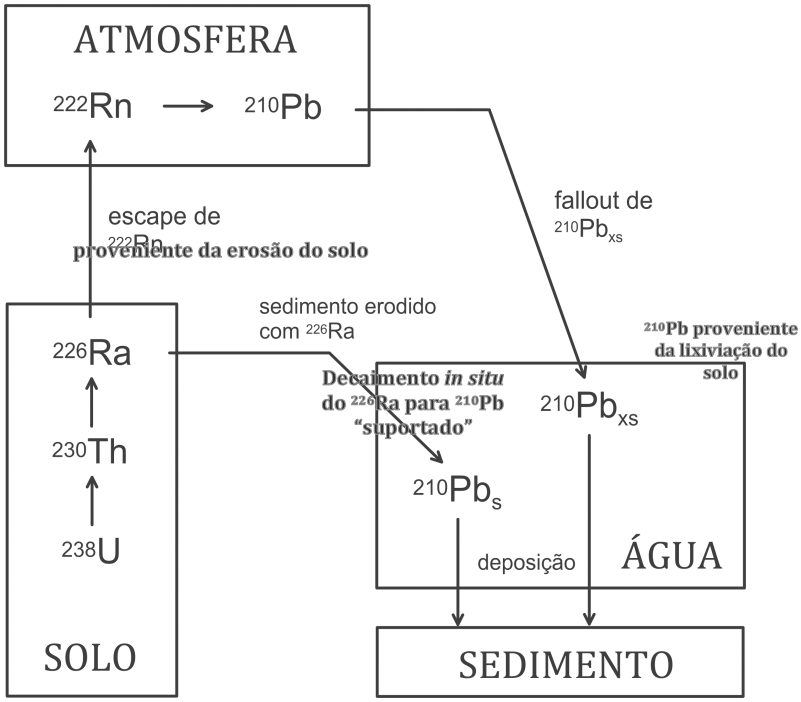


Figura 1: Esquema do transporte de ^{210}Pb para o ambiente aquático. Fonte: FERREIRA, s.a.

O ^{137}Cs ($t_{1/2}$ = 30 anos) é um isótopo artificial que pode ser utilizado como um marcador temporal. Sua atividade atingiu o máximo nos anos de 1963 no hemisfério norte e de 1965 no hemisfério sul (FERREIRA, 2014). Este radionuclídeo teve sua principal fonte de liberação nos testes nucleares realizados nas décadas de 1950 e 1960 e o acidente nuclear de Chernobyl (CARROLL; LERCHE, 2010).

Por meio de perfis verticais de ^{210}Pb em quatro testemunhos, MAHIQUES et al. (2013) realizaram um estudo de geocronologia de tais radionuclídeos no Estuário de Cananéia-Iguape, com o auxílio de níveis de metais, para identificar os processos sedimentares na região e avaliar o grau de antropização do estuário. Após 1852, esse local sofreu grandes mudanças com a abertura do canal artificial Valo Grande,

conectando o rio Ribeira de Iguape ao complexo estuarino. Os principais efeitos antropogênicos na região foram sentidos com o estabelecimento de uma companhia mineradora de chumbo e zinco, que cessou suas atividades em 1995. Os metais analisados em ICP OES, para auxiliar na geocronologia, foram Cu, Cr, Fe, Pb, Sc e Zn. Os autores concluíram que, por meio do uso de tais metais, foi possível reconhecer o momento em que a abertura do canal Valo Grande começou a influenciar o sistema estuarino, o começo das atividades de mineração rio acima e os maiores níveis de contaminação (entre 1940 e 1990). Os autores concluíram que o uso de ^{210}Pb e níveis de metais é um bom método para analisar o histórico de uma região.

Uma reconstrução do Estuário do Rio Hudson (Estados Unidos da América) foi realizada por meio dos níveis de ^{210}Pb, ^{137}Cs e ^{226}Ra e da concentração de Pb em colunas sedimentares. O estudo teve como objetivo quantificar o impacto ambiental sofrido na Baía de Haverstraw, ao longo do século XX. NITSCHE et al. (2010) concluíram que a geocronologia, juntamente com a sísmica realizada no local e com estudos geoquímicos, possibilitou quantificar a deposição sedimentar no século XX em estuários. Os autores obtiveram uma taxa de acumulação média de aproximadamente 3 mm ano^{-1}, entre os anos 1930 e 2000 (NITSCHE et al.,2010).

Outro estudo que utiliza a geocronologia recente, juntamente com o auxílio de metais, foi realizado por HOSONO et al. (2010), na Baía de Osaka (Japão). Os autores utilizaram testemunhos coletados nesta baía, visando à reconstrução ambiental a partir dos níveis de Zn, Cu, Pb e isótopos estáveis de $^{206}Pb/^{207}Pb$, além da geocronologia de ^{210}Pb. O objetivo era estabelecer um registro de alta resolução do histórico da poluição por metais no período de 1900 a 2006. Foi observada alta acumulação de metais de origem antrópica na década de 1970, período de grande crescimento econômico do Japão. O declínio dos níveis de metais, a partir da década de 1970, foi relacionado à implantação de políticas ambientais no final dos anos 60. Entretanto, os valores de topo dos testemunhos encontraram-se bastante elevados, principalmente para o Zn, e distantes dos valores basais, associados ao período de 1900.

A utilização de ambos isótopos (^{210}Pb e ^{137}Cs) pode auxiliar em estudos de reconstrução ambiental por meio do cálculo da taxa de sedimentação e da idade de cada secção sedimentar, juntamente com algum *proxy*. HOSONO et al. (2010), NITSCHE et al. (2010) e MAHIQUES et al. (2013) são exemplos de como essa reconstrução pode ser

realizada com o uso da concentração de elementos traço e possíveis índices de geoacumulação.

Os metais podem ser divididos em: metais alcalinos, alcalinos terrosos, e de transição. Tais elementos podem ser tanto essenciais para o metabolismo em baixas concentrações, como tóxicos com o aumento da concentração dos mesmos. Há também os metaloides (semimetais), que, normalmente, não são essenciais ao metabolismo e podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações.

Esses elementos podem ser introduzidos no meio aquático por muitas vias, como descarga fluvial, deposição atmosférica e atividades humanas. Segundo SOARES et al. (1999), os metais e metaloides estão presentes nos corpos aquosos como resultado de intemperismo químico de rochas adjacentes, drenagem de água e descarga de efluentes urbanos e industriais. Os sedimentos são importantes sistemas deposicionais de poluentes como metais pesados, e possuem um papel importante na remobilização de contaminantes nos sistemas aquáticos (IKEM et al., 2003). E, assim, tais sistemas deposicionais possuem alta capacidade de acumular poluentes que se encontram na água, e podem apresentar concentrações relativamente altas de elementos traço, mesmo quando tais elementos apresentam-se em concentrações extremamente baixas na coluna d'água. Muitas vezes, devido à mistura vertical que ocorre nesses corpos aquosos, o sedimento pode ser remobilizado, o que faz com que a concentração de metais e metaloides aumente na coluna d'água (SOARES et al., 1999).

Devido a essa capacidade de acumular contaminantes, os sedimentos são bastante utilizados como indicadores ambientais e seu monitoramento para concentrações de poluentes é amplamente reconhecido.

O tamanho dos grãos do sedimento é um dos maiores fatores que controlam a capacidade de retenção de elementos traço, tanto para o sedimento de fundo quanto para o sedimento em suspensão. Há uma correlação alta e positiva entre o decréscimo do tamanho do grão e o aumento da concentração de metais. Isso ocorre principalmente porque sedimentos finos possuem uma área superficial maior, o que facilita a adsorção e o transporte de constituintes inorgânicos (KRAUSKOPF, 1956; GIBBS, 1973; JONES; BOWSER, 1978; HOROWITZ, 2001; SONG et al,. 2014).

Dentro desse contexto esse trabalho pretende avaliar a reconstrução ambiental do Rio Guaíba (RS) a partir de colunas sedimentares coletadas em três pontos distintos. Com o auxílio da medição de concentrações dos metais cromo (Cr), cobre (Cu), níquel

(Ni), chumbo (Pb), escândio (Sc) e zinco (Zn), além dos elementos não metálicos arsênio (As) e fósforo (P).

1.1. Área de Estudo

O Rio Guaíba (Figura 2) localiza-se na região nordeste do Estado brasileiro Rio Grande do Sul, na longitude 51°09,0' W e latitude 30°18,0' S. Possui uma área de aproximadamente 470 km^2 e faz parte de uma série de corpos aquosos conectados por canais. Seu comprimento está em torno de 50 km e sua largura varia de 900 m a 19 km (BENDATI et al., 2000). É influenciado principalmente por descarga fluvial, vento e balanço de calor na superfície. Este rio tem a capacidade de armazenar cerca de 1,5 bilhão de m^3 de água (DMAE, 1986) e é considerado uma região com grande influência antrópica, principalmente pelo fato de abrigar o setor industrial da capital Porto Alegre.

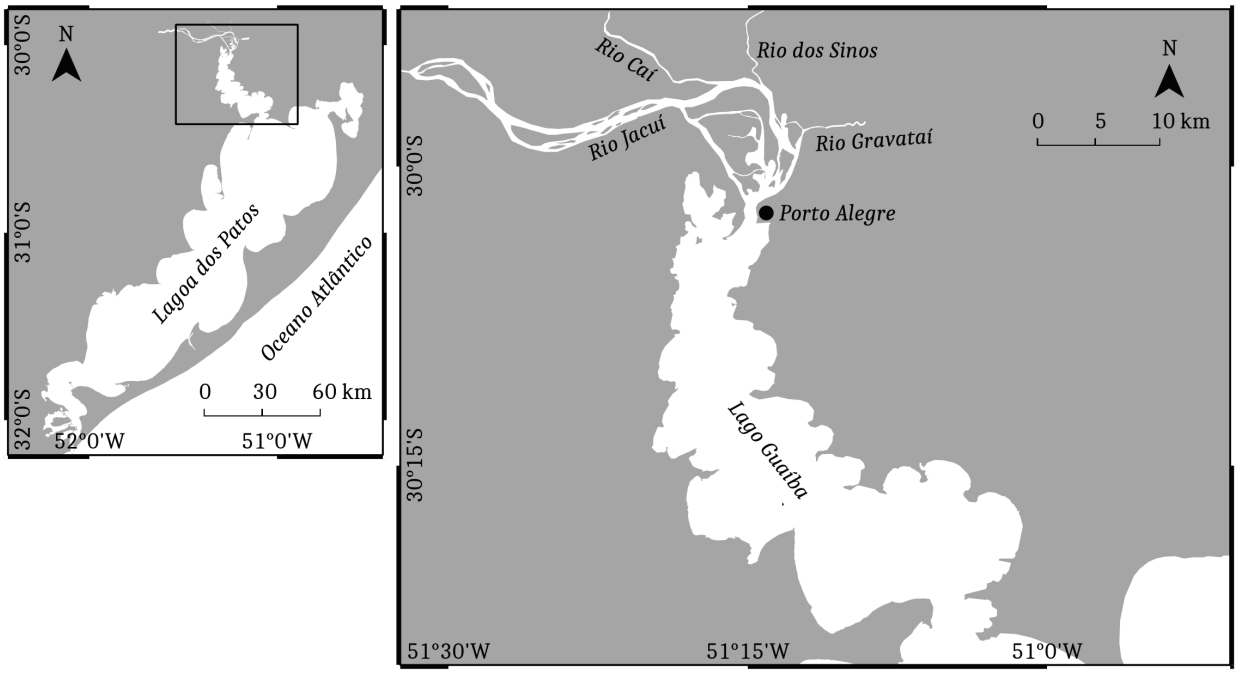


Figura 2: Imagem da localização geográfica do Rio Guaíba (RS).

O Estado do Rio Grande do Sul é dividido em três grandes áreas hidrográficas: Região Hidrográfica do Rio Uruguai (norte e oeste do estado), Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba (região central e nordeste do estado) e Região Hidrográfica das Bacias Litorâneas (sul e sudoeste do estado). O Rio Guaíba, área foco deste trabalho, compreende uma das sub-bacias que formam a Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba

(Figura 3). Este sistema é dividido em nove sub-bacias: Rio Guaíba, Gravataí, Sinos, Caí, Taquari-Antas, Alto Jacuí, Vacacaí, Pardo e Baixo Jacuí (COMITÊ DO LAGO GUAÍBA, 2015), sendo que os rios Caí, Gravataí, Sinos e Jacuí deságuam no Rio Guaíba, formando o Delta do Jacuí, que possui uma área de 47,18 km^2. A Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba tem uma área de aproximadamente 84.763,54 km^2, correspondente a 30% do território gaúcho, onde a ocupação mais intensa ocorre nas cidades de Porto Alegre, capital do Rio Grande do Sul, e Guaíba, localizada na porção oeste da área de estudo. A população total desta região é de 6.564.006 habitantes, com grande maioria (84% da população) residente no meio urbano. A sub-bacia Rio Guaíba abrange o Planalto da Bacia do Paraná, a Depressão Periférica e o Planalto Sul-Rio-Grandense. Sua vegetação original foi, em grande parte, alterada, restando apenas algumas áreas remanescentes, próximo ao Taquari-Antas e Jacuí (FEPAM, 2015).

Figura 3: Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba. Fonte: FEPAM, 2016.

Os sedimentos nesta área são transportados principalmente por agentes eólicos e fluviais. O material fluvial é predominantemente acumulado no Delta do Jacuí, enquanto o material eólico é retrabalhado nas antepraias. A fração mais fina desse sedimento é constituída principalmente por argilominerais, enquanto quartzo e feldspato constituem a fração mais grossa (VAZ et al., 2006).

A Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba faz parte do Sistema Deposicional Laguna–Barreira I, o sistema deposicional do tipo "laguna-barreira" mais antigo da Planície Costeira do Rio Grande do Sul. Tal sistema desenvolveu-se como resultado do primeiro evento transgressivo–regressivo, há aproximadamente 400 mil anos (TOMAZELLI; VILLWOCK, 2005).

Como dito anteriormente, o Rio Guaíba é formado por águas provindas dos rios Caí, Gravataí, Sinos e Jacuí. Segundo BENDATI et al. (2000), as áreas de drenagem destes rios, somadas, são iguais a 82.439 km^2. O rio Jacuí é considerado o principal tributário da área, comportando cerca de 84,60% das águas do Rio Guaíba; em seguida vêm os rios dos Sinos (7,50 %), Caí (5,20 %) e Gravataí (2,70 %). Segundo o IBGE (2012), o rio dos Sinos é o que tem a situação de poluentes mais agravante em relação aos afluentes que deságuam na região. Tais águas são utilizadas tanto para lazer e turismo quanto para o abastecimento de indústrias e residências. A cidade de Porto Alegre utiliza este rio como principal fonte de abastecimento de água potável para cerca de 97% de sua população, o que aumenta a preocupação com a possível contaminação por fontes antrópicas na região. Além disso, o Rio Guaíba é uma importante via de navegação, que liga a região central do Estado com a Lagoa dos Patos, a maior lagoa costeira da América Latina. Esta, por sua vez, possui ligação com o Oceano Atlântico por meio do Canal São Gonçalo, onde o porto de Rio Grande está localizado.

Realizou-se uma análise de dados anuais de precipitação pluviométrica obtidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), no período de 1961 a 2014, os quais estão na Figura 4.

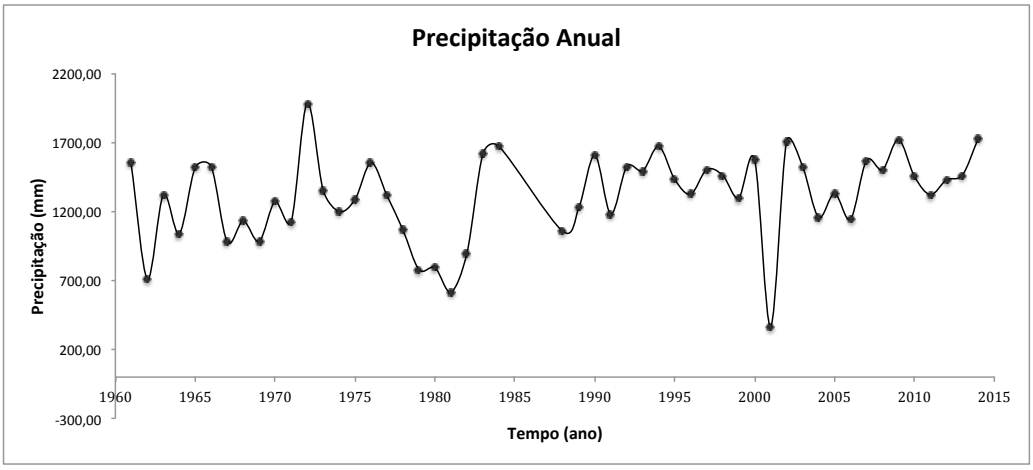


Figura 4: Gráfico da variação anual de precipitação pluviométrica para a cidade de Porto Alegre (Fonte: INMET)

É possível visualizar na Figura 4 a variação anual de chuvas que ocorreram na cidade de Porto Alegre (RS) de 1961 a 2014. O ano de 2001 foi o que apresentou o mínimo de pluviosidade, com 366,90 mm, e o máximo ocorreu em 1972, com 1983,60 mm. Estes dados corroboram às informações obtidas pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC, 2016), o qual informa que, em 1972, houve ocorrência forte do fenômeno El Niño, quando o sul do Brasil torna-se mais chuvoso que o normal; e, em 2001, houve ocorrência moderada do fenômeno La Niña, resultado no sul do Brasil mais seco e frio que o normal.

As atividades econômicas predominantes ao redor do Rio Guaíba são comércio, serviços, indústrias e a agricultura. Especialmente o cultivo de arroz, que está na porção sul do rio. A Tabela 1 apresenta os principais contaminantes estudados neste trabalho, de acordo com o tipo de indústria (adaptado de LACERDA, 1994).

Tabela 1: Principais fontes antropogênicas dos elementos traço estudados neste projeto (Adaptado de Lacerda, 1994)

Elemento traço	Principais fontes	Tipos de entrada
As	Fungicidas, mineração, queima de combustíveis	Rios e efluentes
Cu	Metalurgia, tintas anti-incrustação, descarga de esgoto, processamento de cana de açúcar	Rios e efluentes
P	Fertilizantes, descarga de esgotos, mineração, indústrias que congelam pescado	Rios, lixiviação do continente e efluentes
Pb	Metalurgia e queima de combustíveis	Atmosfera, rios e efluentes
Zn, Ni e Cr	Metalurgia e descarga de esgotos	Rios e efluentes

Dentre as indústrias distribuídas na Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba, há 16 setores principais, listados em ordem crescente de quantidade: usina termelétrica < indústria da madeira < fabricação de papel < têxtil < farmacêutica < diversos (laboratórios, fabricação de escovas, pincéis, vassouras, joias, etc.) < material elétrico < mobiliário < mineralogia não metálica < curtumes < química < gráfica < vinhos/bebidas

< mecânica < alimentar < metalúrgica. A Tabela 2 apresenta a distribuição de cada indústria de acordo com os afluentes da Região do Guaíba.

Tabela 2: Distribuição do número de indústrias por setor industrial de tributários da Região Hidrográfica do Guaíba (Adaptado de FEPAM, 2001)

Setor Industrial	Alto Jacuí	Taquari-Antas	Baixo Jacuí	Caí	Gravataí	Guaíba	Pardo	Sinos	Vacacaí
Metalúrgica	38	172	16	257	176	148	16	198	23
Alimentar	123	282	36	182	105	107	56	105	39
Mecânica	23	42	10	134	87	64	20	121	6
Bebida	9	268	4	88	9	9	4	14	4
Gráfica	22	53	2	26	31	78	4	46	8
Química	9	31	1	41	56	48	5	57	7
Couro	1	27	0	19	2	0	2	80	1
Minerais não metálicos	38	51	0	5	5	9	0	3	1
Mobiliário	2	34	0	13	2	2	2	0	1
Papel	1	3	0	2	5	3	1	4	0
Mat. Elétrico	1	3	0	14	14	9	0	2	0
Diversa	1	18	0	9	1	2	1	10	0
Farmacêutica	1	0	0	2	4	23	0	0	0
Têxtil	0	3	0	5	0	6	0	9	0
Madeira	0	4	0	6	1	0	0	1	0
Usina Termelétrica	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Total	269	992	70	803	498	508	111	650	90

Considerando os dados apresentados na Tabela 2, a bacia hidrográfica com maior quantidade de indústrias é a Taquari-Antas, seguida do rio Sinos e do rio Caí. Esta relação é do ano de 2001, apenas com indústrias cadastradas, que representavam cerca de somente 50% do número total. Há ainda carência de dados gerais da quantidade de indústrias que operam nesta região atualmente.

Segundo a FEPAM (2016), o rio Sinos é considerado o tributário mais poluído por indústrias da região. Na Tabela 3 é possível visualizar os principais degradantes das 9 bacias hidrográficas que constituem a Região Hidrográfica do Guaíba. Além dos problemas apresentados, o rio Jacuí possui um forte agravante, a extração de areia (HARTMANN et al., 2010).

Tabela 3: Principais características degradantes das bacias que constituem a Região Hidrográfica do Guaíba. (Fonte: FEPAM, 2016)

Bacia Hidrográfica	Principais características
Alto Jacuí	Barragens, problemas de navegação e abastecimento por conta das turbinas hidrelétricas, uso intensivo do solo para agricultura e pecuária.
Pardo	Lavouras de arroz irrigado, produção de tabaco.
Vacacaí	Latifúndios: pecuária extensiva e agricultura, cultivo de arroz irrigado.
Baixo Jacuí	Extração de carvão intensa, uso intensivo do solo para agricultura e pecuária, polo petroquímico, indústrias de química, plástico, metalurgia, siderurgia, borracha e produtos alimentares.
Taquari-Antas	Uso de agrotóxicos no cultivo de maçã, despejo de efluentes domésticos.
Caí	Despejo de efluentes domésticos, efluentes do polo petroquímico, uso de agrotóxicos no cultivo de morango.
Sinos	Parque industrial: ramo couro-calçadista, petroquímico e metalúrgico.
Gravataí	Cultivo de arroz irrigado, indústrias automobilística, mecânica, produtos alimentares e bebida.
Rio Guaíba	Efluentes de Porto Alegre, águas poluídas dos rios Sinos e Gravataí, indústrias metalúrgicas, de celulose e produtos alimentares.

O Estado do Rio Grande do Sul também é conhecido por suas jazidas de carvão, cujas atividades de extração causam danos ao meio ambiente, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, erosão do solo, mudanças na paisagem, formação de rejeitos, desmatamento, acidificação de áreas, entre outros. Mesmo com estas desvantagens, é praticamente impossível substituir essa atividade econômica (WEBER, 2014). Tanto na mineração de carvão como na de outros minerais, há uma etapa chamada drenagem ácida de mina, na qual ocorre a oxidação de sulfetos de minerais, em sua maioria, fazendo com que a lixiviação de minerais naturais presentes no solo ocorra mais facilmente (CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2009). Tendo conhecimento destas atividades ao redor do Rio Guaíba, nota-se que há inúmeros estabelecimentos capazes de liberar grandes quantidades de compostos inorgânicos ao meio. A Figura 5 mostra a localização das jazidas de carvão, e a Figura 6, as quantidades de indústrias de extração e transformação e de fabricação de couro no Rio Grande do Sul. Por meio das Figuras 5 e 6, constata-se que as principais indústrias desses setores estão localizadas próximo à

área de estudo, e que as jazidas distribuem-se em diferentes regiões, inclusive na área da Região Hidrográfica do Guaíba.

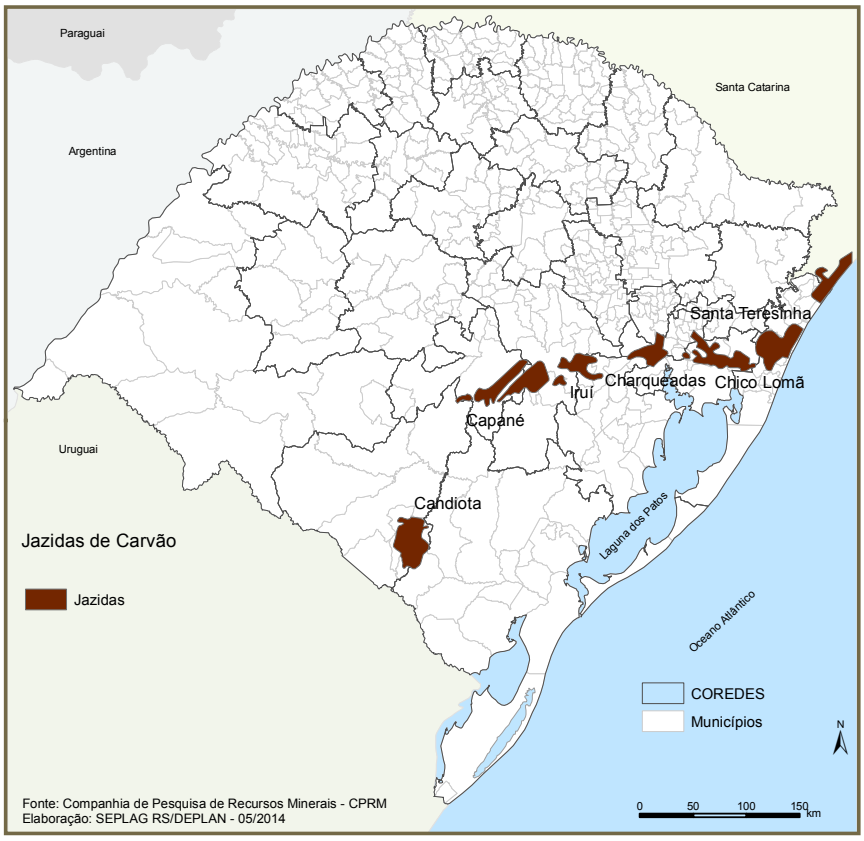


Figura 5: Localização de jazidas de carvão, no RS

(Fonte: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2014)

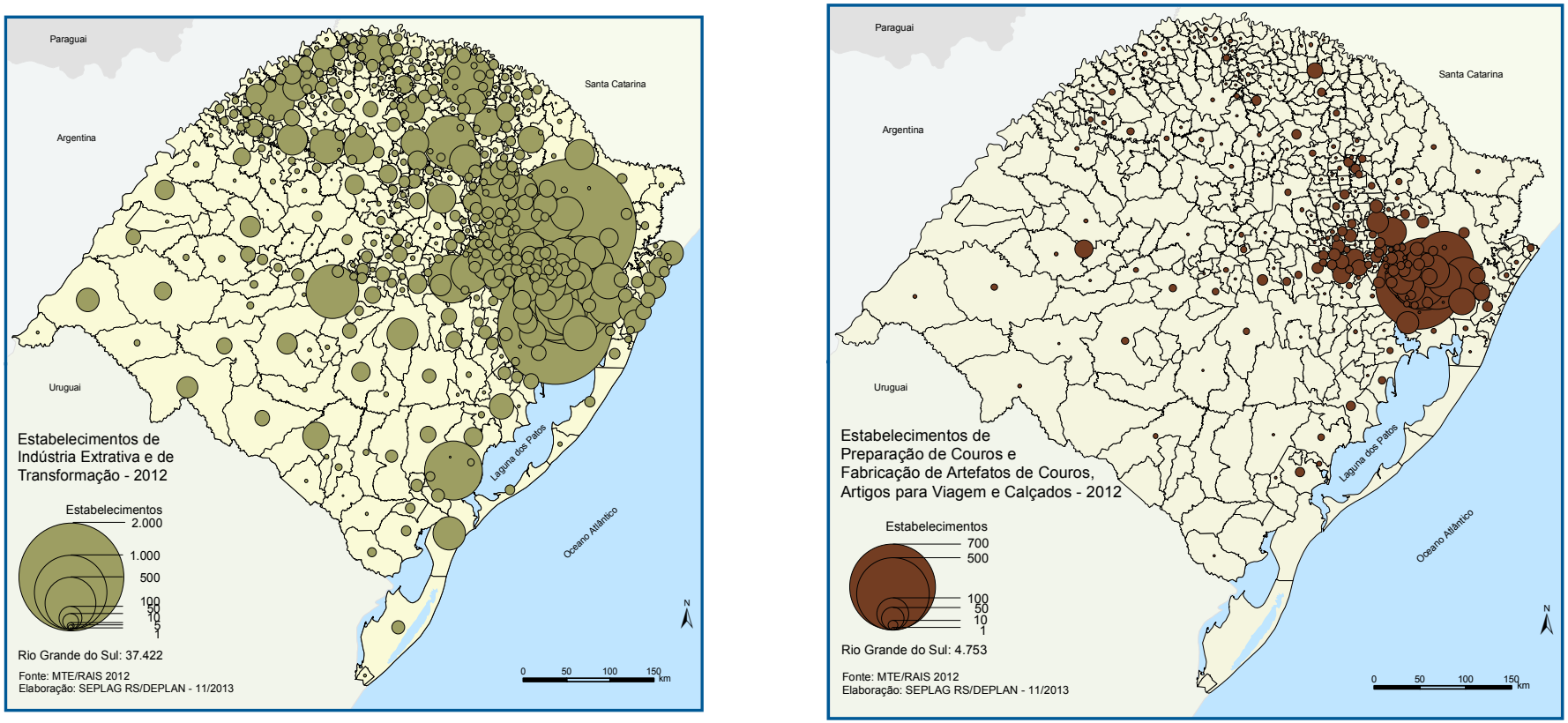


Figura 6: Quantidade de estabelecimentos de indústria extrativa e de transformação (esquerda) e de preparação de couros e fabricação de artefatos de couros, artigos para viagem e calçados (direita) (Fonte: MTE/RAIS, 2012)

Vista a importância do Rio Guaíba tanto no abastecimento de água potável da capital do Rio Grande do Sul, como para base do principal polo industrial deste Estado, faz-se importante a realização de um estudo de reconstrução ambiental da área em foco, a fim de reconhecer a evolução das atividades antrópicas no local.

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal a realização de um estudo de reconstrução ambiental no Rio Guaíba, localizado no Rio Grande do Sul, a partir da determinação dos níveis de metais, As e P, com o auxílio da geocronologia recente.

2.2. Objetivos Específicos

Para atingir este objetivo, foram realizadas as seguintes etapas:

I. Determinar a taxa de sedimentação e geocronologia dos testemunhos coletados, a partir de radionuclídeos ^{210}Pb, ^{137}Cs e ^{226}Ra;
II. Determinar os teores de As, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Sc e Zn em três colunas sedimentares rasas no Rio Guaíba (RS);
III. Calcular índices de geoacumulação de sedimentos como: Fator de Enriquecimento (FE), PLI (*Pollution Load Index)* e SPI (*Sediment Pollution Index*).

3. Metodologia

3.1. Amostragem

Foram coletadas, em fevereiro de 2014, três colunas sedimentares ao longo do Rio Guaíba: G1, G2, G3. O testemunho G1 foi coletado entre as porções intermediária e norte do rio, sob influência de rios; G2 está localizado na porção intermediária do rio, com baixa influência da descarga fluvial; e a coluna sedimentar G3 foi coletada na porção mais ao sul, próximo ao canal que liga o rio à Lagoa dos Patos. Os testemunhos possuem cerca de 90 cm cada, e foram coletados em profundidades que variavam de 3 a 9 m.

As colunas sedimentares foram seccionadas a cada 2 cm com espátula de aço inox ou plástico. As amostras foram pesadas em balança analítica e liofilizadas por um período de 4 dias. Após liofilizadas, as amostras foram separadas em dois lotes: o primeiro destinado às análises de Espectrometria Gama e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES); e o segundo à granulometria de finos.

Na Figura 7 e Tabela 4, é possível observar a localização geográfica de cada coluna sedimentar.

Tabela 4: Localização geográfica das colunas sedimentares do Rio Guaíba.

Testemunho	Latitude	Longitude
G1	30°09'19.38''	51°16'10.38''
G2	30°16'09.70''	51°13'04.35''
G3	30°18'39.78''	51°05'41.85''

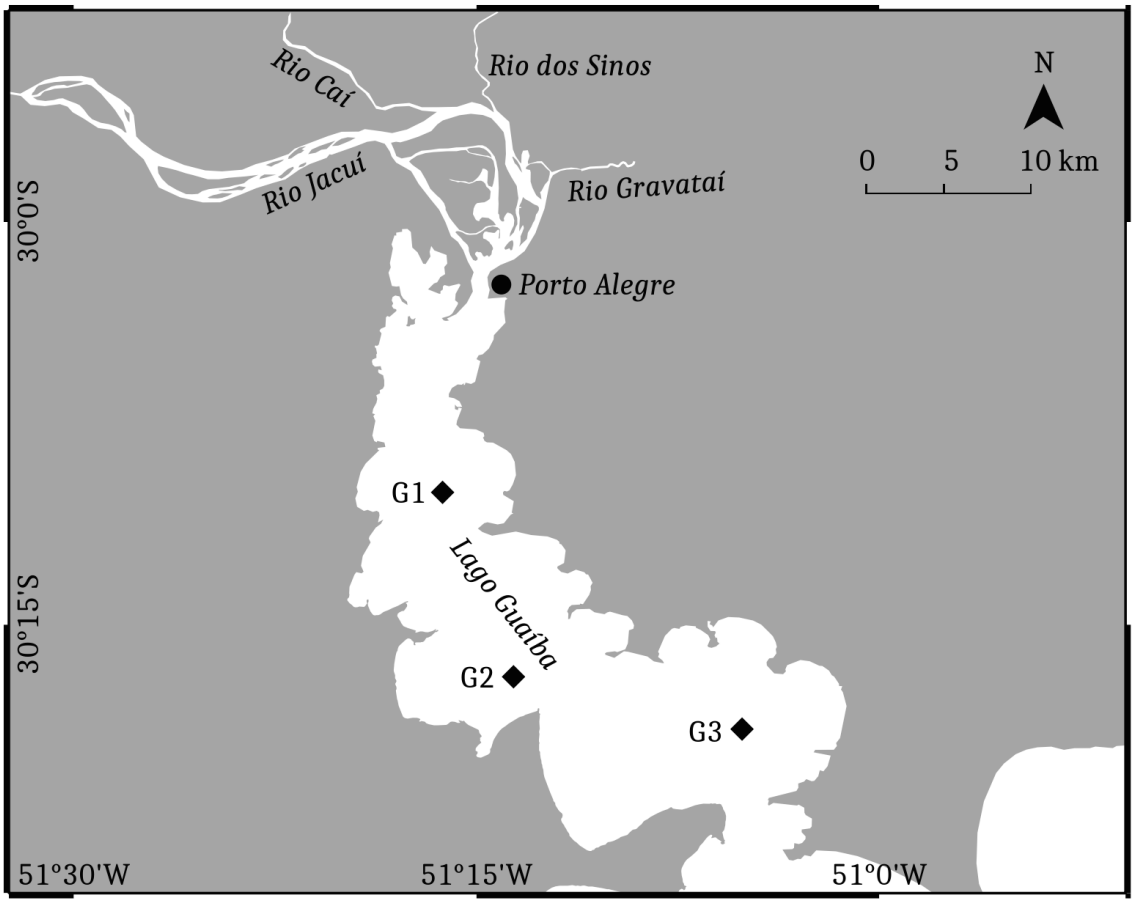


Figura 7: Mapa com localização geográfica dos pontos de coleta de cada coluna sedimentar

3.2. Análises Químicas

3.2.1. Geocronologia recente com os radionuclídeos ^{210}Pb,^{226}Ra e ^{137}Cs

As atividades dos elementos ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra foram determinadas por espectrometria gama de alta resolução, com o uso de um espectrômetro gama constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) de modelo GMX25190P da EG&G ORTEC, com resolução média de 1,9 keV para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co, eletrônica acoplada e software MAESTRO versão 5.1. Os resultados dos níveis de $^{210}Pb_{xs}$ permitiram estabelecer as taxas de sedimentação e datação dos testemunhos de acordo com os trabalhos de FIGUEIRA et al. (2007) e FERREIRA et al. (2013).

Foram pesados entre 10 e 20 g de sedimento liofilizado de cada amostra para a análise de espectrometria gama. Este sedimento foi macerado em moinho de porcelana até sua homogeneização. Após esta etapa, o mesmo foi reservado e selado em recipiente

de polietileno próprio para este tipo de análise. A selagem das amostras ocorreu dentro de um período de aproximadamente 20 dias, até que o radionuclídeo ^{226}Ra entrasse em equilíbrio radioativo com o ^{222}Rn, possibilitando a análise dos radionuclídeos de interesse deste trabalho.

O cálculo da taxa de sedimentação foi realizado pelos níveis de ^{210}Pb, o qual deposita-se relativamente rápido nos sedimentos/material particulado (cerca de 2 anos) (KRISHNASWAMI et al., 1971). Há diversos modelos que calculam a taxa de sedimentação com ^{210}Pb. Dentre eles, o que foi utilizado neste trabalho foi o modelo CRS (*Constant Rate of Supply)* (APPLEBY; OLDFIELD, 1978). Este modelo considera que: (1) o fluxo de $^{210}Pb_{xs}$ na interface água-sedimento não é constante; (2) a taxa de sedimentação local é dependente do tempo; (3) não há migração pós-deposicional do radionuclídeo ^{210}Pb; (4) a atividade do $^{210}Pb_{xs}$ por ^{226}Ra nos sedimentos não depende da profundidade; e (5) o suprimento de $^{210}Pb_{xs}$ para os sedimentos é o mesmo em cada intervalo de tempo. Neste trabalho, optou-se pelo modelo CRS, principalmente, pela complexa hidrodinâmica da área de estudo, não sendo viável considerar uma taxa de sedimentação constante.

No CRS, a taxa de sedimentação é calculada pela Equação 1:

$$R(z) = \lambda \frac{1}{\rho}\left[\frac{I\left(^{210}Pbxs\right)t - I\left(^{210}Pbxs\right)z}{\left(^{210}Pbxs\right)z}\right]$$

(Equação 1)

onde,

R(z) = taxa de sedimentação de acordo com a profundidade, em cm ano^{-1};

λ = constante de decaimento do ^{210}Pb, em ano^{-1};

r = densidade do sedimento, em g $^{cm-3}$, calculada pelo método de Ferreira et al. (2013);

$I(^{210}Pb_{xs})_z$ = Inventário do $^{210}Pb_{xs}$ do topo até a profundidade z da coluna sedimentar, em Bq cm^{-2};

$I(^{210}Pb_{xs})_t$ = Inventário do $^{210}Pb_{xs}$ da coluna sedimentar, em Bq cm^{-2}.

E a idade de cada secção sedimentar pode ser calculada pela Equação 2:

$$t = \frac{1}{k} ln \frac{A_{(o)}}{A}$$

(Equação 2)

onde,

k = constante do decaimento radioativo do ^{210}Pb, em ano^{-1};

$A_{(0)}$ = $^{210}Pb_{xs}$ residual total na coluna sedimentar, em Bq kg^{-1};

A = $^{210}Pb_{xs}$ residual cumulativo, em Bq kg^{-1}.

3.2.2. Digestão Parcial do sedimento para a análise dos elementos traço por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

As amostras coletadas seguiram o procedimento de digestão ácida, segundo metodologia SW 846 US EPA 3050b (USEPA, 1996), como mostra a Figura 8. Em aproximadamente 2 g de amostra adicionou-se 10 mL de HNO_3 (1:1), sob aquecimento a 95 ˚C, por 15 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada e procedeu-se à adição de 5 mL de HNO_3 concentrado, novamente sob aquecimento, por 30 minutos. Após isso, foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado até a completa oxidação da amostra, verificada pela ausência de vapores marrons. Após a solução ser evaporada até 5 mL e resfriada, adicionou-se 2 mL de água e 3 mL de H_2O_2 30 %, sob aquecimento. O procedimento continuou com a adição de 1 mL de H_2O_2 30 %, até a completa eliminação da matéria orgânica. Após esta etapa, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado para a remoção de carbonato. A solução foi filtrada em papel de filtro faixa lenta e, em seguida, diluída para 100 mL em balão volumétrico, prosseguindo para a análise por ICP OES, conforme metodologia SW 846 US EPA 6010c (USEPA, 2007).

Figura 8: Foto das amostras, do testemunho G3, durante o procedimento de digestão parcial seguindo método SW 846 USEPA 3050b.

3.2.3. Controle de Qualidade

Para verificar a reprodutibilidade dos métodos e minimizar possíveis erros, foram tomadas algumas precauções: sempre utilizar bons reagentes, com o mínimo de impureza; em cada análise, realizar um branco para excluir falsos positivos por reagentes; sempre fazer um material de referência SS-2 a cada procedimento de digestão parcial; analisar a curva de calibração e comprimentos de onda para não haver interferência de outros elementos; entre outros cuidados.

3.2.4. Material de Referência

Como dito anteriormente, foram digeridos os materiais de referência SS-2 da SCP Science® cada vez que ocorria a digestão das secções sedimentares dos testemunhos analisados, para um controle de qualidade e eficiência da extração do método utilizado. Além do material, foram realizados brancos com reagentes para excluir falsos positivos de possíveis reagentes contaminados.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para este material de referência e é possível verificar que todos os elementos mostraram-se com uma recuperação dentro do *range* permitido, entre 75 e 120 %, validando assim o método utilizado.

Tabela 5: Valores encontrados para o material de referência SS-2.

Elemento	Valor de Referência (mg kg^{-1})	Intervalo de Confiança (mg kg^{-1})	Intervalo de Tolerância (mg kg^{-1})	Média (mg kg^{-1})	Recuperação
As	75	65 - 85	25 - 125	79,587	106%
Cr	34	30 - 38	14 - 54	28,441	84%
Cu	191	182 - 200	139 - 243	166,088	87%
Ni	54	50 - 58	33 - 75	48,579	90%
P	752	734 - 770	671 - 833	841,616	112%
Pb	126	116 - 136	68 - 184	105,021	83%
Zn	467	444 - 490	337 - 597	413,267	88%

Além disso, foram obtidas curvas de calibração a cada medição no ICP OES, com exclusão de um ou dois pontos no máximo, tendo no mínimo 5 pontos. Estas foram realizadas com padrões multielementares, possuindo todos os elementos traço de interesse. Pela curva foi possível visualizar que nenhuma amostra apresentou concentrações acima do máximo da curva de calibração. Dentro da medição em ICP OES, a cada dez amostras analisadas, um padrão multielementar era medido para verificar possíveis variações do equipamento.

3.2.5. Limite de Detecção

Limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser determinada com um certo nível de confiança (SKOOG et al., 2005). Para este trabalho, o Limite de Detecção do Método (LDM) foi determinado pela análise de sete replicas, preparadas a partir de solução padrão, de 10 ppb cada. O desvio-padrão das leituras foi multiplicado pelo valor de *t-Student* de sete amostras (3,143), para um nível de confiança de 99%. O Limite de Quantificação do Método (LQM) é a menor concentração do analito que pode ser determinada em um nível aceitável de precisão e exatidão (INMETRO, 2007). Para determinar o LQM, multiplicou-se o LDM por 3 (LDMx3) para LQM com 30 % de incerteza; e por 5 (LDMx5) para LQM com 20 % de incerteza.

A Tabela 6 apresenta os limites de detecção e quantificação para os elementos analisados, e suas incertezas. Tais análises foram realizadas no próprio Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Tabela 6: Valores de LDM, LQM e incerteza para os elementos analisados.

Elemento	Comprimento de onda (mm)	LDM (mg kg^{-1})	LQM (mg kg^{-1})	Incerteza
As	188,980	0,400	1,998	100%
Cr	267,716	0,090	0,452	20%
Cu	327,395	0,142	0,710	20%
Ni	231,604	0,179	0,894	20%
P	213,618	0,536	2,680	20%
Pb	220,353	0,297	1,484	20%
Sc	361,383	0,075	0,377	20%
Zn	213,857	0,289	1,447	20%

3.3. Granulometria de finos

A grande maioria dos contaminantes é adsorvida pelos grãos finos (silte + argila), devido à maior superfície de contanto entre os dois (FORSTNER; SALOMONS, 1980). Considerando este fato, optou-se pela utilização da análise granulométrica apenas da fração fina das amostras coletadas.

Para saber a quantidade de silte e argila presente nas amostras, foi realizado o processo de peneiramento úmido, em que uma alíquota entre 10 e 15 g de sedimento seco foi lavada na peneira de malha 63 µm. O material retido nesta malha foi seco em estufa, a 40 ˚C, e posteriormente pesado para determinar a quantidade do teor de sedimento que possui diâmetro acima de 62 µm (ex.: areia). Após esta etapa, foi calculada a diferença do peso inicial (sedimento com fração fina) menos o peso final (sedimento sem fração fina) e, assim, foi possível determinar a quantidade de sedimento fino (silte + argila) presente em cada amostra.

3.4. Índices de Geoacumulação

3.4.1. Fator de Concentração

O primeiro índice de geoacumulação calculado neste trabalho foi o Fator de Concentração (Equação 1).

$$FC = \frac{[E]amostra}{[E]background}$$

(Equação 1)

onde,

$[E]_{amostra}$ Concentração do elemento, em mg kg^{-1}, na amostra analisada;

$[E]_{background}$ Concentração *background* do elemento, em mg kg^{-1}.

No caso deste trabalho, o valor de [E]*background* foi obtido a partir da concentração média da base dos testemunhos, em mg kg^{-1}. A média da base é uma média realizada entre os últimos 5 segmentos da base do testemunho.

Caso FC < 1, a concentração de tal elemento é mínima; se 1 < FC < 3, a concentração é moderada; se 3 < FC < 6, a concentração é considerável; e caso FC > 6, a concentração é alta (FUJITA et al., 2014).

Neste trabalho, o Fator de Concentração será utilizado apenas para calcular o índice PLI.

3.4.2. Fator de Enriquecimento

Um dos índices mais utilizados para geoacumulação de elementos traço e outros poluentes é o Fator de Enriquecimento (FE), o qual pode ser calculado pela Equação 2.

$$FE = \frac{\left({[E]}/{[N]}\right) amostra}{\left({[E]}/{[N]}\right) background}$$

(Equação 2)

onde,

[E] Concentração do elemento, em mg kg^{-1}, analisado na amostra;

[N] Concentração do elemento normalizador, em mg kg^{-1}, analisado na amostra.

Como no caso do FC, os valores de *background*, tanto para E quanto para N, são médias da base, em mg kg^{-1}. A média da base é uma média realizada entre os últimos cinco segmentos da base do testemunho.

O normalizador escolhido para este trabalho foi o elemento Sc, principalmente devido a: (1) o Sc é associado a sedimentos finos, os quais têm afinidade com metais; (2) é um elemento natural; e (3) não possui fontes antrópicas na área de estudo.

Os valores para este índice seguiram interpretação sugerida por SAKAN et al. (2009), ACEVEDO-FIGUEROA et al. (2006) e BIRCH (2003): se FE é menor que 1, não há enriquecimento por este elemento; $1 \leq FE \leq 3$, o enriquecimento é mínimo; $3 \leq FE \leq 5$, o enriquecimento é moderado; $5 \leq FE \leq 10$, enriquecimento moderadamente severo; $10 \leq FE \leq 25$, enriquecimento severo; $25 \leq FE \leq 50$, enriquecimento muito severo; e $FE > 50$, o enriquecimento do elemento presente é muito severo.

3.4.3. Pollution Load Index

Pollution Load Index (PLI) é um índice de geoacumulação que pode ser calculado pela Equação 3, em que se utilizam valores de FC.

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \text{ x } FC_2 \text{ x } FC_3 \text{ x } FC_4 \text{ x} \ldots \text{ x } FC_n}$$

(Equação 3)

PLI *Pollution Load Index*;

FC_n Fator de Concentração do elemento n analisado na amostra.

Quando PLI apresenta valor igual a 0, o ambiente é considerado em estado perfeito, sem contaminação. De um modo geral, quando PLI apresenta valores abaixo de 1, não existe poluição por metais/metaloides neste local. Caso PLI seja acima de 1, considera-se que o ambiente está poluído por tais elementos (TOMLINSON et al., 1980).

3.4.4. Sediment Pollution Index

O índice *Sediment Pollution Index* (SPI), proposto por SINGH et al. (2002), considera em sua fórmula o peso tóxico de cada elemento. Para tal, cada metal possui uma toxicidade: peso 1 para Cr e Zn, considerados menos tóxicos; peso 2 para Cu e Ni; peso 5 para o Pb; e 300 para o Cd. Seu cálculo segue a seguinte fórmula:

$$SPI = {\sum(FE \times Wm)}/{\sum Wm}$$

(Equação 4)

onde,

FE Fator de Enriquecimento para cada elemento analisado;

Wm Peso tóxico do metal *m.*

Para a discussão deste índice, os autores optaram por classificar os sedimentos em cinco classes: (SPI0) em que o valor obtido do índice varia de 0 a 2, considerando o sedimento natural; (SPI1) com variação de 2 a 5, onde o sedimento apresenta contaminação mínima; (SPI2) com variação de 5 a 10, no qual o sedimento possui contaminação moderada; (SPI3) em que o valor obtido varia de 10 a 20 e o sedimento está altamente contaminado; e (SPI4) em que os valores estão acima de 20 e o sedimento é considerado perigoso.

Uma das vantagens deste índice de geoacumulação é considerar o elemento normalizador em seu cálculo, evitando falsos valores.

4. Resultados e Discussão Prévia

4.1. Geocronologia recente com os radionuclídeos ^{210}Pb, ^{226}Ra e ^{137}Cs

Dentre os modelos de taxa de sedimentação com ^{210}Pb, o selecionado para o Rio Guaíba foi o CRS, principalmente devido à forte dinâmica que este corpo aquoso apresenta. Seria portanto incoerente considerar uma taxa de sedimentação constante.

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os resultados obtidos para os testemunhos G1, G2 e G3, respectivamente. Como houve presença de alguns *outliers*, estes foram removidos e, a fim de realizar um bom estudo de reconstrução ambiental, optou-se por desenvolver a equação polinomial de ordem 3 de acordo com a profundidade e a idade obtidas para cada testemunho, calculando por essa equação os anos para todas as secções sedimentares. Os gráficos de cada coluna sedimentar estão apresentados, assim como o R^2 e as equações de cada testemunho, no Anexo I.

4. 1. 1. Testemunho G1

Tabela 7: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G1

Guaíba G1						
Profundidade (cm)	**Idade**	**Deposição (ano)**	**f (g cm-2 a-1)**		**v (cm a-1)**	
			Valor	**Erro**	**Valor**	**Erro**
0	1,62	2014	0,94	0,14	1,18	0,17
2	2,37	2013				
4	4,45	2010	0,72	0,12	0,96	0,16
6	7,91	2007	0,48	0,07	0,6	0,09
8	8,24	2005				
10	9,42	2003				
12	10,53	2001				
14	16,70	2000	0,34	0,04	0,29	0,04
16	16,70	1998				
18	19,16	1997	0,88	0,12	0,78	0,11
20	19,16	1995				
22	20,45	1994				
24	24,46	1991	0,57	0,08	0,47	0,06
26	29,12	1989	0,48	0,07	0,39	0,06
28	39,32	1986	0,20	0,02	0,16	0,02
30	39,32	1982				
32	40,37	1977				
34	43,87	1972	0,57	0,08	0,54	0,08
36	51,85	1966	0,24	0,04	0,23	0,04
38	51,85	1958				
40	66,11	1950	0,13	0,02	0,11	0,02
42	66,11	1940				
44	92,75	1928	0,05	0,01	0,05	0,01
46	92,75	1915				
48	131,32	1901	0,02	0,00	0,02	0,00
50	131,32	1885				
52	137,03	1867	0,14	0,02	0,32	0,05
54	180,83	1847	0,01	0,00	0,02	0,00

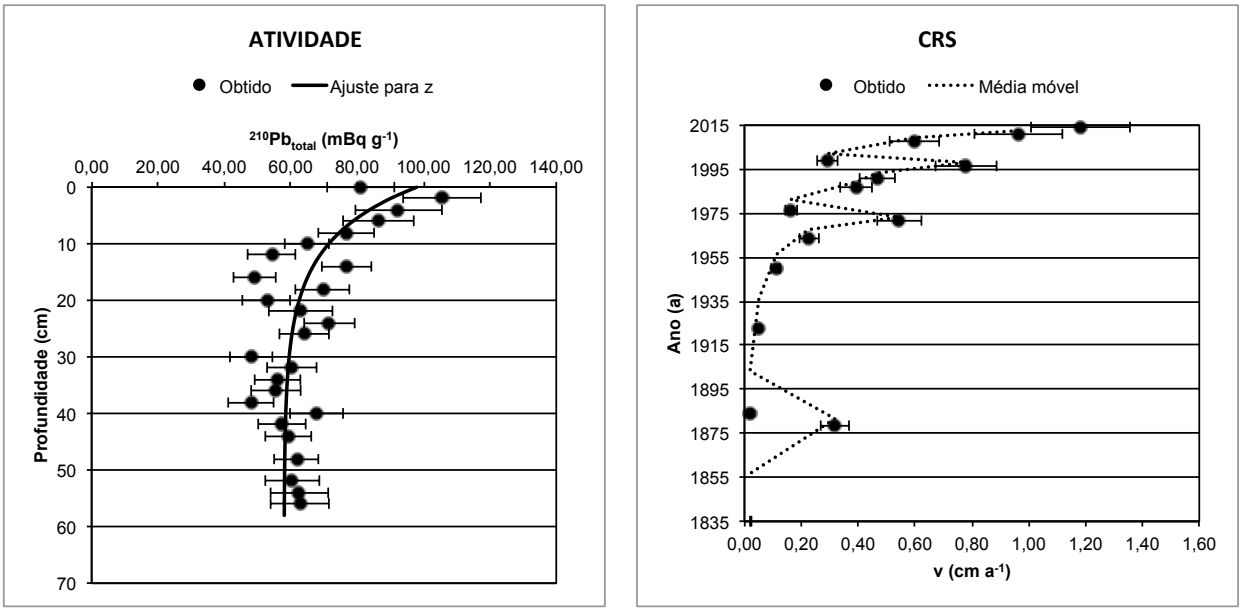
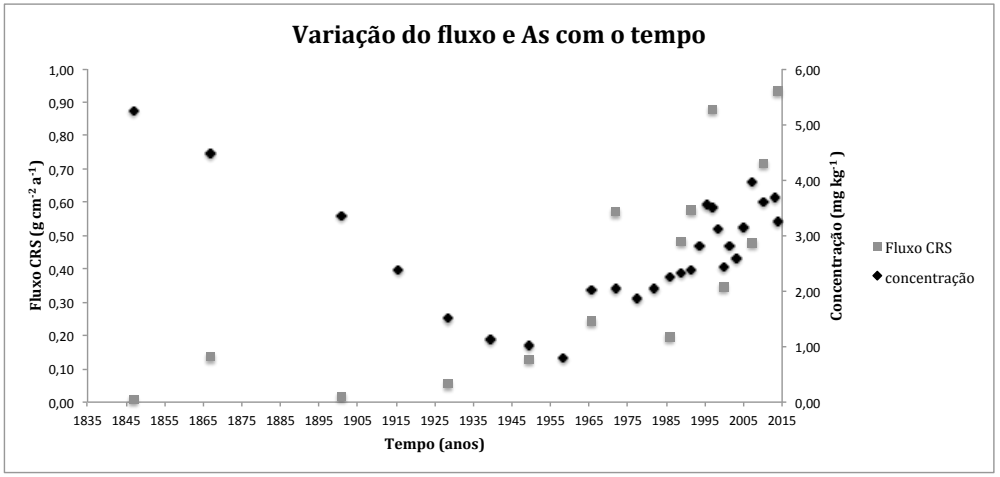
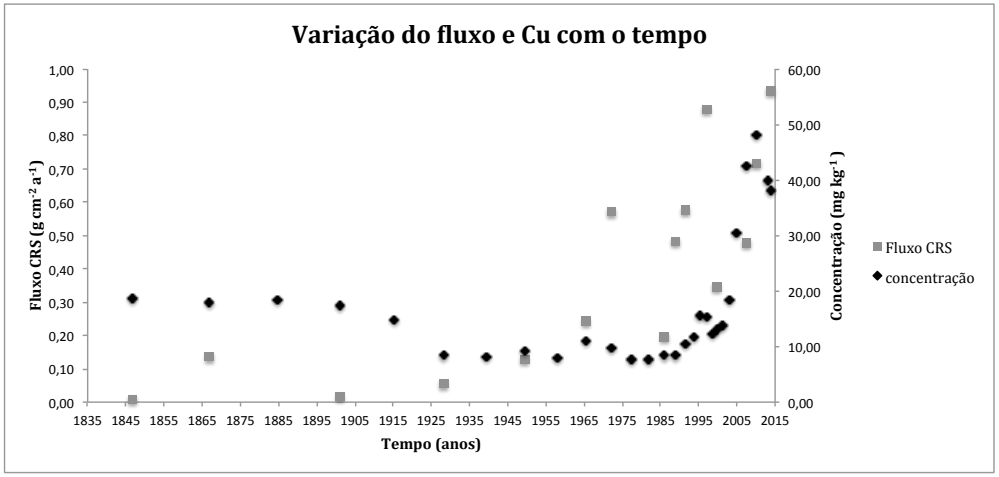


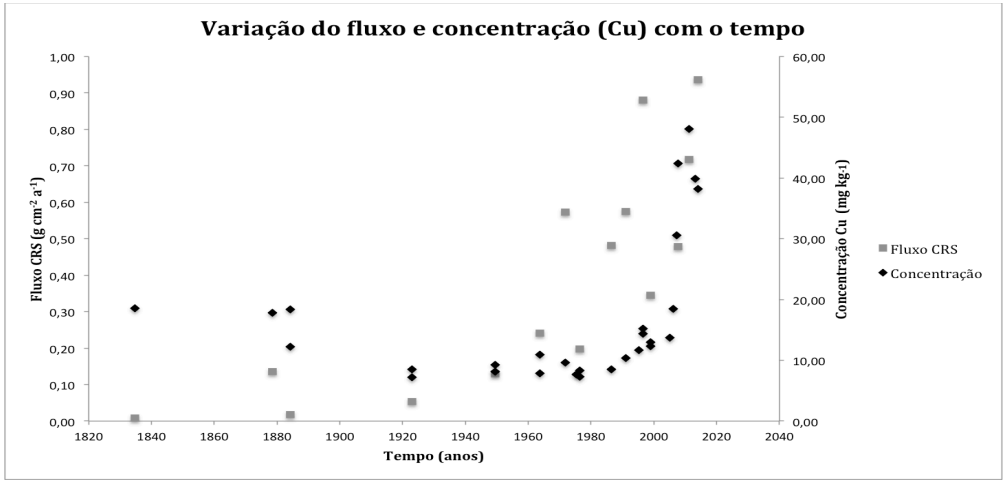
Figura 9: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita).

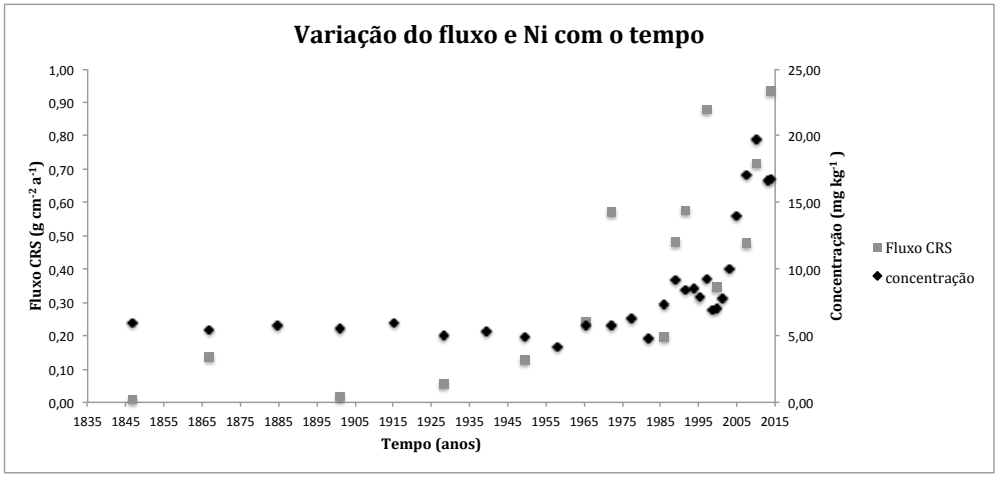
A Figura 9 reproduz a atividade de $^{210}Pb_{total}$ de acordo com a profundidade do testemunho G1 e as taxas de sedimentação relacionadas com os anos obtidos com o modelo CRS. Nota-se que foi possível realizar uma boa medição de $^{210}Pb_{total}$ ao longo das amostras, e que as taxas de sedimentação mais altas ocorreram após a década de 1990. O valor médio da taxa de sedimentação para este testemunho foi de 0,41 ± 0,06 cm ano^{-1}, e o fluxo foi de 0,38 ± 0,06 g cm^{-2} ano^{-1}.

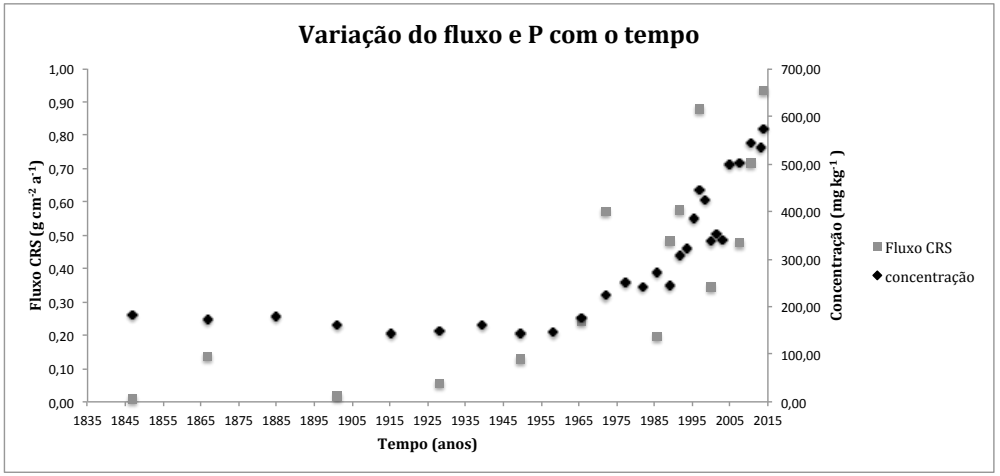
A Figura 10 apresenta a distribuição dos elementos analisados de acordo com o fluxo obtido pelo modelo CRS para, aproximadamente, os últimos 200 anos. Nota-se que elementos como Cr, Ni e P acompanharam o fluxo; e As, Cu, Pb, Sc e Zn apresentaram maiores semelhanças com a granulometria de finos. Até 1977 o fluxo era responsável principalmente pelo aporte de sedimentos grossos no ponto de coleta. Após este ano, o fluxo foi mais representativo para o aumento da granulometria de finos, assim como para as concentrações dos elementos analisados.

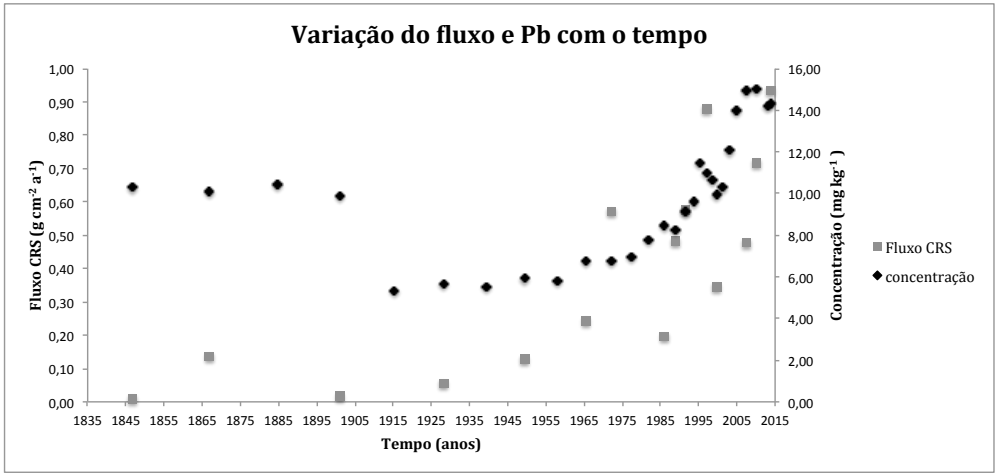

Variação do fluxo e As com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração

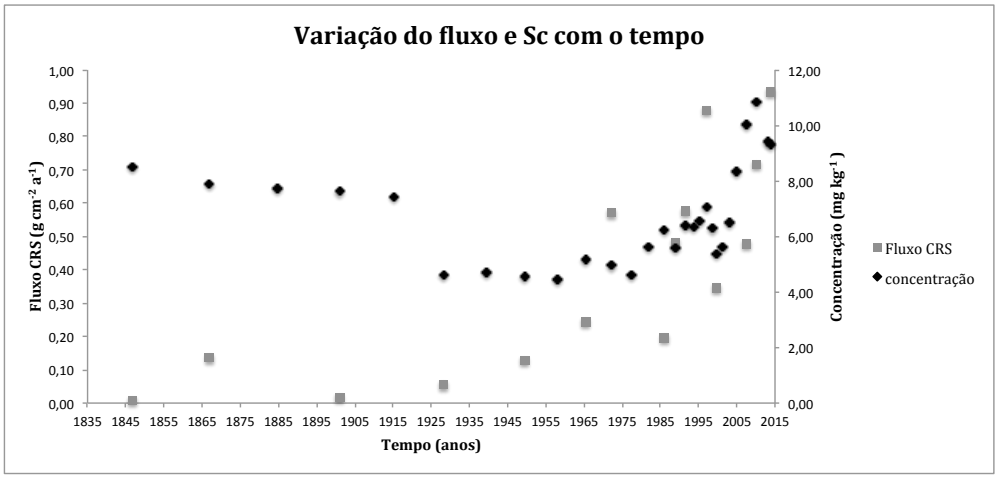

Variação do fluxo e Cu com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração

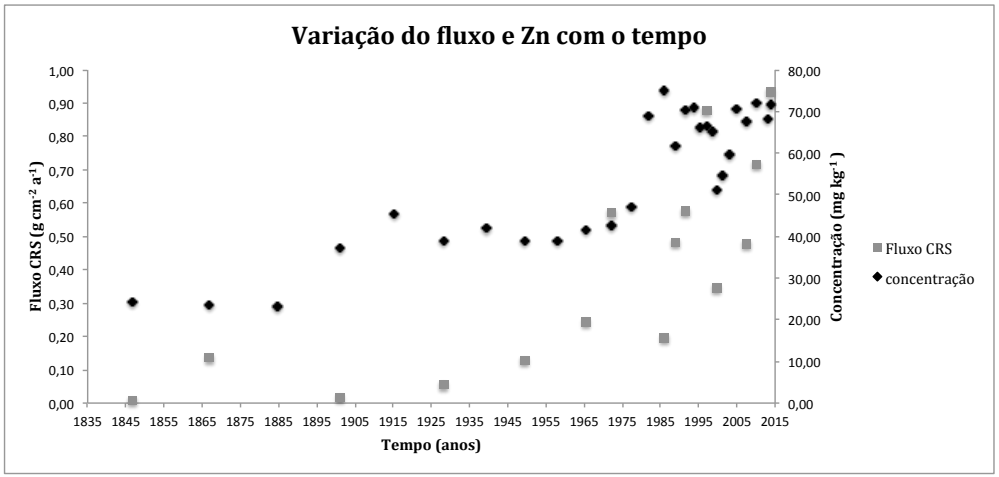

Variação do fluxo e concentração (Cu) com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração Cu (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

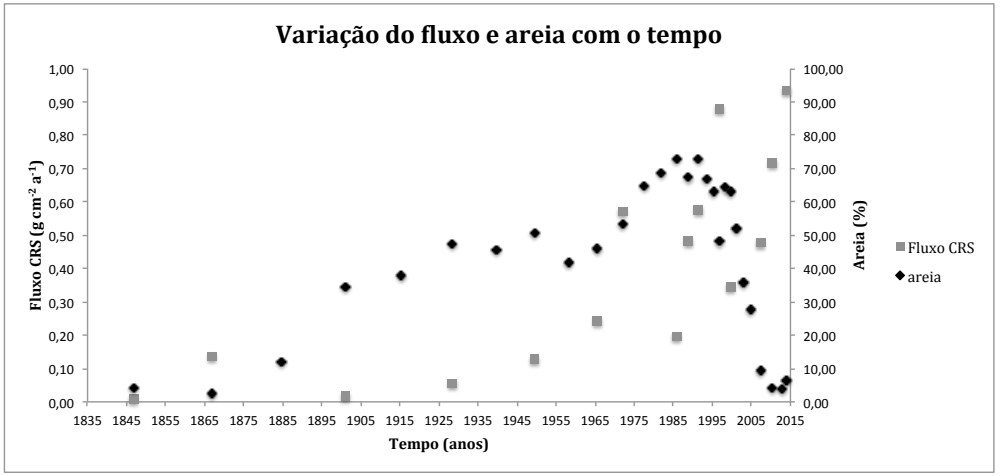

Variação do fluxo e Ni com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração


Variação do fluxo e P com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração


Variação do fluxo e Pb com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração


Variação do fluxo e Sc com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração


Variação do fluxo e Zn com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
concentração



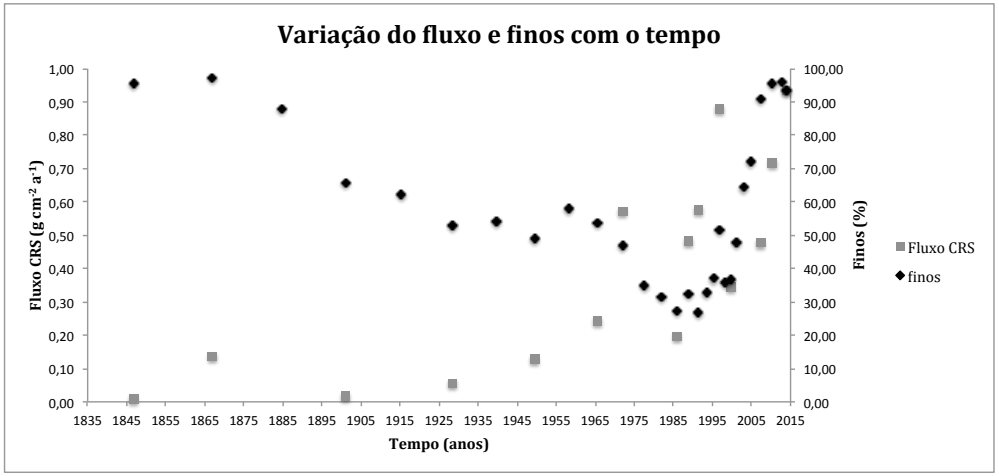


Figura 10: Variação do fluxo obtido com o modelo CRS e a concentração de cada elemento de acordo com a datação obtida

3.1.2. Testemunho G2

Tabela 8: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G2

Guaíba G2						
			f (g cm^{-2} a^{-1})		v (cm a^{-1})	
Profundidade (cm)	**Idade (ano)**	**Deposição (ano)**	**Valor**	**Erro**	**Valor**	**Erro**
0	3,77	2014	0,7	0,09	0,53	0,07
2	7,21	2013	0,77	0,1	0,55	0,07
4	9,64	2009	0,92	0,13	0,66	0,09
6	11,98	2005	0,63	0,08	0,68	0,09
8	14,02	2002	0,53	0,07	0,88	0,12
10	15,84	2000	0,53	0,08	1,02	0,15
12	16,77	1998	0,97	0,16	2,07	0,34
14	18,24	1996	0,58	0,09	1,31	0,19
16	19,85	1995	0,52	0,08	1,22	0,18
18	22,03	1993	0,38	0,05	0,88	0,12
20	23,87	1992	0,47	0,07	1,08	0,16
22	25,86	1991	0,45	0,07	0,98	0,15
24	29,17	1989	0,26	0,04	0,57	0,08
26	32,68	1988	0,25	0,03	0,54	0,07
28	36,86	1986	0,21	0,03	0,45	0,06
30	38,52	1985	0,51	0,08	1,13	0,18
32	39,89	1982	0,62	0,1	1,49	0,24
34	42,01	1980	0,42	0,07	0,91	0,16
36	42,01	1977				
38	42,90	1973				
40	48,19	1969	0,15	0,02	0,34	0,04
42	52,95	1964	0,17	0,03	0,4	0,06
44	53,54	1959				
46	56,83	1953	0,25	0,04	0,58	0,1
48	66,87	1946	0,08	0,01	0,17	0,02
50	72,61	1938	0,15	0,02	0,33	0,05
52	83,32	1929	0,08	0,01	0,15	0,02
54	105,92	1919	0,03	0	0,06	0,01
56	114,47	1907	0,09	0,02	0,2	0,04
58		1895				
60		1881				
62		1866				
64		1850				
66		1832				

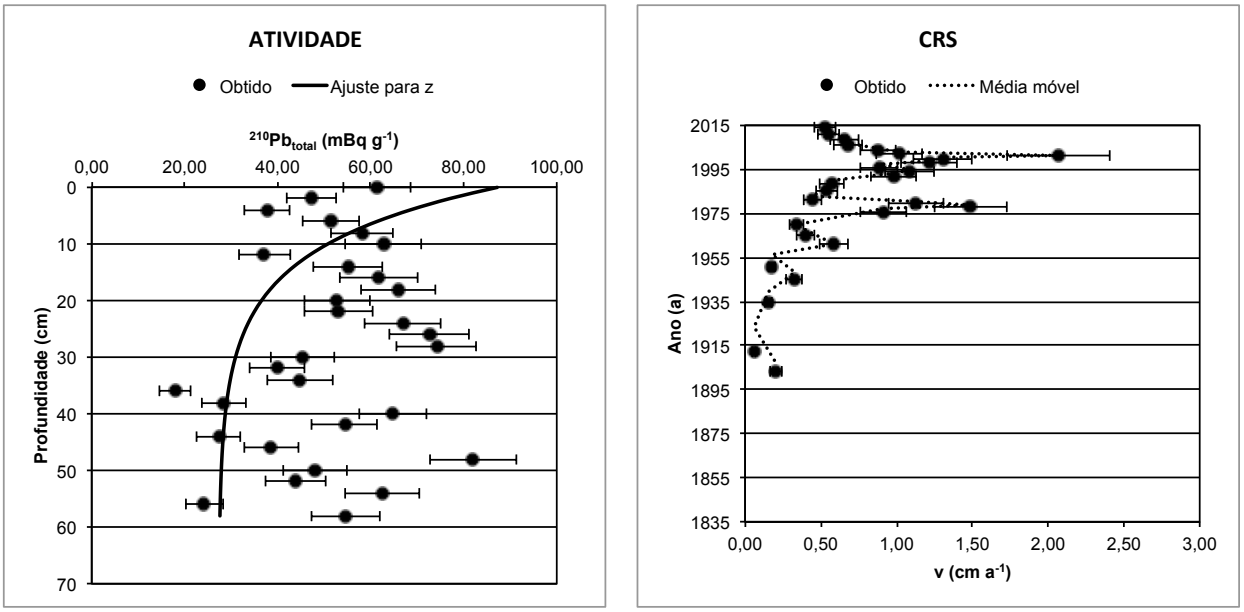
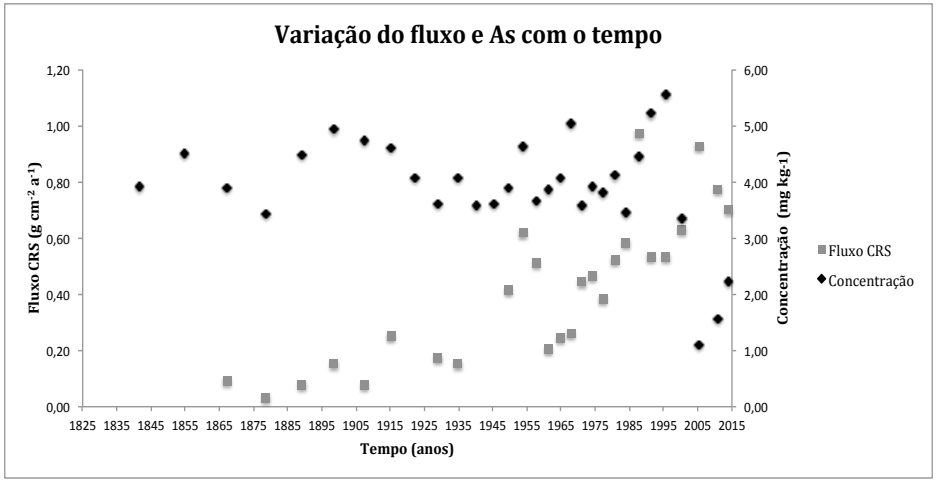
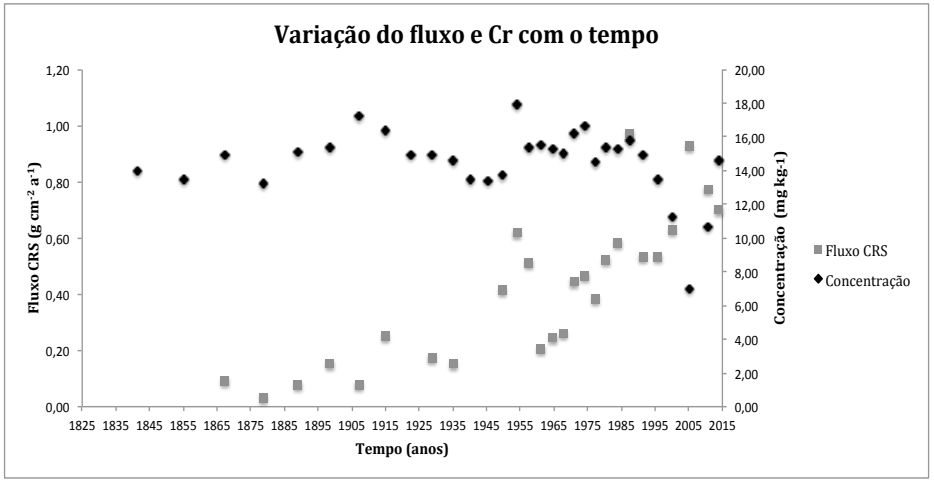
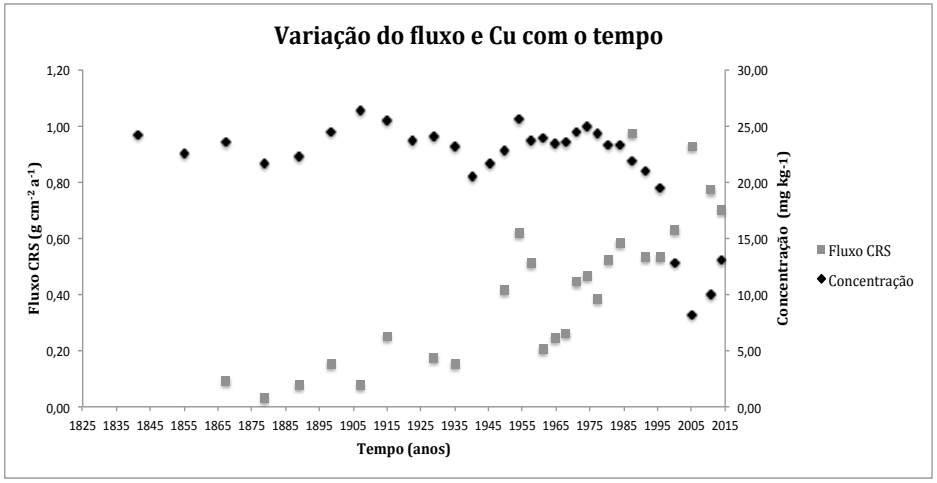


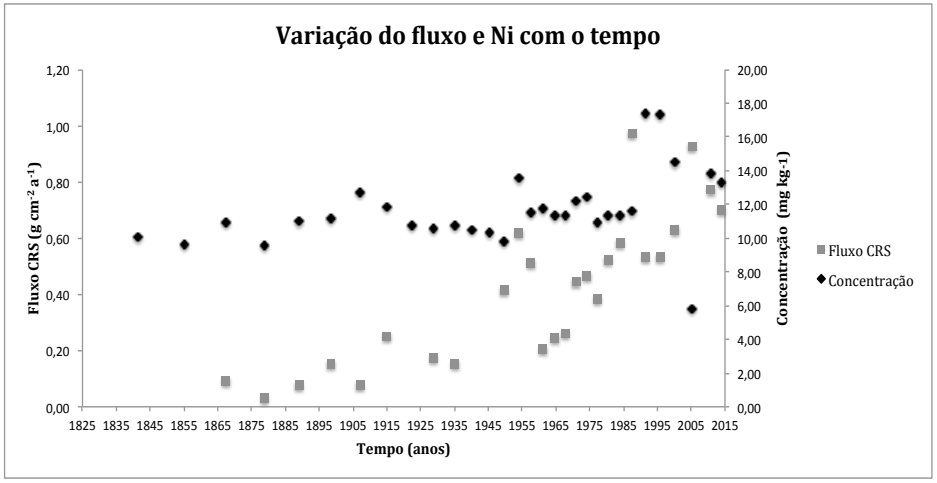
Figura 11: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita).

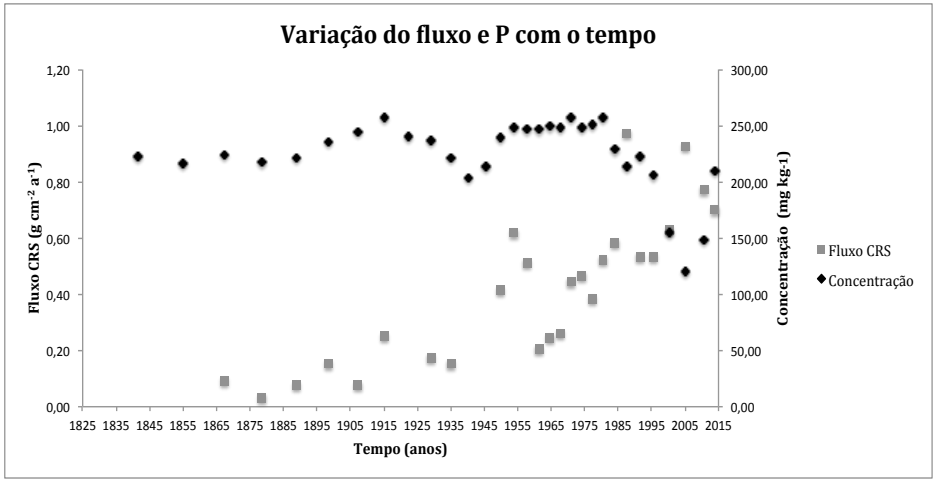
Este testemunho diferenciou-se dos demais pelo fato do $^{210}Pb_{total}$ não ter apresentado um bom resultado, com valores dispersos no decorrer das amostras. A taxa de sedimentação para este testemunho apresentou dois picos visíveis: 1,49 cm ano^{-1} em 1982 (32 cm); e 2,07 cm ano^{-1} em 1998 (12 cm) (Figura 11). A variação na taxa de sedimentação foi maior para este testemunho, e seu valor médio foi de 0,74 ± 0,11 cm ano^{-1}. O valor do fluxo para o testemunho G2 foi de 0,41 ± 0,06 g cm^{-2} ano^{-1}.

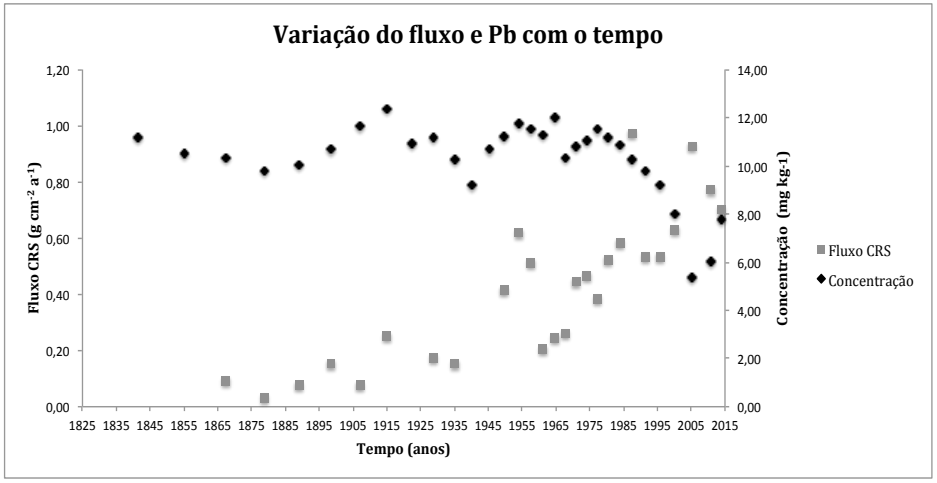

Variação do fluxo e As com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

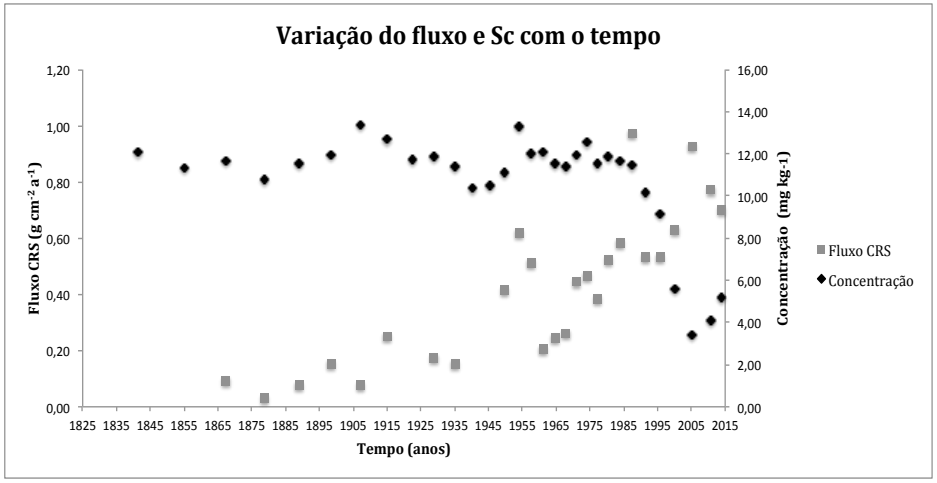

Variação do fluxo e Cr com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

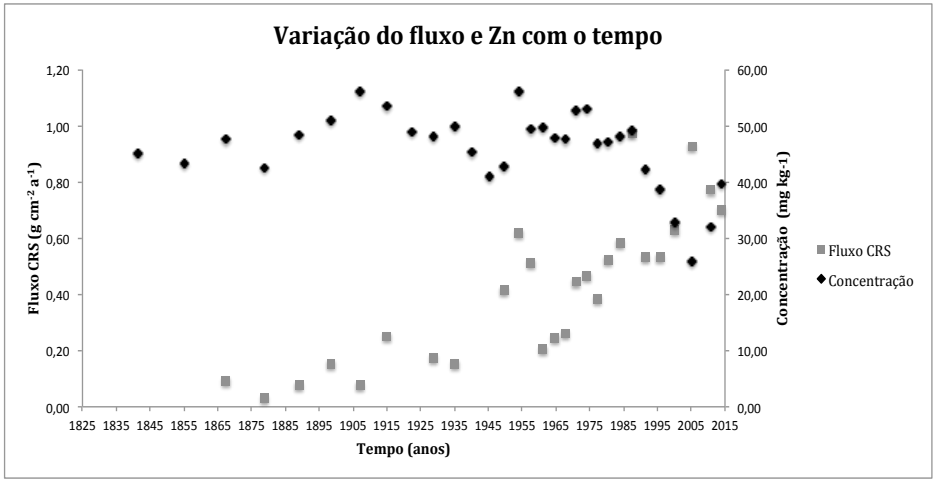

Variação do fluxo e Cu com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Ni com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e P com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Pb com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Sc com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Zn com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

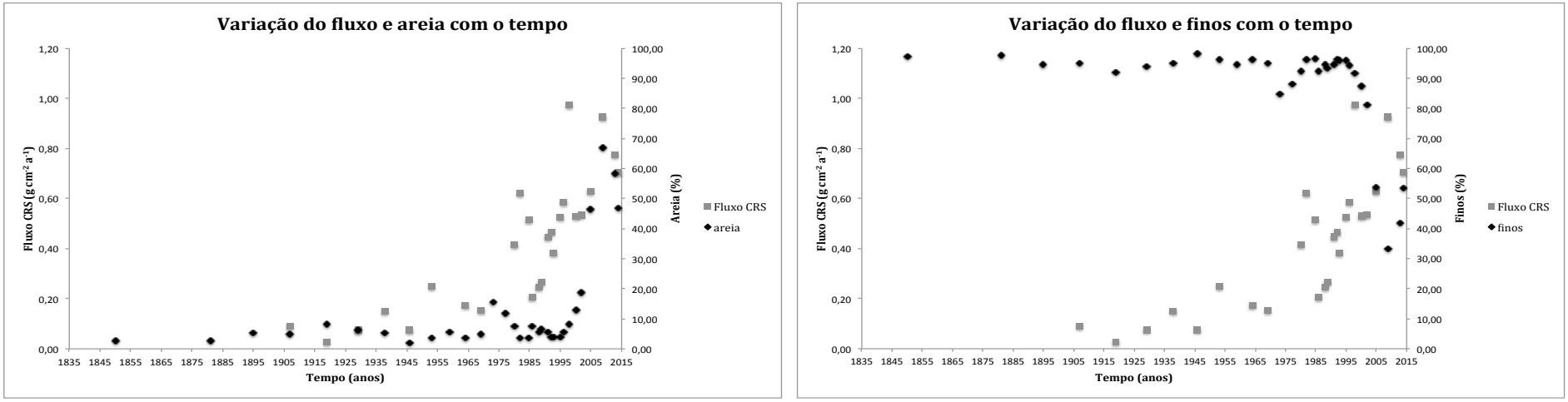


Figura 12: Variação do fluxo obtido com o modelo CRS e a concentração de cada elemento de acordo com a datação obtida

As concentrações dos elementos e a porcentagem de sedimentos finos apresentaram-se praticamente constantes no decorrer do tempo, com uma diminuição a partir do ano 1998, juntamente com um decréscimo na taxa de sedimentação. Já a porcentagem de sedimentos grossos acompanhou o fluxo obtido pelo modelo CRS (Figura 12).

3.1.3. Testemunho G3

Tabela 9: Resultados obtidos pelo espectrômetro gama para o testemunho G3.

Guaíba G3						
Profundidade (cm)	**Idade (ano)**	**Deposição (ano)**	**f (g cm^{-2} a^{-1})**		**v (cm a^{-1})**	
			Valor	**Erro**	**Valor**	**Erro**
0	3,74	2014	0,26	0,03	0,48	0,06
2	6,92	2008	0,33	0,03	0,62	0,07
4	12,02	2005	0,21	0,02	0,37	0,04
6	14,08	2001				
8	18,82	1998	0,26	0,03	0,4	0,05
10	23,16	1994	0,34	0,04	0,49	0,06
12	29,22	1990	0,28	0,04	0,32	0,05
14	34,03	1986	0,38	0,05	0,39	0,05
16	44,44	1982	0,14	0,02	0,14	0,02
18	44,44	1978				
20	46,13	1974	0,45	0,06	1,08	0,15
22	46,13	1969				
24	47,22	1965				
26	49,59	1960	0,29	0,05	0,75	0,12
28	57,04	1955	0,08	0,01	0,24	0,04
30	59,56	1950	0,25	0,04	0,75	0,11
32	62,78	1945	0,22	0,03	0,67	0,09
34	63,97	1940				
36	72,19	1934	0,1	0,01	0,21	0,03
38	73,46	1929				
40	80,44	1923	0,1	0,01	0,25	0,04
42	81,54	1917				
44	85,69	1911	0,17	0,02	0,44	0,06
46	93,48	1905	0,08	0,01	0,22	0,03
48	124,12	1898	0,01	0	0,04	0,01
50	124,41	1892				
52	126,29	1885				
54	126,29	1878				
56	142,35	1870	0,04	0,01	0,09	0,02
58		1863				
60		1855				
62		1847				
64		1839				

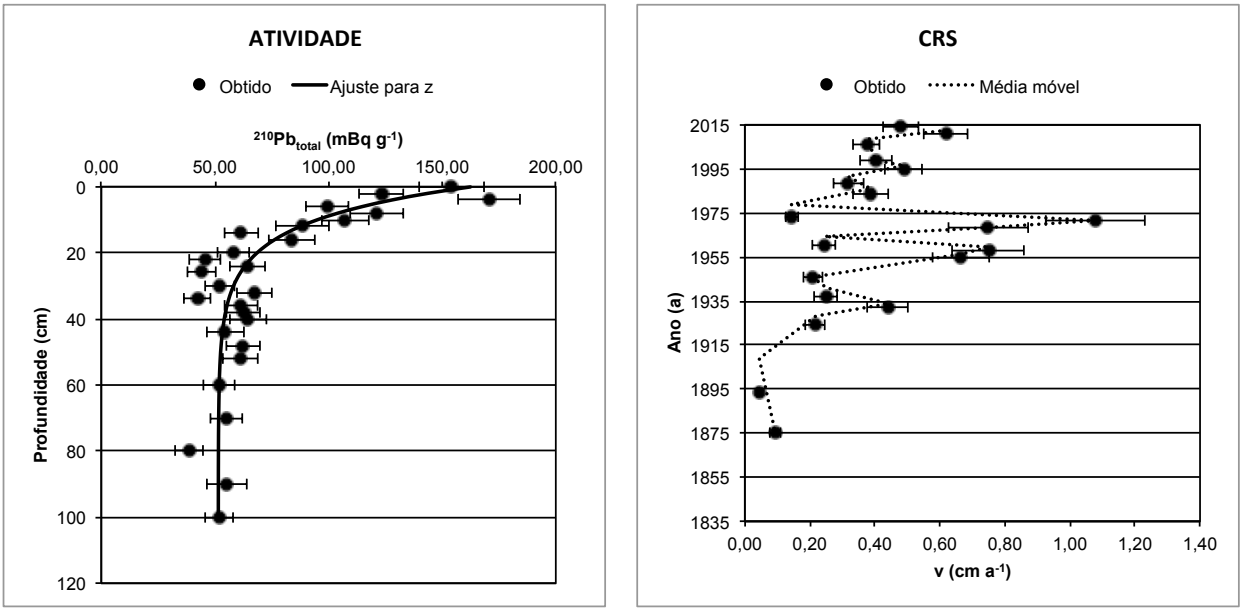
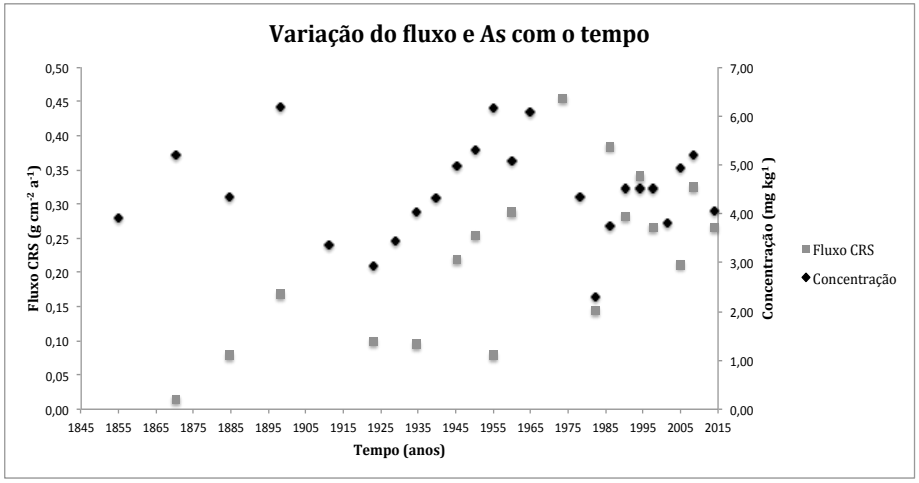
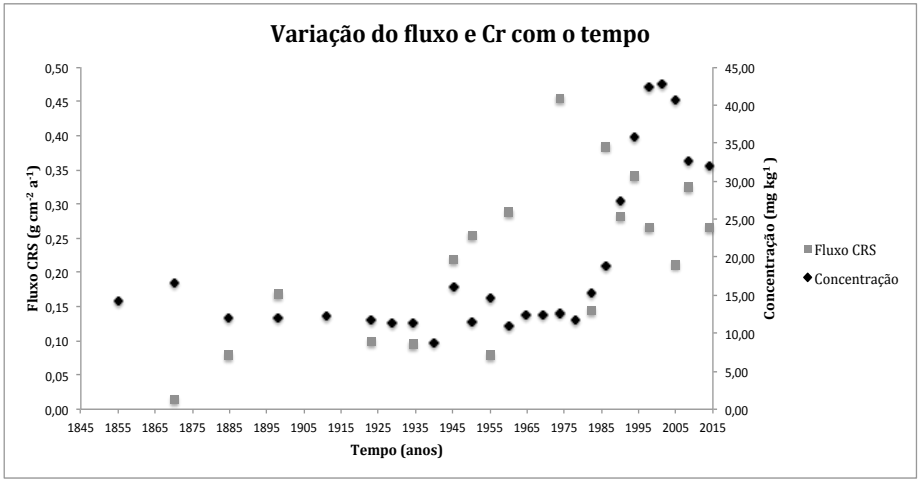


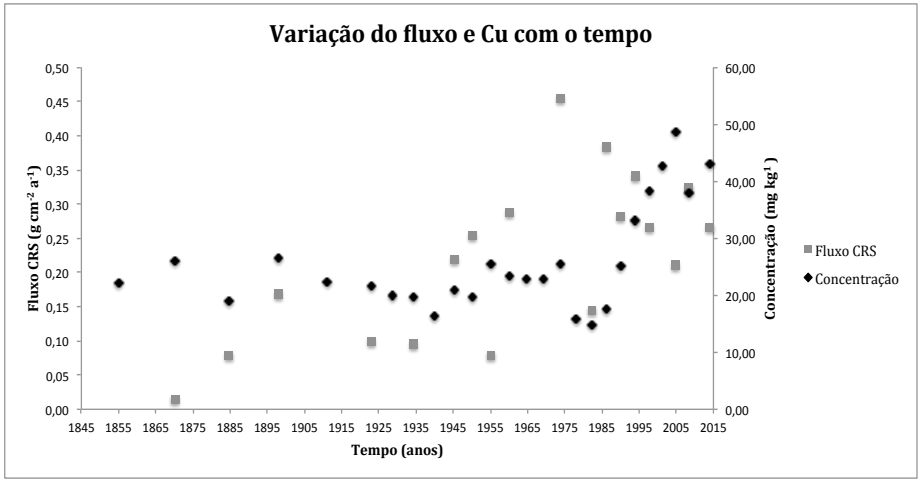
Figura 13: Perfil de atividade do ^{210}Pb de acordo com a profundidade (esquerda); Taxa de sedimentação de acordo com os anos obtidos pelo modelo CRS (direita).

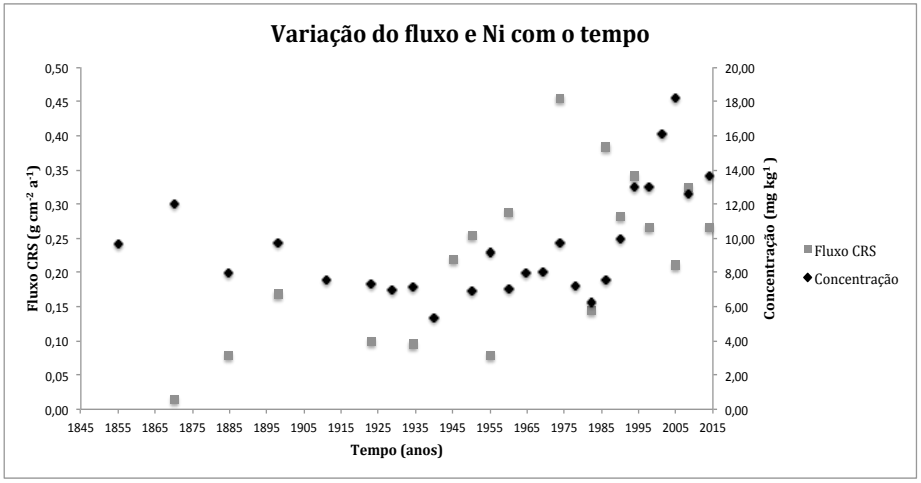
A contagem do $^{210}Pb_{total}$ foi satisfatória para este testemunho e sua taxa de sedimentação apresentou uma distribuição similar com a do testemunho G1 (Figura 13), apesar de seus respectivos ambientes deposicionais serem considerados diferentes (NICOLODI et al., 2010). O valor médio da taxa de sedimentação para G3 foi de 0,42 ± 0,06 cm ano^{-1}, e seu fluxo foi de 0,21 ± 0,03 g cm^{-2} ano^{-1}, o menor dentre os três testemunhos.

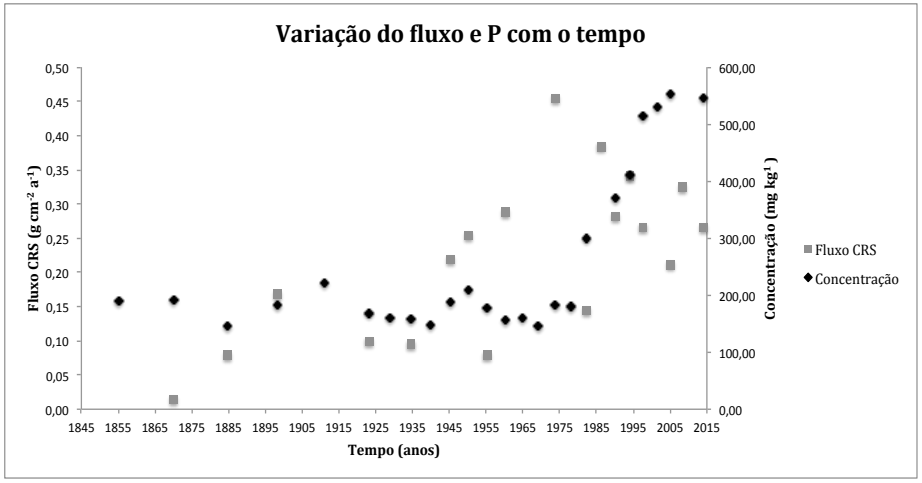
Os comportamentos dos elementos e da granulometria de finos são diferentes comparados aos demais testemunhos. Para Cr, Cu, P, Ni e Zn, o fluxo CRS possui uma distribuição oposta a estes elementos. O mesmo ocorre para o Sc e a porcentagem de finos. No entanto, quando o fluxo CRS diminui, após 1994, ocorre um aumento tanto para a concentração de Sc como para a granulometria de silte e argila (Figura 14).

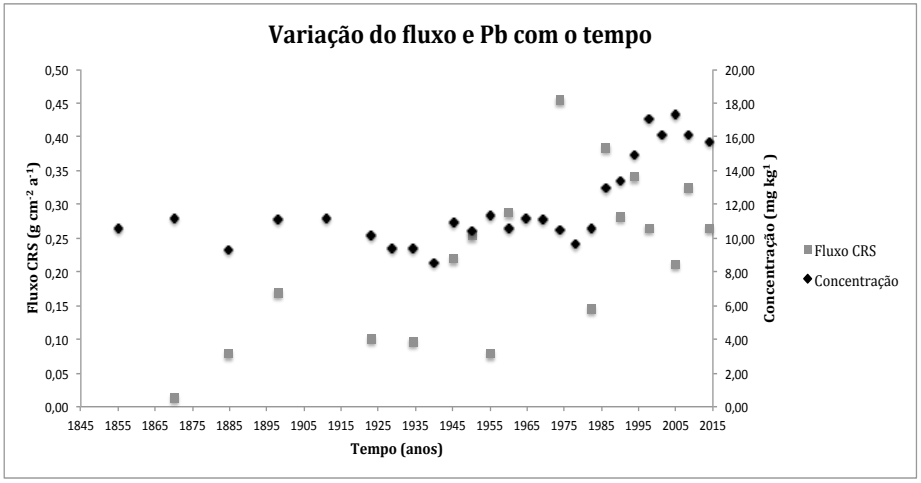

Variação do fluxo e As com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

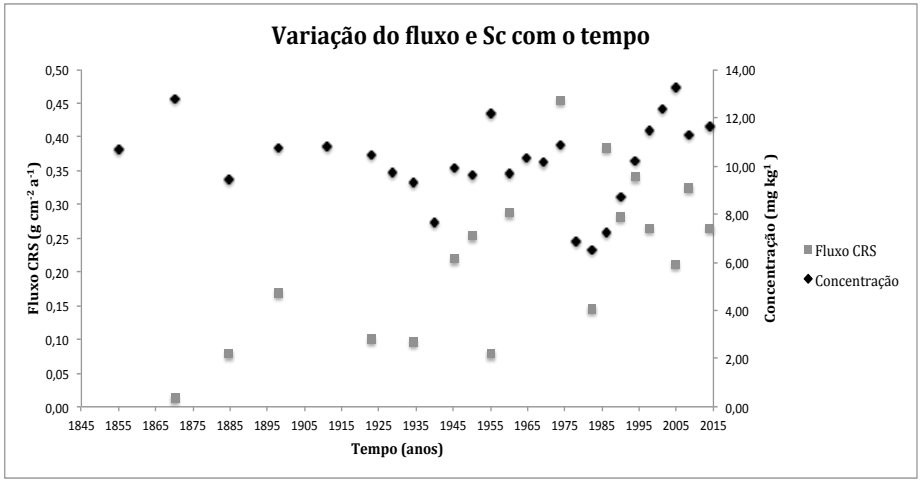

Variação do fluxo e Cr com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

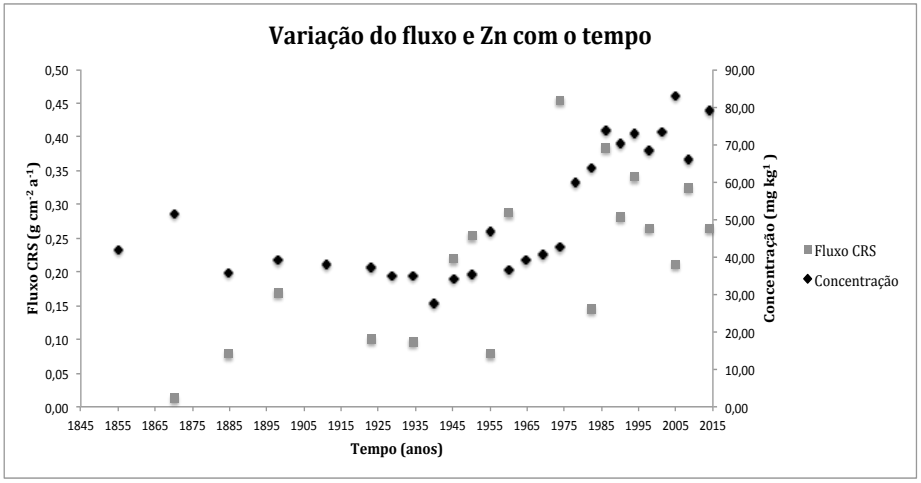

Variação do fluxo e Cu com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração

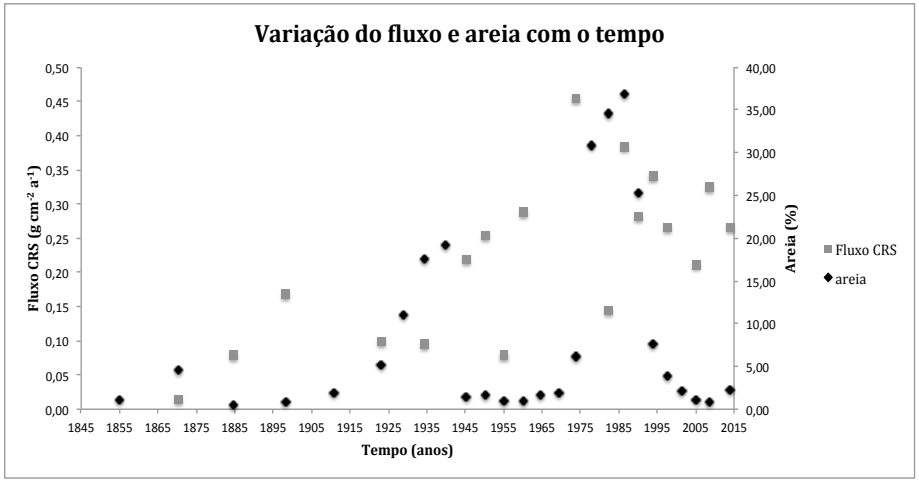

Variação do fluxo e Ni com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e P com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Pb com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Sc com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração


Variação do fluxo e Zn com o tempo
Fluxo CRS (g cm-2 a-1)
Concentração (mg kg-1)
Tempo (anos)
Fluxo CRS
Concentração



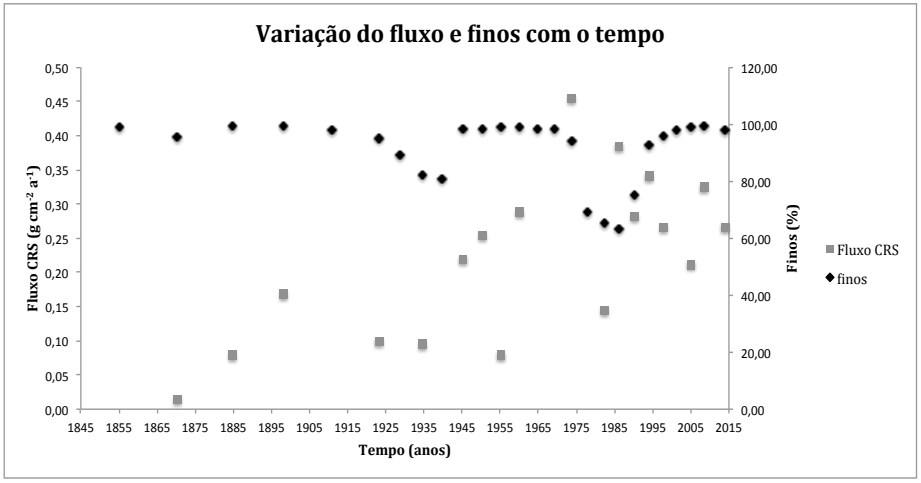


Figura 14: Variação do fluxo e datação obtidos com o modelo CRS de acordo com a concentração de cada elemento e porcentagem granulométrica

4.2. Granulometria de finos

A determinação da granulometria de finos (silte e argila) é importante principalmente devido ao fato deste trabalho utilizar a concentração de elementos traço como *proxies*, que são facilmente adsorvidos por sedimentos finos. Os perfis granulométricos de cada testemunho estão representados na Figura 15.

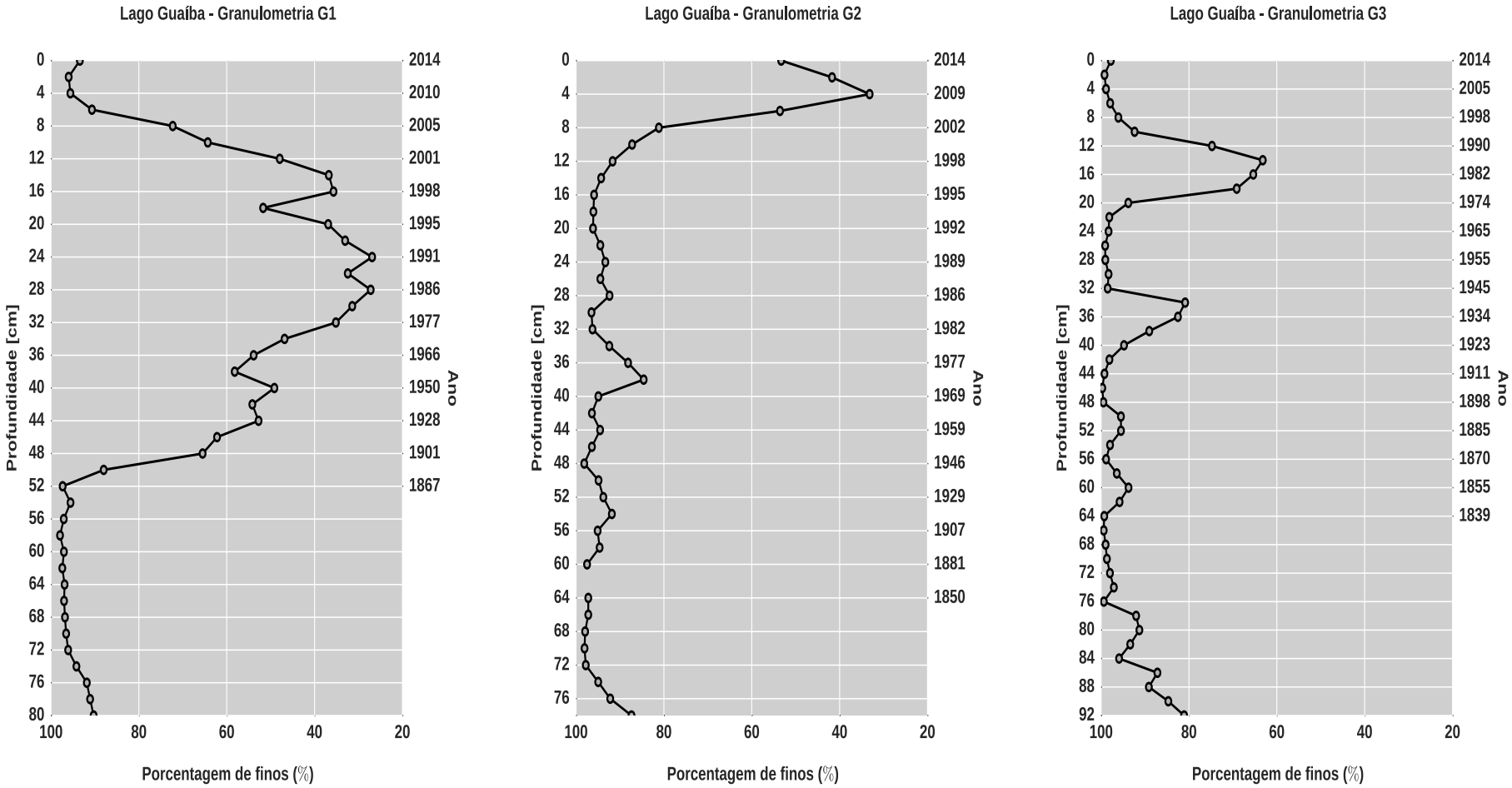


Figura 15: Perfis granulométricos (porcentagem de finos) dos testemunhos analisados

Nota-se que, no testemunho G1, a partir de 1867, a quantidade de finos sofreu uma alteração, variando de cerca de 90 para 50 %, atingindo 26,90 % em 1991. Este testemunho está localizado em um ambiente transicional (NICOLODI et al., 2010), portanto esta diminuição de silte e argila pode estar relacionada com uma alteração hidrodinâmica ou deposicional neste ponto.

Em G2, até aproximadamente 1998, a porcentagem de finos era praticamente constante, variando entre 90 e 99 %. Após este ano, houve um decréscimo de silte e argila, atingindo o mínimo de 33,17 % em 2009.

O testemunho G3 apresentou, em sua maioria, variações entre 80 e 99 %, com uma diminuição a partir de 1969, atingindo o mínimo, 63,20 %, em 1986, retornando a porcentagens mais altas a partir de 1998.

Tanto G2 quanto G3 estão localizados em ambientes considerados deposicionais, nos quais espera-se que haja predominância de sedimentos finos (NICOLODI et al., 2010), como foi encontrado em grande parte de ambos os perfis. Portanto, o decréscimo na deposição de finos nestes pontos deve-se a eventos climáticos ou antropogênicos, que como consequência alteraram a granulometria de cada coluna sedimentar, que serão explicados posteriormente.

4.3. Relação dos elementos analisados com a porcentagem de finos

A utilização de um elemento normalizador é considerada importante em estudos de geoacumulação de possíveis contaminantes, sobretudo pelo fato do normalizador ter forte afinidade com os sedimentos finos. Neste estudo, o Sc foi escolhido para tal função, considerando que este elemento natural não é utilizado em atividades antrópicas nos locais de amostragem e não sofre diagênese nos arredores da área de estudo.

Espera-se que a correlação entre o Sc e os sedimentos finos possua um número de Pearson (r) acima de 0,75, e que seja significativa ($p < 0,05$). A Tabela 10 demonstra os números de Pearson entre Sc e finos e a Tabela 11, os valores de p obtidos para os três testemunhos analisados com os finos.

Tabela 10: Número de Pearson (r) entre Sc e porcentagem de finos para os testemunhos analisados

	G1	G2	G3
Número de Pearson (*r*)	0,85	0,97	0,76

Tabela 11: Valores de "p" para os elementos analisados e a granulometria de finos em cada testemunho (α = 0,05)

	Testemunhos		
	G1	G2	G3
As	$p < 0,05$	$p < 0,05$	**0,0770**
Cr	$p < 0,05$	$p < 0,05$	**0,4382**
Cu	$p < 0,05$	$p < 0,05$	$p < 0,05$
Ni	$p < 0,05$	**0,5943**	$p < 0,05$
P	**0,6847**	$p < 0,05$	**0,2398**
Pb	$p < 0,05$	$p < 0,05$	$p < 0,05$
Sc	$p < 0,05$	$p < 0,05$	$p < 0,05$
Zn	$p < 0,05$	$p < 0,05$	**0,1901**

Com base nas Tabelas 10 e 11, é possível visualizar que o número de Pearson entre Sc e finos possui valores acima de 0,75, além da correlação entre Sc e porcentagem de finos ser significativa ($p < 0,05$). Tais fatos corroboram a teoria inicial de que o Sc é um bom normalizador para o Rio Guaíba.

Para o testemunho G1, a correlação de finos não foi significativa com o P. Normalmente, este elemento é utilizado dentro de residências, como em detergentes, na fabricação de fertilizantes e também pode ser relacionado à lixiviação de um local. De um modo geral, este elementos possui fontes difusas, podendo ser encontrado tanto em efluente doméstico como industrial. O processo de erosão e seu uso na agricultura e/ou em casas e indústrias podem ter disponibilizado maiores concentrações deste elemento para o meio, o que causou um valor de $p > 0,05$.

Em G2, o único elemento que não apresentou $p < 0,05$ foi o Ni. Isto ocorreu devido a concentrações obtidas entre 1998 e 2002. A porcentagem de finos e a concentração dos demais elementos analisados diminuíram entre estes anos, enquanto a concentração de Ni aumentou. Uma das possibilidades para este aumento é a utilização de Ni em indústrias ou em fertilizantes nos cultivos próximos ao local de coleta. Devido a estas concentrações, houve um enriquecimento neste mesmo período, como será apresentado nos próximos resultados, o que constata $p > 0,05$.

O testemunho G3 foi o que apresentou uma maior quantidade de *proxies* com valores não significativos. Como será discutido posteriormente, esta coluna sedimentar mostrou-se a mais relevante no caso de um estudo de influência antrópica na região, apesar de localizar-se no ponto mais distante do polo industrial de Porto Alegre dentre os três locais de coleta.

Pelos resultados obtidos, é possível notar que cada testemunho apresenta um comportamento diferente. No entanto, todos demonstraram que o Sc foi uma escolha adequada para caracterizar a granulometria de finos, sendo capaz de representar no mínimo 75 % das amostras de cada coluna sedimentar.

4.4. Concentração dos elementos traço e índices de geoacumulação

Para analisar a concentração dos elementos traço estudados (As, Cr, Cu, Pb e Zn), foram utilizados os limites ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*) e PEL (*Probable effect level*), estabelecidos pelo "*Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*" (Tabela 12). O ISQG representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos à biota. Caso o valor de concentração esteja entre os limites ISQG e PEL, tais elementos podem, ocasionalmente, ter efeitos adversos aos organismos. O valor de PEL representa a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos à biota.

Tabela 12: Valores de ISQG e PEL, em mg kg^{-1}, estabelecidos pelo "Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life"

Elementos	ISQG (mg kg^{-1})	PEL (mg kg^{-1})
As	5,90	17,00
Cr	37,30	90,00
Cu	35,70	197,00
Pb	35,00	91,30
Zn	123,00	315,00

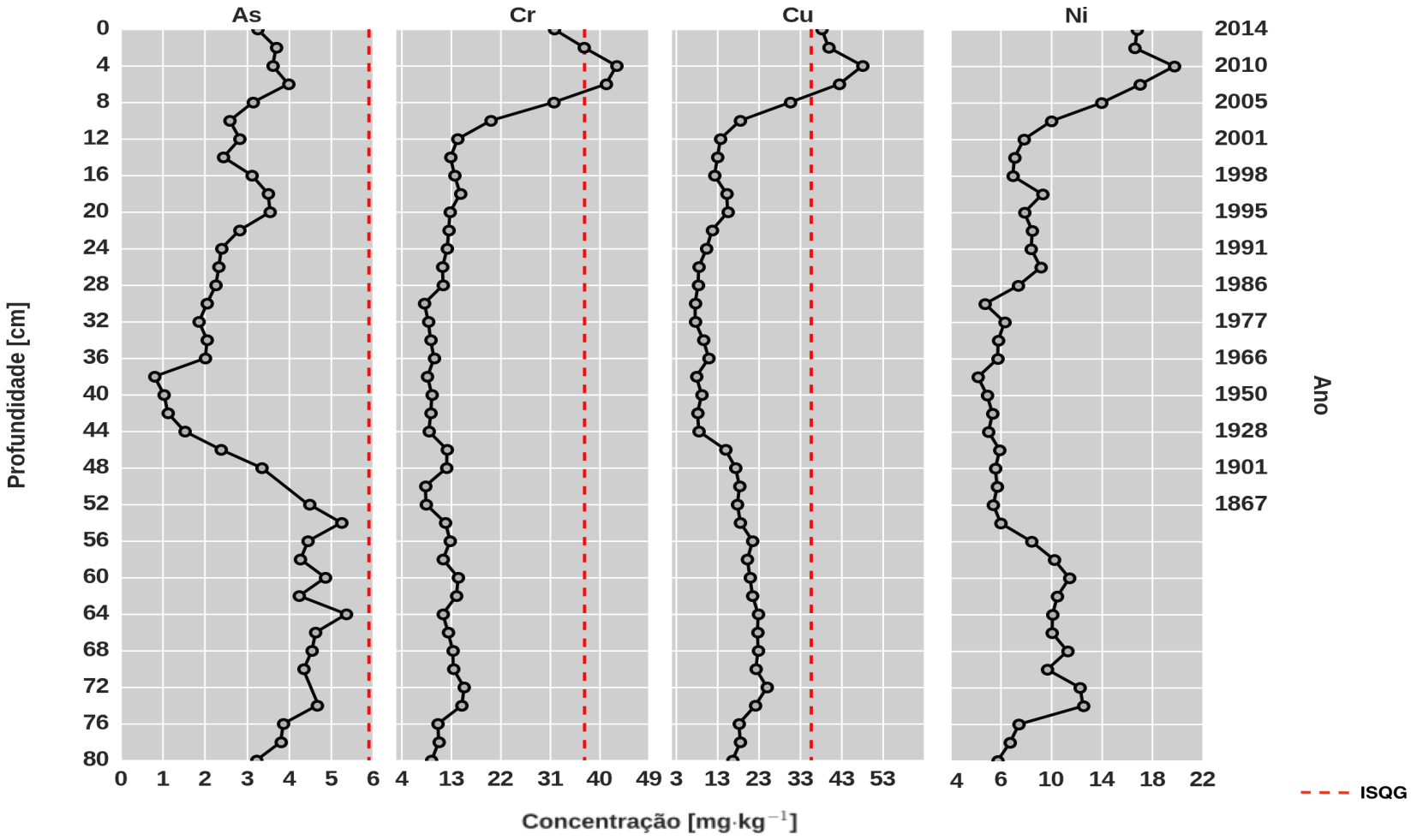
4.4.1. Testemunho G1

Tabela 13: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G1

Elemento	Mínimo mg kg^{-1}	Máximo mg kg^{-1}	Média mg kg^{-1}	Mediana mg kg^{-1}	Desvio Padrão
As	0,80	5,36	3,22	3,25	1,19
Cr	8,11	43,09	14,89	12,27	8,82
Cu	7,61	48,05	18,49	17,83	9,76
Ni	4,19	19,73	8,87	7,86	3,76
P	142,86	573,47	268,62	216,67	124,64
Pb	5,35	14,99	9,92	10,28	2,52
Sc	4,45	11,79	7,81	7,72	2,3
Zn	23,28	74,99	47,03	41,73	16,93

Ao analisar as concentrações apresentadas na Tabela 13, na Tabela 22 do Anexo II e na Figura 16, é possível visualizar que apenas as concentrações mais recentes, de 2007 a 2013/2014, dos elementos Cr e Cu possuem valores acima do limiar ISQG.

Comparando os resultados obtidos com a datação realizada, há três tipos de comportamentos dentre os elementos: (1) aumento da concentração após 2001 – Cr, Cu, Ni, Pb e Sc; (2) aumento da concentração após 1977 – P e Zn; e (3) não houve muita diferença na concentração após 1966 – As. Além disso, abaixo da profundidade de 52 cm, correspondente ao ano 1867, As, Ni, Pb e Sc demonstraram concentrações um pouco maiores que as mais recentes. Isto está vinculado ao aporte de finos que, após este período, demonstrou um decréscimo com relação à base do testemunho. Após esta época, a dinâmica deposicional do local de coleta apresentou uma modificação, o que alterou a quantidade de sedimento fino que se depositava nesse ponto.


As
Cr
Cu
Ni
Profundidade [cm]
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
72
76
80
0 1 2 3 4 5 6
4 13 22 31 40 49
3 13 23 33 43 53
4 6 10 14 18 22
2014
2010
2005
2001
1998
1995
1991
1986
1977
1966
1950
1928
1901
1867
Ano
Concentração [mg·kg⁻¹]
ISQG

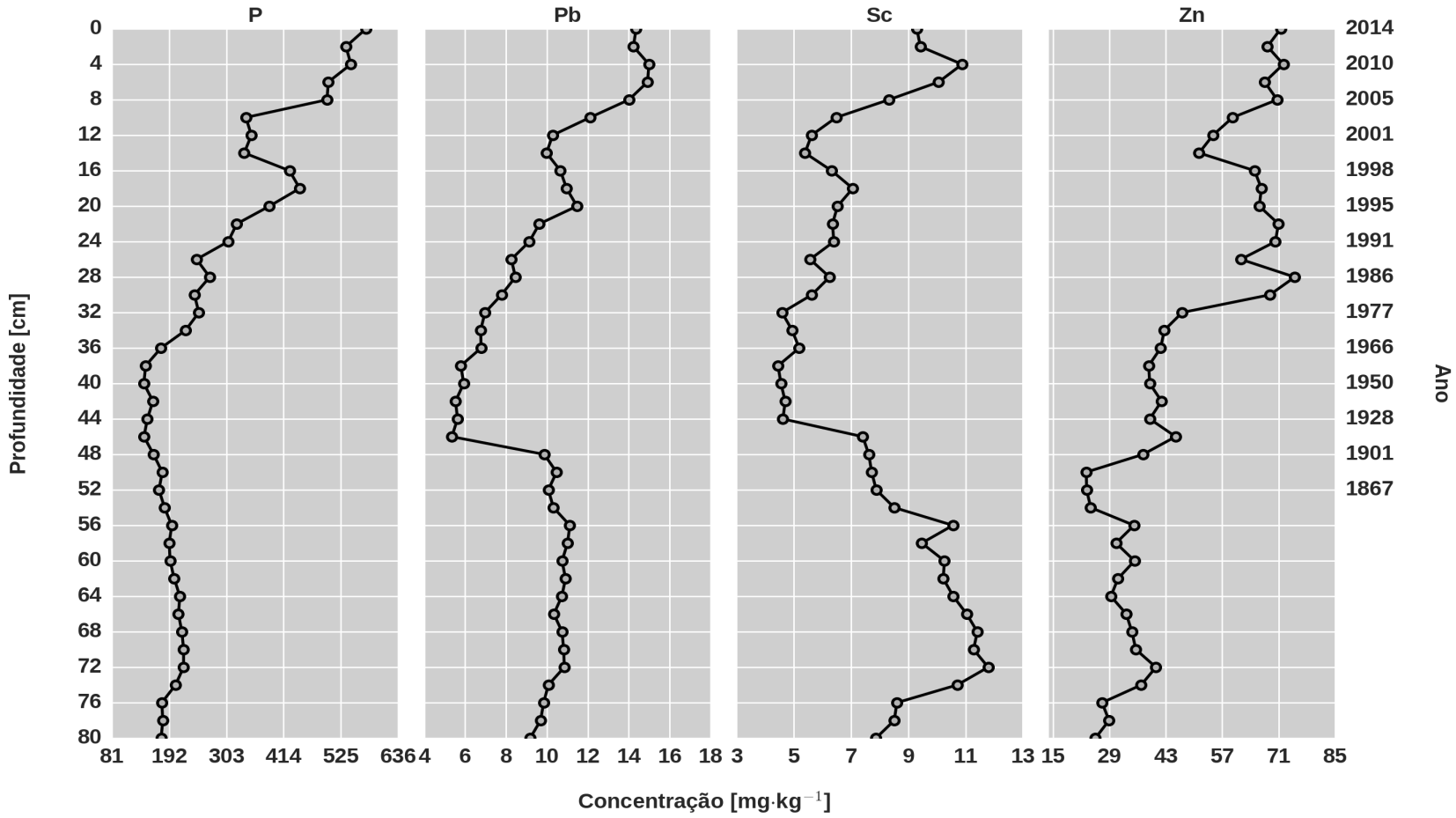


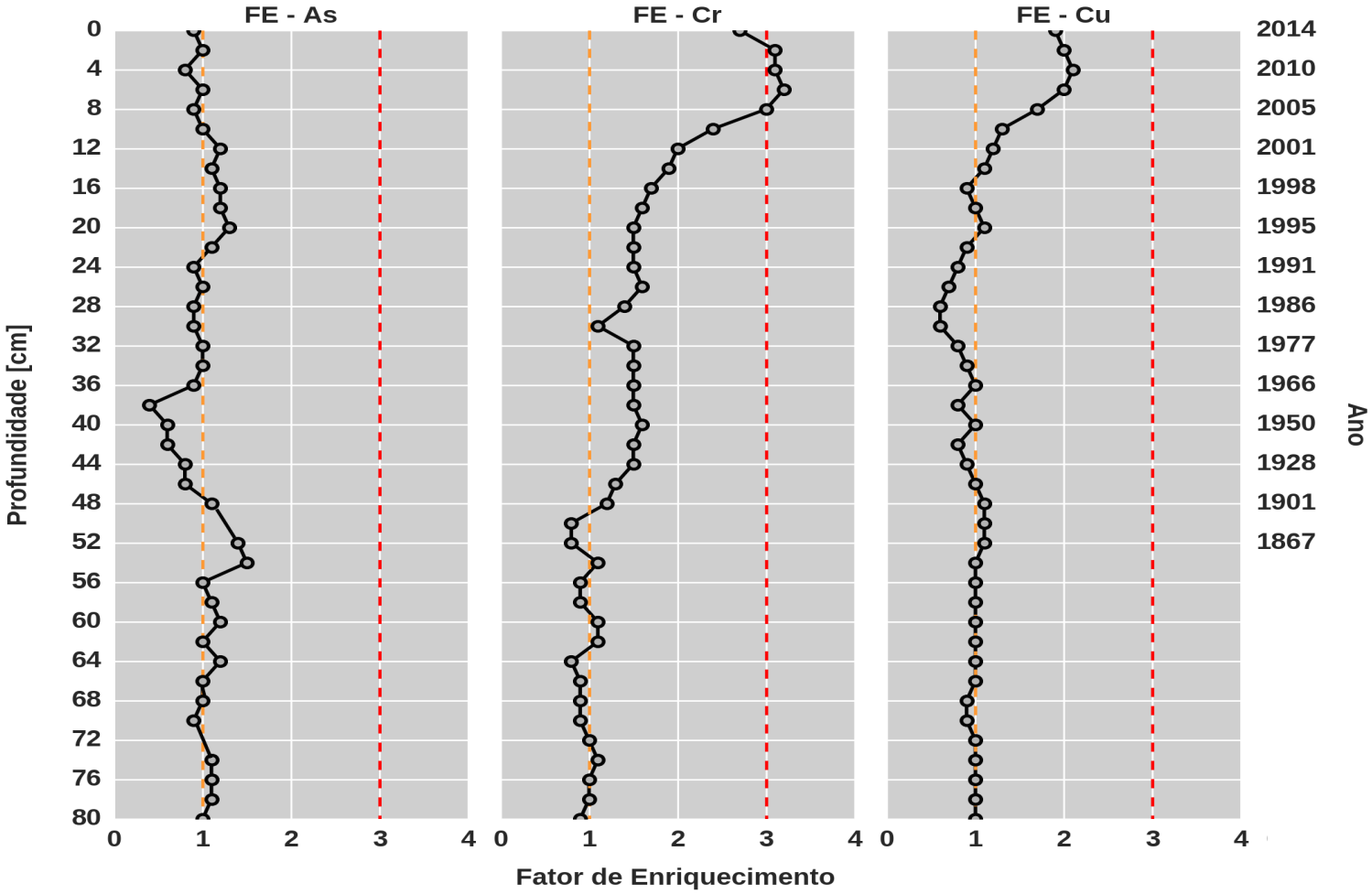
Figura 16: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, para o testemunho G1

Tabela 14: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G1

Fator de Enriquecimento							
	As	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Zn**
Mínimo	0,4	0,8	0,6	0,7	0,9	0,7	0,8
Máximo	1,5	3,2	2,1	1,9	3,3	1,8	3,6

Todos os elementos ultrapassaram o limiar de 1 para o Fator de Enriquecimento (FE), mostrando que estes enriqueceram minimamente com o decorrer do tempo. Somente Cr e Zn, demonstraram valores acima de 3, para os quais o enriquecimento é considerado moderado (Tabela 14 e Tabela 24).

Analisando os perfis verticais de FE na Figura 17, assim como para a concentração, os elementos podem ser separados em três grupos: (1) não houve grandes variações na distribuição vertical – As e Pb; (2) houve um enriquecimento mais visível a partir de 2001 – Cr, Cu e Ni; (3) distribuição vertical de FE mais heterogênea a partir de 1886 – P e Zn.


FE - As
FE - Cr
FE - Cu
Profundidade [cm]
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
72
76
80
0
1
2
3
4
Fator de Enriquecimento
2014
2010
2005
2001
1998
1995
1991
1986
1977
1966
1950
1928
1901
1867
Ano

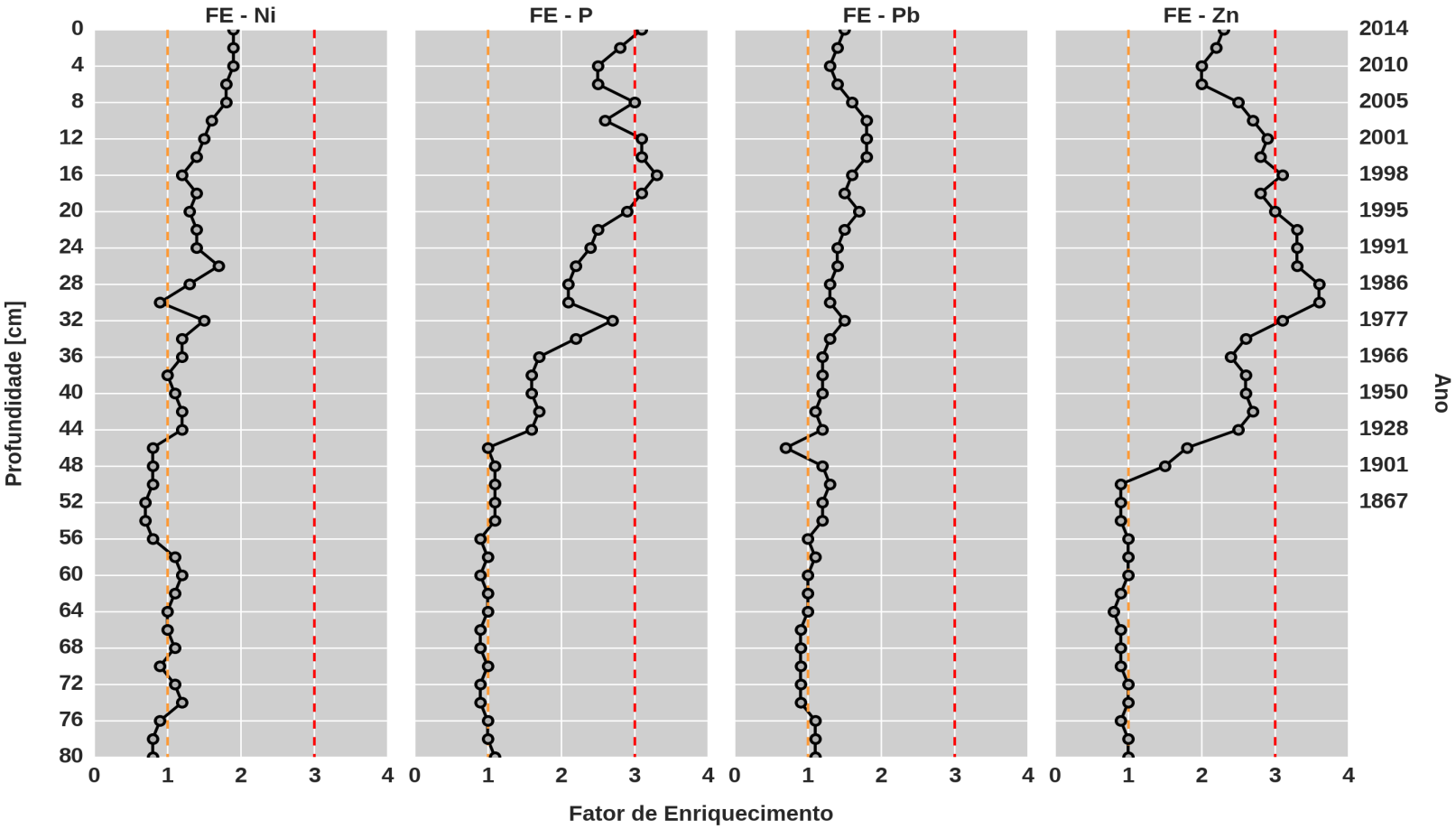


Figura 17: Perfis do Fator de Enriquecimento para os elementos analisados do testemunho G1

Tabela 15: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G1.

	PLI	SPI
Mínimo	0,6	0,9
Máximo	2	1,9

O PLI obteve alguns pontos com valor acima de 1 (Tabela 15), o que, para este índice de geoacumulação, avalia estes pontos como contaminados pelos elementos analisados. No entanto, é importante considerar que este índice é calculado apenas pelo Fator de Concentração (Tabela 23, Anexo II), o que levou a esses valores mais altos.

O índice SPI foi o único que não ultrapassou nenhum limiar, considerando as amostras analisadas como fontes de sedimento natural, ou seja, SPI abaixo de 2 (SPI0). Este é um dos índices mais importantes deste estudo, já que considera o Fator de Enriquecimento, ou seja, o elemento normalizador e a granulometria de finos.

De modo geral, ambos os índices aumentaram no sentido base–topo. O PLI teve um acréscimo a partir de aproximadamente 1982, enquanto o SPI mostrou um maior crescimento após 1966 (Figura 18).

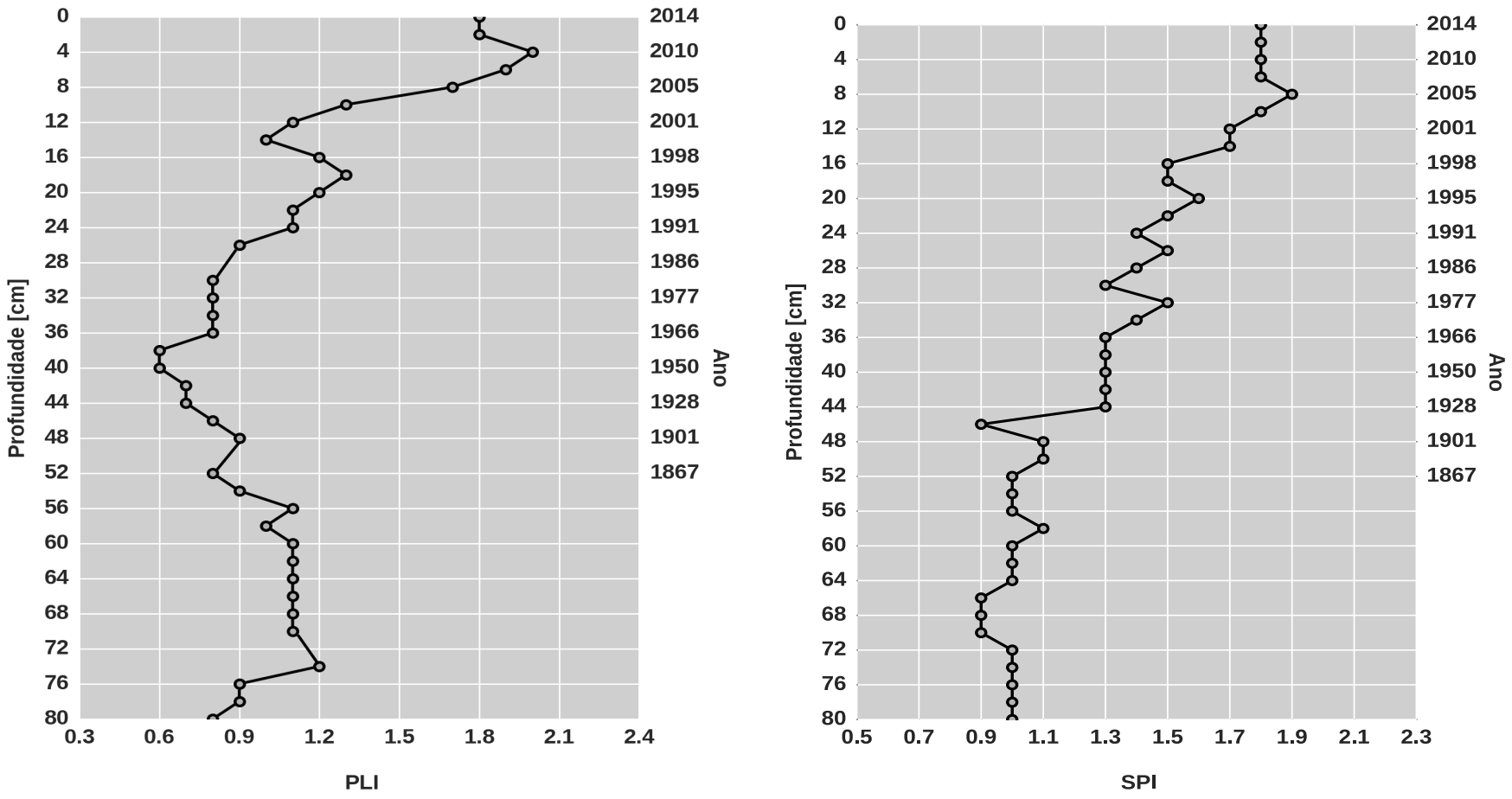


Figura 18: Perfis dos índices PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G1

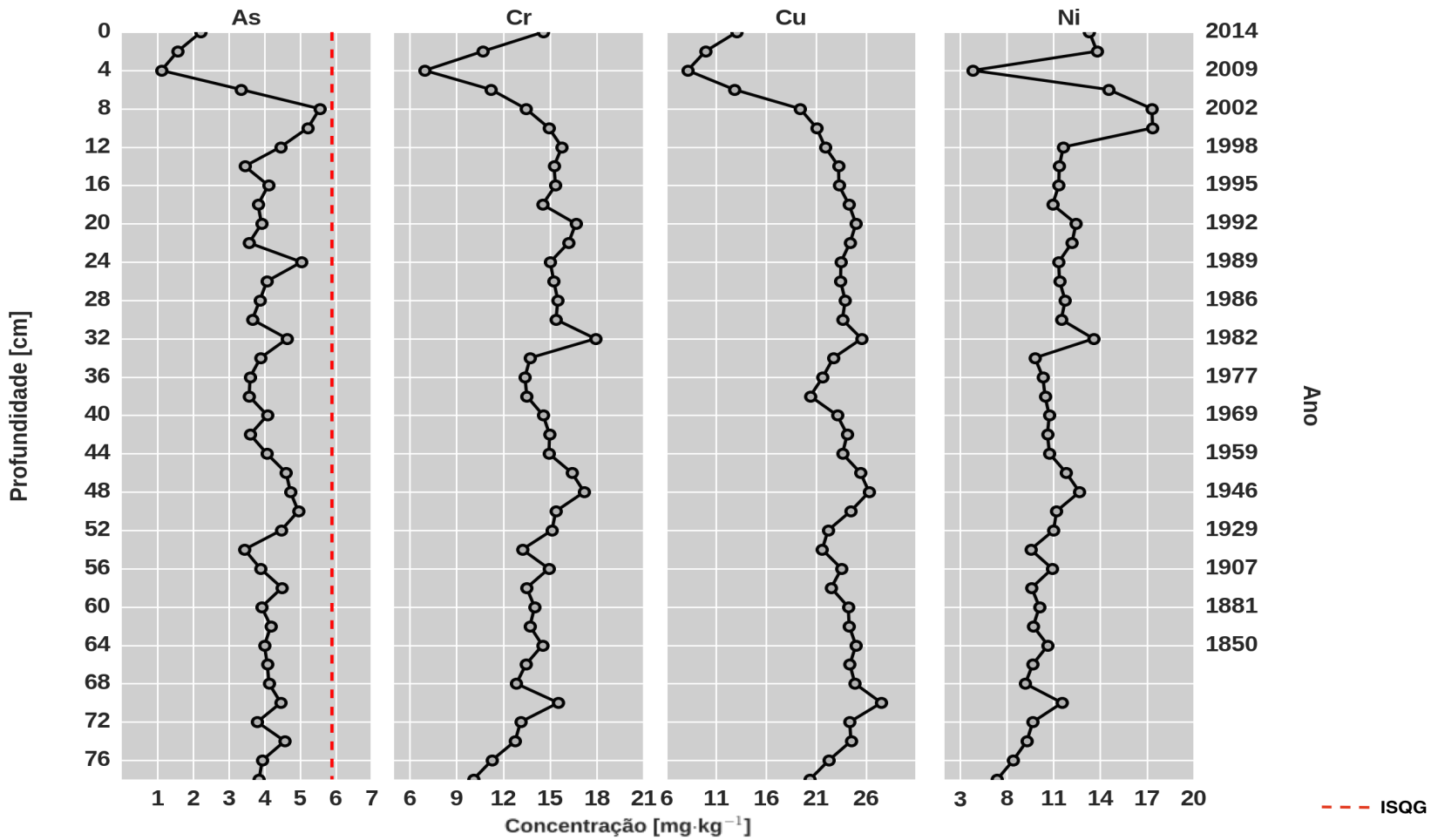
4.4.2. Testemunho G2

Tabela 16: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G2

Elemento	Mínimo mg kg^{-1}	Máximo mg kg^{-1}	Média mg kg^{-1}	Mediana mg kg^{-1}	Desvio Padrão
As	1,11	5,55	3,95	3,97	0,83
Cr	6,97	17,91	14,17	14,56	2,01
Cu	8,13	27,54	22,26	23,52	4,13
Ni	5,84	17,36	11,17	10,97	2,15
P	120,14	268,84	225,89	228,34	29,00
Pb	5,37	12,34	10,42	10,84	1,45
Sc	3,41	13,39	10,90	11,67	2,30
Zn	25,72	56,11	45,44	46,97	6,27

Diferentemente dos demais, este testemunho não apresentou nenhum valor de concentração acima do limiar ISQG (Tabela 16 e Tabela 25, Anexo II), o que mostra que esses elementos não causam efeitos adversos à biota local.

Pela Figura 19, observa-se que todos os elementos apresentam distribuição similar até 1998, com pequenas variações verticais. Após este período, a maioria dos elementos teve um decréscimo na concentração de 2000 a 2009, e o Ni demonstrou um aumento de concentração entre 1998 e 2002.


As
Cr
Cu
Ni
Profundidade [cm]
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
72
76
1 2 3 4 5 6 7
6 9 12 15 18 21
6 11 16 21 26
3 8 11 14 17 20
Concentração [mg·kg⁻¹]
2014
2009
2002
1998
1995
1992
1989
1986
1982
1977
1969
1959
1946
1929
1907
1881
1850
Ano
ISQG

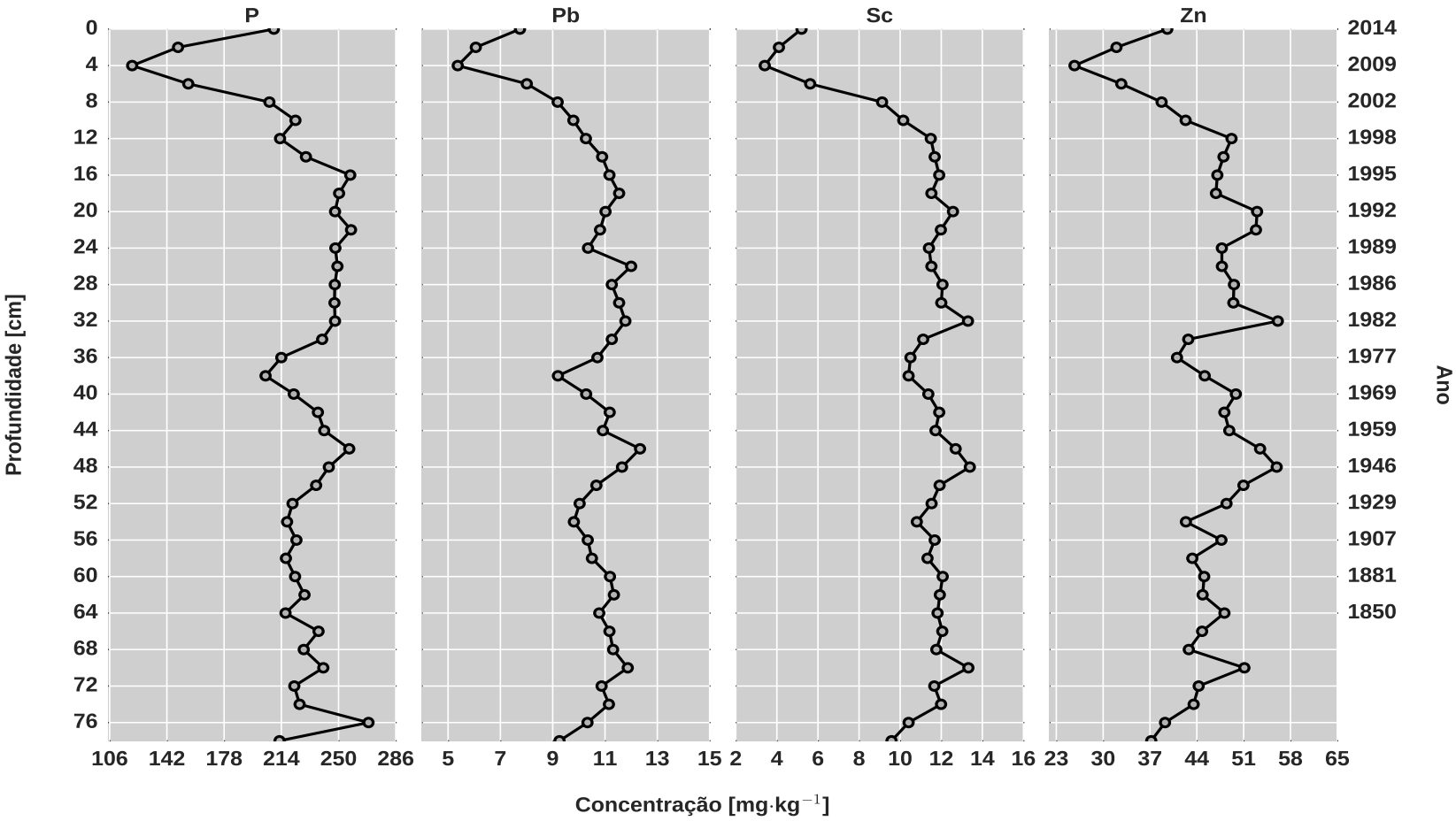


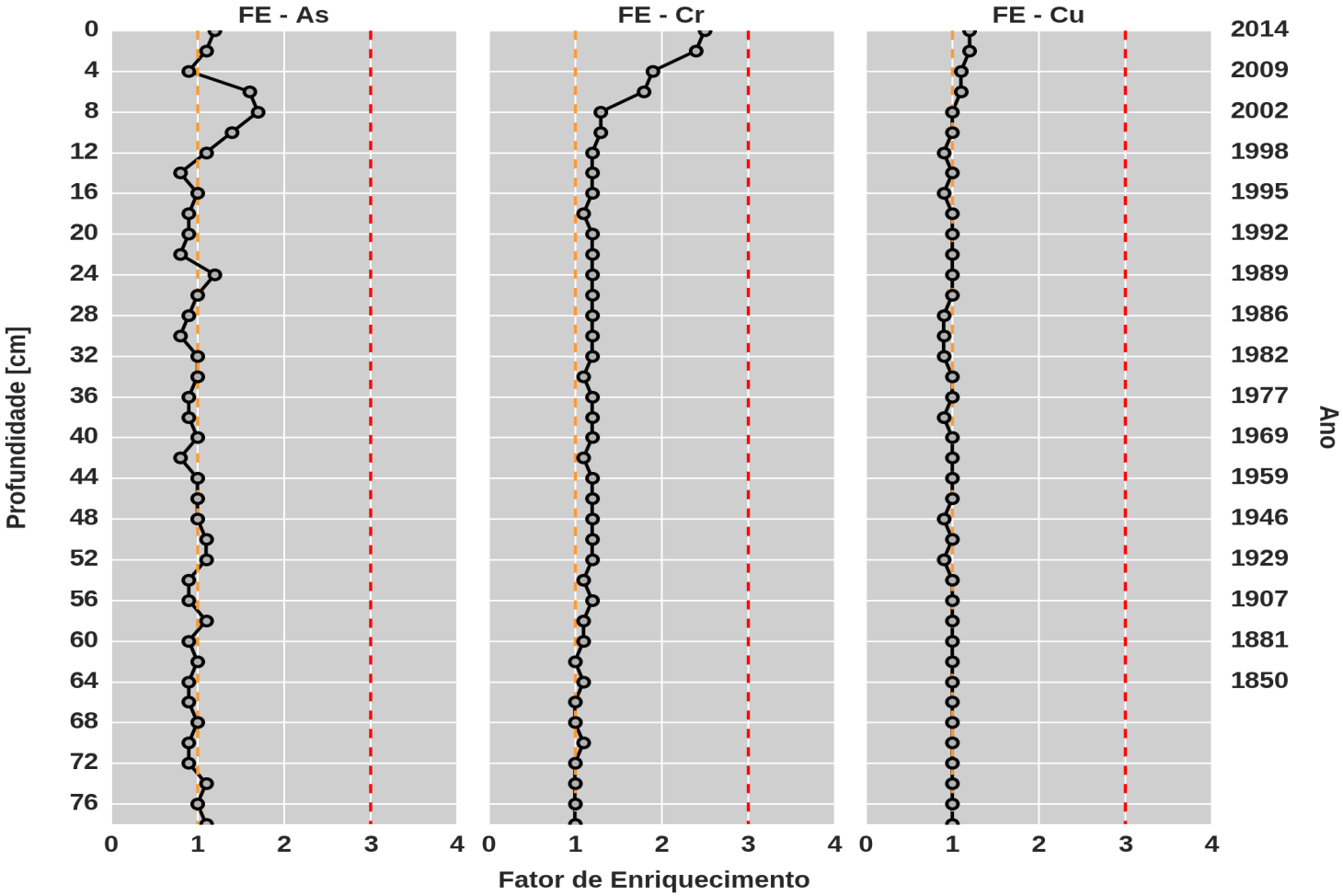
Figura 19: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, dos elementos analisados para o testemunho G2

Tabela 17: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G2

Fator de Enriquecimento							
	As	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Zn**
Mínimo	0,8	1	0,9	0,9	0,9	0,9	1
Máximo	1,7	2,5	1,2	4,1	2	1,7	2,1

Todos os elementos analisados ultrapassaram o limite de 1 para o Fator de Enriquecimento, mostrando que estes enriqueceram minimamente em relação à base do testemunho (Tabela 17 e Tabela 27, Anexo II). Somente o Ni atingiu um valor acima de 3 (4,1 em 2013), o que corrobora o aumento de concentração neste ano, levando a um enriquecimento moderado.

De um modo geral, todos os elementos enriqueceram a partir do ano 2002, mesmo que minimamente. Apenas o As demonstrou uma alteração distinta, com valores maiores de FE entre 1998 e 2009 (Figura 20).


FE - As
FE - Cr
FE - Cu
Profundidade [cm]
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
72
76
0
1
2
3
4
Fator de Enriquecimento
Ano
2014
2009
2002
1998
1995
1992
1989
1986
1982
1977
1969
1959
1946
1929
1907
1881
1850

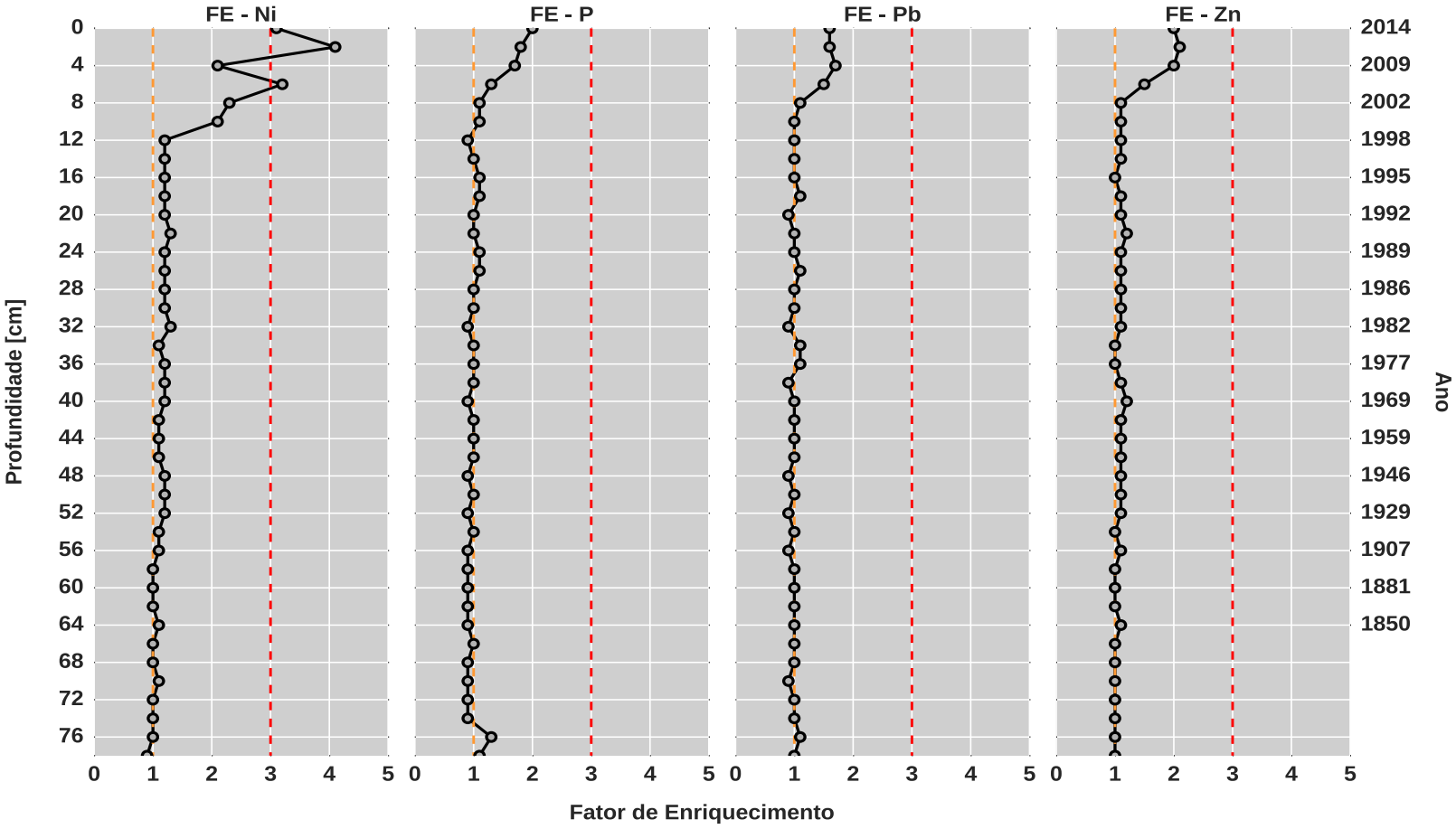


Figura 20: Perfis do Fator de Enriquecimento para o testemunho G2 .

Tabela 18: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G2.

	PLI	SPI
Mínimo	0,5	1,0
Máximo	1,2	2,1

Os valores de PLI variaram próximos a 1 (Tabela 18), o que indica que, se há alguma contaminação pelos elementos, esta seria baixa. O valor máximo (1,2) ocorreu em diferentes profundidades, o que mostra que este é devido a Fatores de Concentração mais altos dos elementos (Tabela 26, Anexo II).

No caso do índice SPI, ocorreu um valor acima de 2 (2,1 em 2 cm), o que foi consequência do alto índice de Fator de Enriquecimento do Ni. Segundo SINGH et al. (2002), houve contaminação mínima no sedimento em 2013, devido unicamente a este elemento.

Pela Figura 21 é possível visualizar que o índice PLI diminui de 2002 até 2009, o que ocorre principalmente devido aos Fatores de Concentração que também diminuíram nesta época. Já o SPI aumenta a partir do ano 1998, o que era esperado, já que os elementos que são usados para o cálculo deste índice também sofreram enriquecimento neste período, principalmente o Ni.

Este testemunho foi um exemplo de como dois índices utilizados para analisar a geoacumulação de um local podem diferir ao considerar-se a granulometria, neste caso, com o elemento normalizador Sc.

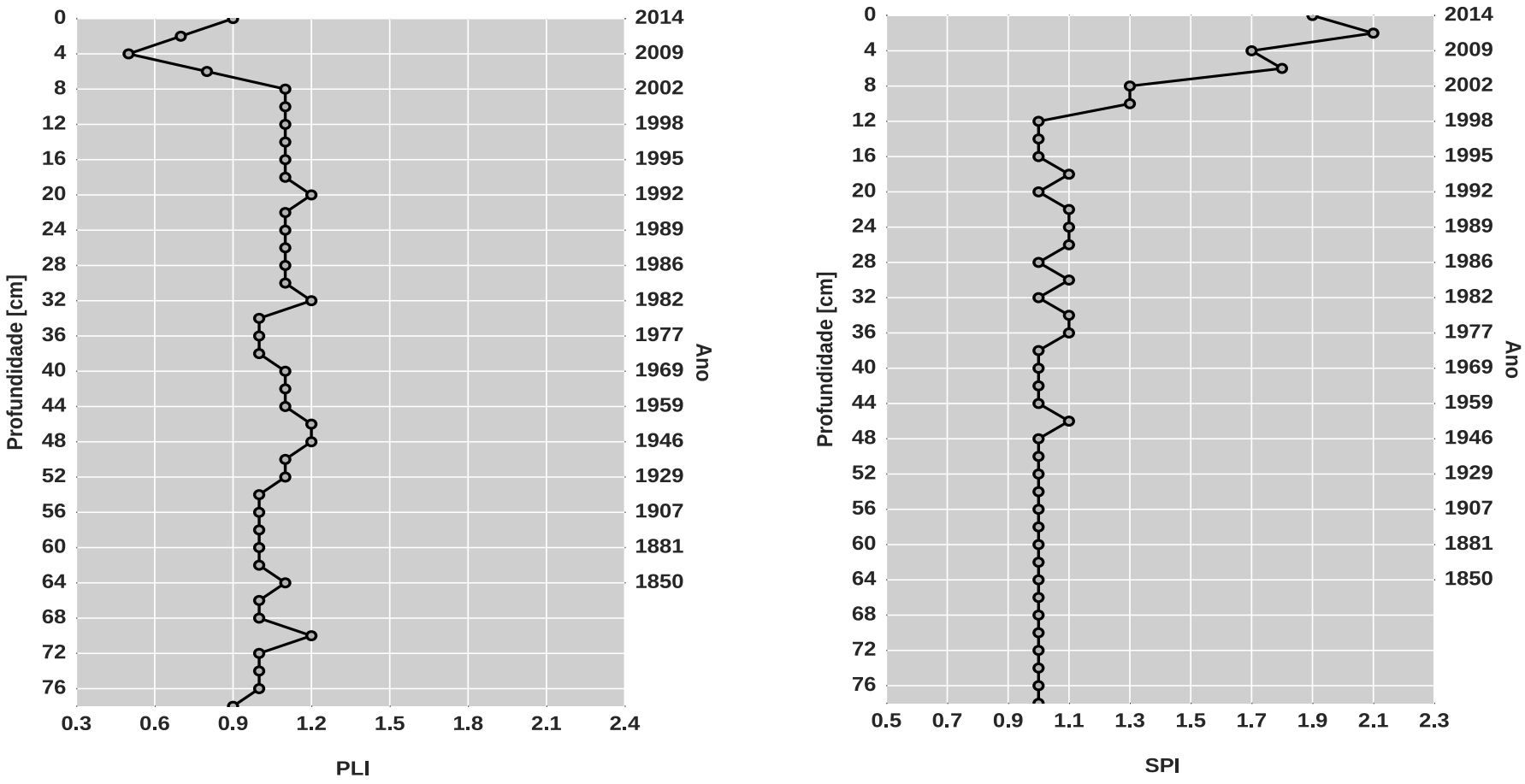


Figura 21: Perfis dos índices PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G2

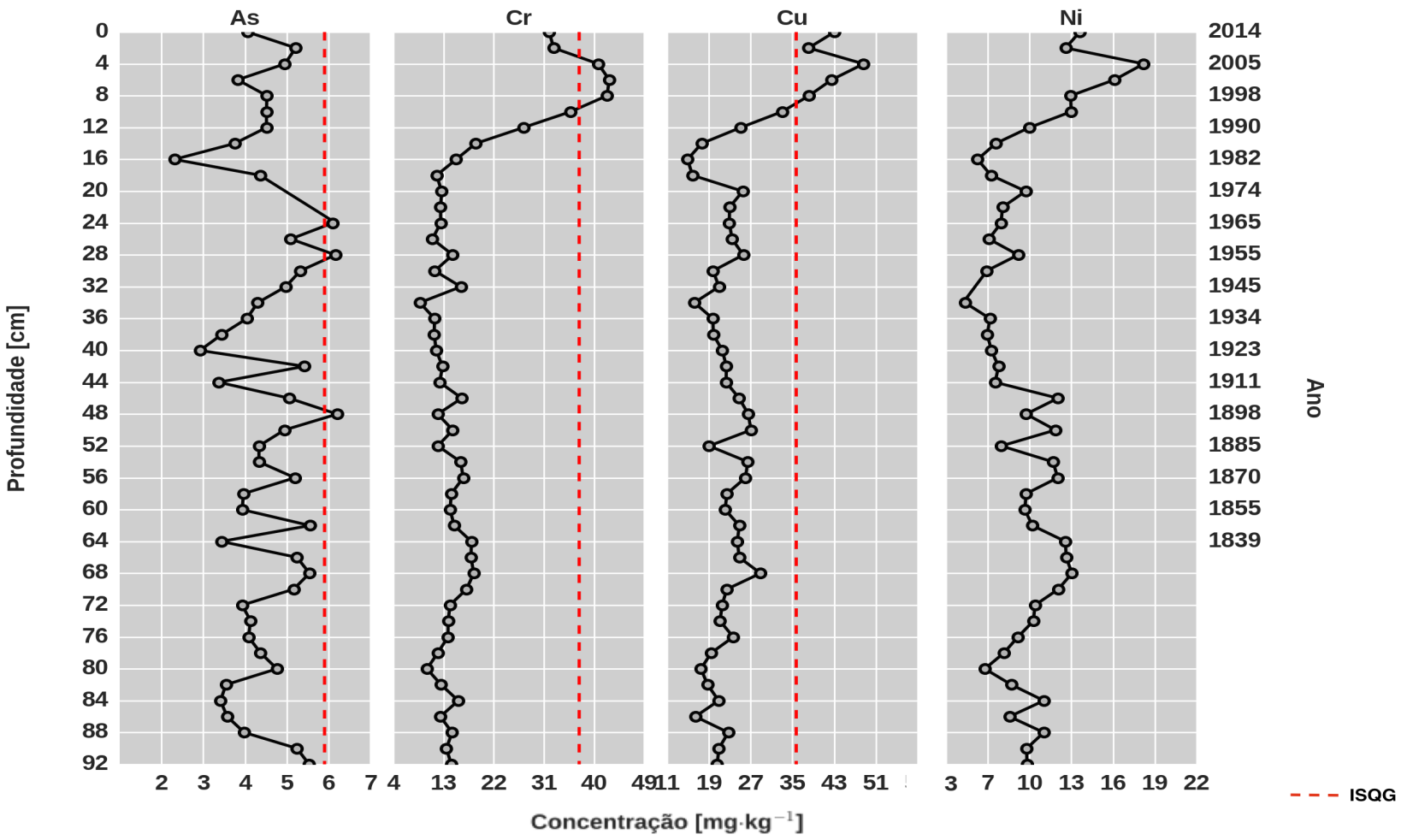
4.4.3. Testemunho G3

Tabela 19: Sumário estatístico dos valores obtidos para o testemunho G3

Elemento	Mínimo mg kg^{-1}	Máximo mg kg^{-1}	Média mg kg^{-1}	Mediana mg kg^{-1}	Desvio Padrão
As	2,31	10,90	4,75	4,51	1,47
Cr	8,74	42,72	17,19	14,39	8,53
Cu	14,92	48,61	24,34	22,47	7,14
Ni	5,37	18,20	9,95	9,76	2,63
P	146,71	552,80	228,41	190,62	108,99
Pb	7,70	17,36	11,37	10,89	2,13
Sc	6,49	13,80	10,57	10,73	1,66
Zn	27,75	82,92	46,93	42,02	13,98

O testemunho G3 foi o que mais apresentou secções sedimentares que ultrapassaram os limiares de ISQG para As, Cr e Cu. Para o As, os valores máximos ocorreram próximos ao limiar, em 1905, 1960 e 1965. Para o Cr e o Cu, os maiores valores ocorreram a partir de 1998 (Tabela 19 e Tabela 28, Anexo II). Nos anos indicados, existe a probabilidade desses elementos, ocasionalmente, terem causado efeitos adversos aos organismos.

Pela Figura 22, nota-se que o As, apesar de ter pontos acima do ISQG, apresentou um perfil de concentração variando em torno de 4,75 mg kg^{-1}, sem oscilações acentuadas. Cobre, Ni e Sc apresentaram comportamentos semelhantes entre si. O mesmo ocorreu para Cr, P, Pb e Zn, sendo que estes últimos foram os elementos que não mostraram correlação significativa com a porcentagem de finos.


As
Cr
Cu
Ni
Profundidade [cm]
Ano
Concentração [mg·kg⁻¹]
ISQG

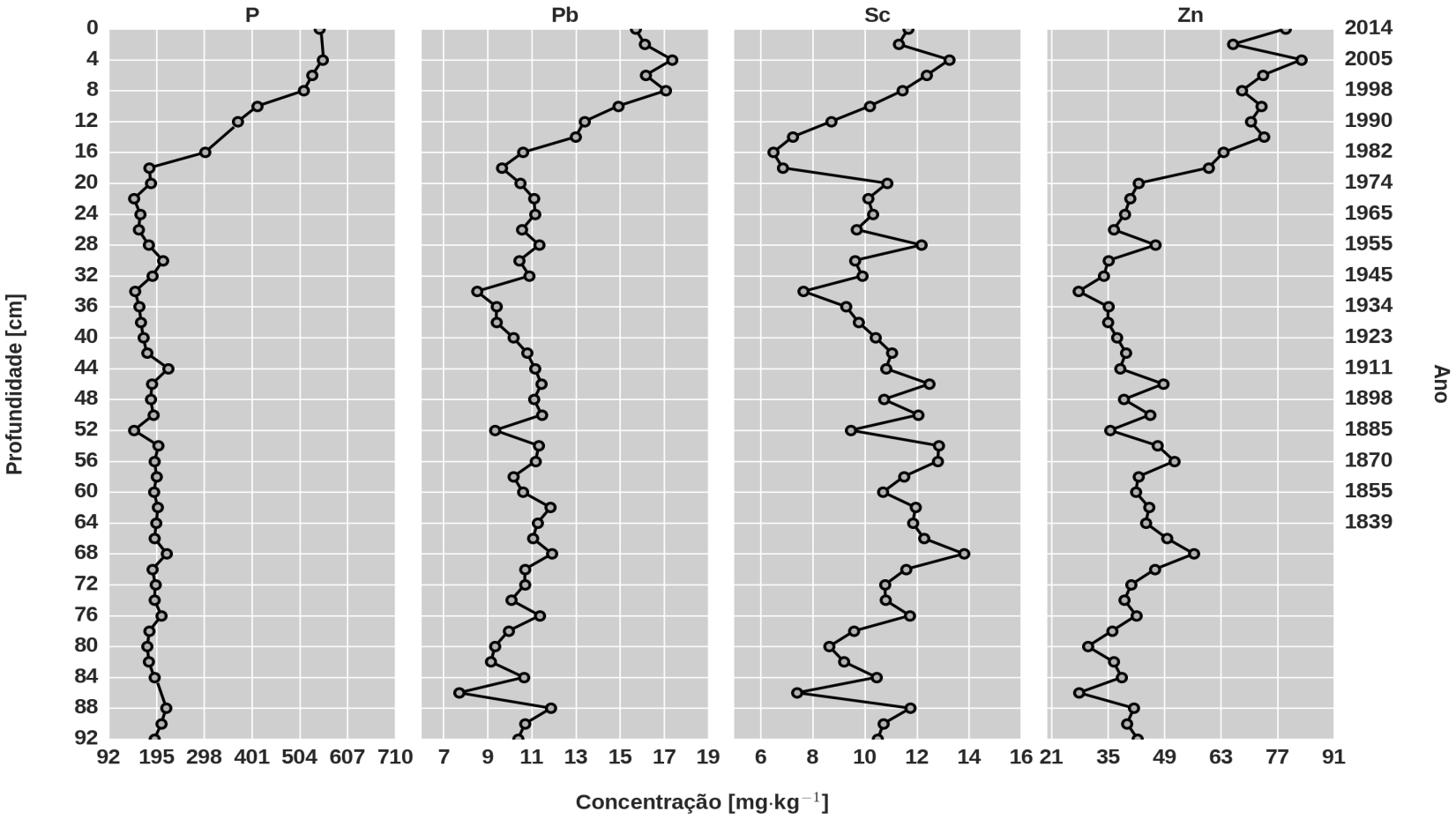


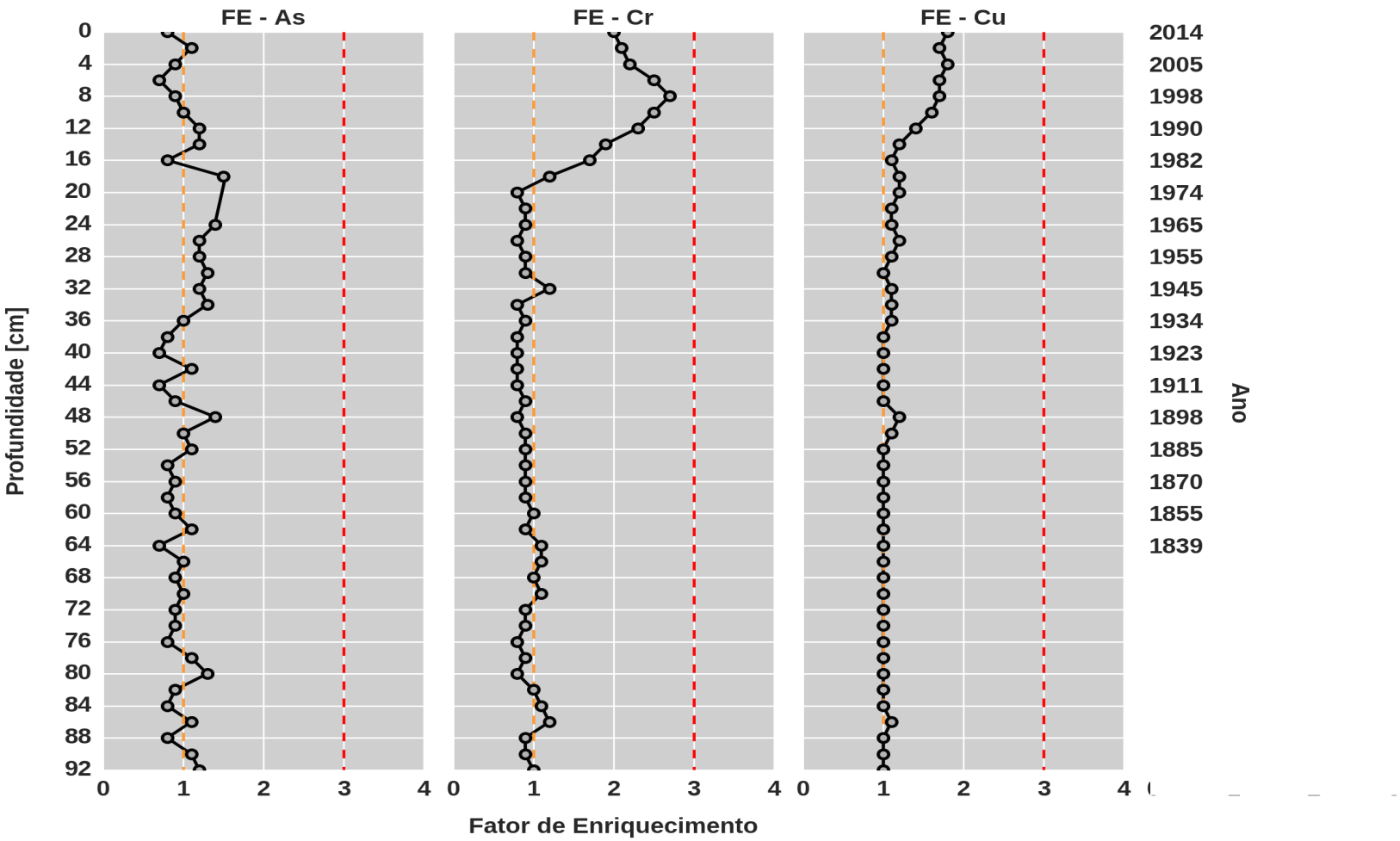
Figura 22: Perfis de concentração, em mg kg^{-1}, para o testemunho G3.

Tabela 20: Valores de mínimo e máximo para o Fator de Enriquecimento do testemunho G3.

Fator de Enriquecimento							
	As	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Zn**
Mínimo	0,7	0,8	1	0,7	0,7	0,9	0,9
Máximo	2,3	2,7	1,8	1,4	2,4	1,8	2,7

Para o Fator de Enriquecimento, o valor máximo (2,7) ocorreu para o Cr e o Zn. A partir de 1974, o enriquecimento destes elementos aumentou, atingindo valores máximos em 1986 no caso do Zn, e em 1998 para o Cr (Tabela 20 e Tabela 30, Anexo II).

De um modo geral, os elementos que apresentaram correlação significativa com a granulometria de finos obtiveram um enriquecimento praticamente homogêneo, em torno de 1 – Cu e Ni. O As, apesar de não possuir valor $p < 0,05$ com os finos, não sofreu grandes alterações no decorrer da coluna sedimentar. Já Cr, P e Zn demonstraram um enriquecimento um pouco mais visível, comparado com os demais elementos (Figura 23).


FE - As
FE - Cr
FE - Cu
Profundidade [cm]
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
72
76
80
84
88
92
0
1
2
3
4
Fator de Enriquecimento
Ano
2014
2005
1998
1990
1982
1974
1965
1955
1945
1934
1923
1911
1898
1885
1870
1855
1839

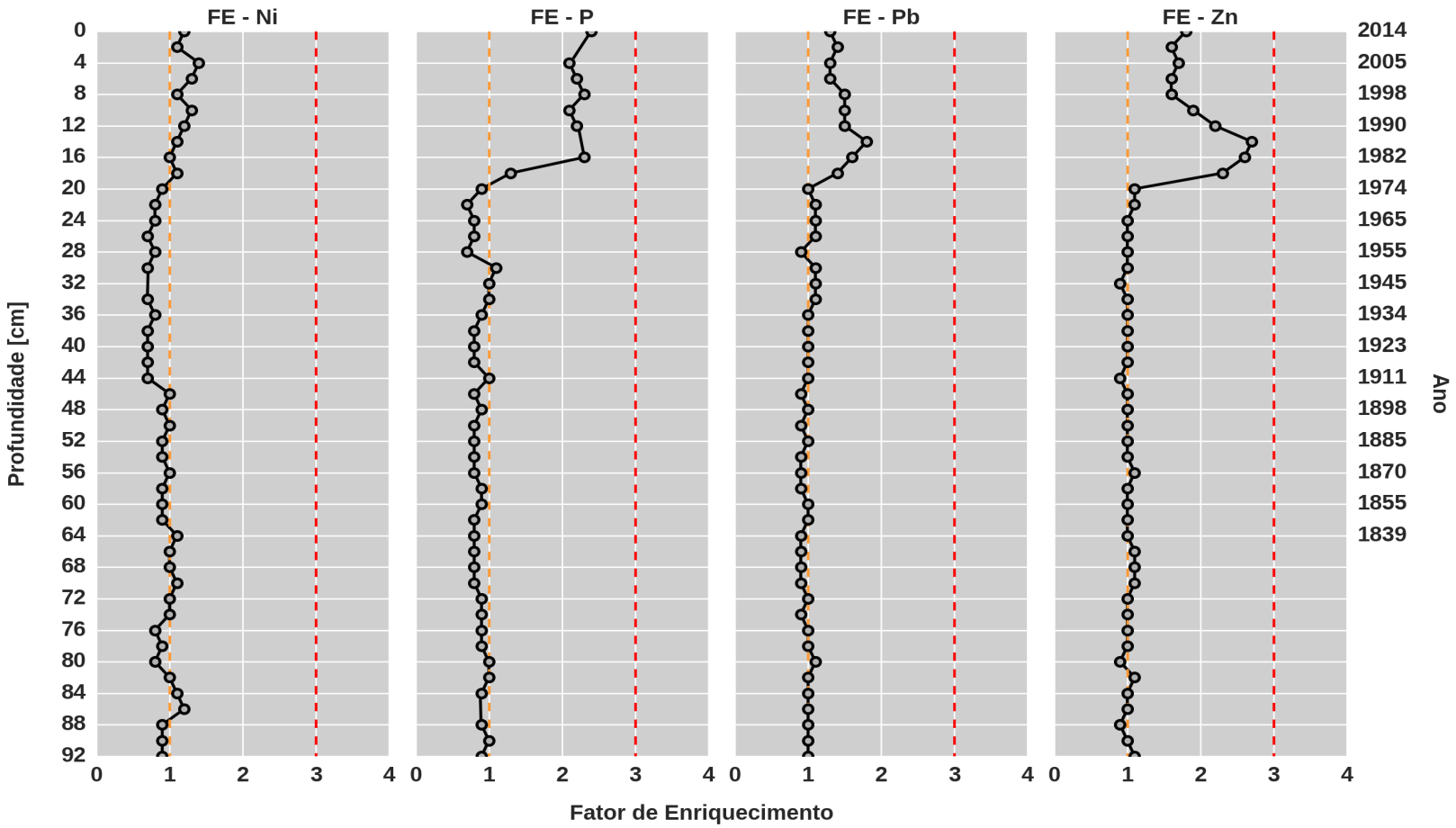


Figura 23: Perfis do Fator de Enriquecimento para o testemunho G3.

Tabela 21: Mínimo e máximo para os índices PLI e SPI do testemunho G3.

	PLI	SPI
Mínimo	0,7	0,9
Máximo	2,0	1,6

Como em G1, o índice PLI atingiu valores acima de 1 (Tabela 21), chegando ao seu máximo (2) em 2005. Houve um acréscimo do PLI a partir do ano de 1982 até 2014, devido também ao aumento dos Fatores de Concentração calculados (Tabela 29, Anexo II).

O SPI mostrou um aumento em seus valores após 1974, atingindo seu máximo (1,6) entre 1982 e 1998. Segundo o índice SPI, as amostras de sedimento analisadas são consideradas naturais, ou seja, sem fontes antropogênicas (Figura 24).

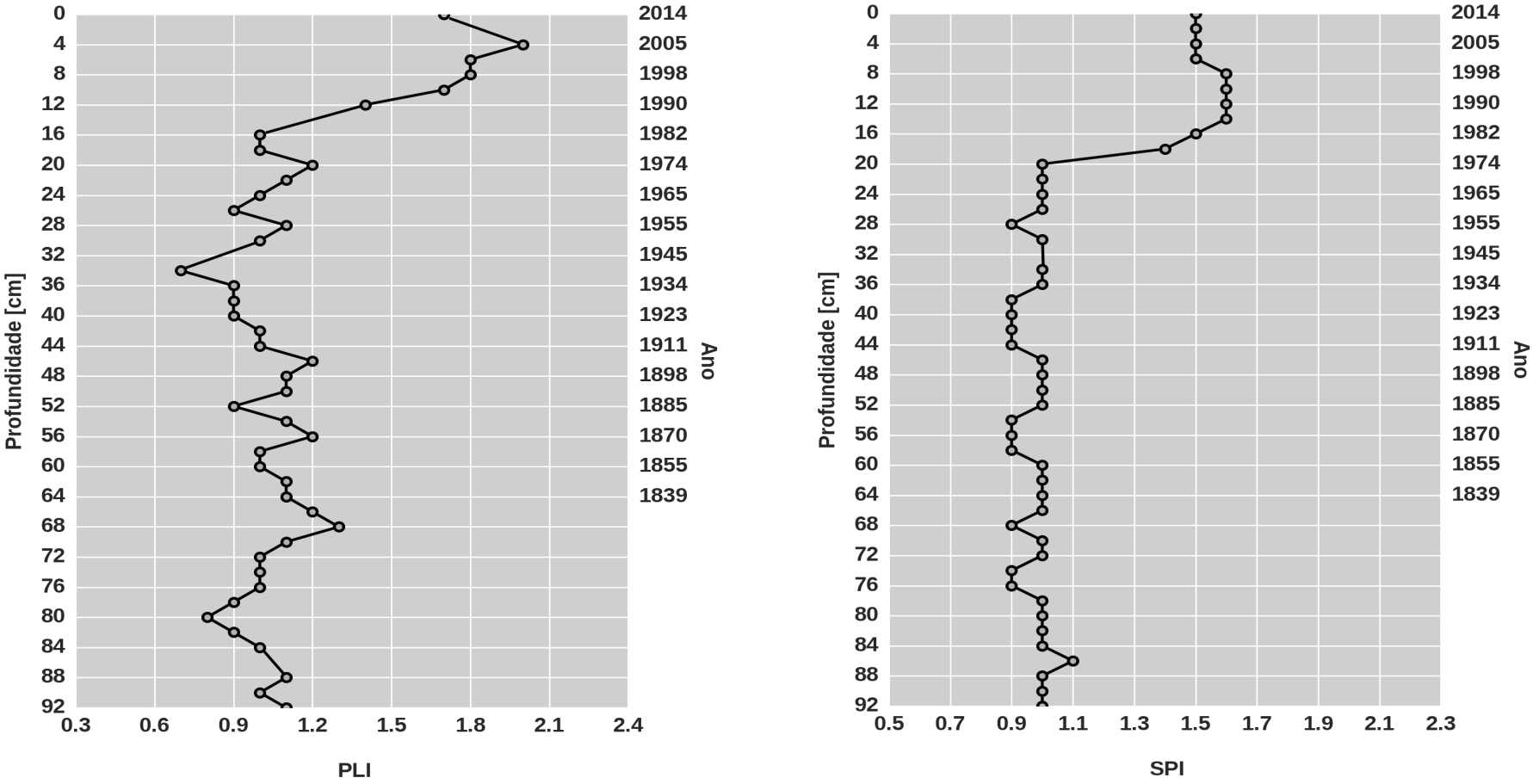


Figura 24: Perfis de PLI (esquerda) e SPI (direita) para o testemunho G3

5. Discussão

5.1. Testemunho G1

Em relação ao ambiente sedimentar deste ponto de coleta, o testemunho G1 localiza-se num local em que o fundo é considerado transicional, ou seja, de baixa energia na maior parte do tempo, e classifica-se o sedimento como entre silte e areia (NICOLODI et al., 2010).

Ao analisar a distribuição da concentração dos elementos juntamente com o fluxo de partículas obtido pelo modelo CRS, é possível visualizar que o aumento do fluxo, logo após 1867 até 2000, transportou principalmente areia para o local; e de 2000 a 2014 houve um aumento no aporte de finos.

A granulometria do testemunho G1 apresentou-se mais heterogênea de acordo com a profundidade. Evidenciou-se uma diminuição na porcentagem de finos a partir de 1867, chegando a 26,23 % em 1991. Um dos fatores que pode ter contribuído com esta variação granulométrica é a extração de areia que ocorre no tributário Jacuí, a principal fonte de material particulado para o Rio Guaíba. É de conhecimento geral que essa operação é realizada há mais de um século, porém não há registro exato do início da atividade.

Comparado com alguns estados brasileiros, como São Paulo, o Rio Grande do Sul foi ocupado um pouco tardiamente, com o início de movimentos populacionais entre os séculos XVII e XVIII. O estado foi colonizado principalmente por alemães e italianos, às margens dos rios Jacuí, Caí, Sinos, Taquari e Pardo, sendo a agropecuária sua principal atividade comercial. No entanto, foi entre 1740 e 1760 que a cidade de Porto Alegre começou a crescer, com a chegada de portugueses oriundos da Ilha dos Açores, desenvolvendo o comércio local com indústrias têxteis e frigoríficas. Este foi o cenário inicial do comércio dentro do Rio Grande do Sul, no qual Porto Alegre foi rapidamente inserida como centro comercial do estado, tendo uma localização privilegiada dentre as demais cidades, com acesso aos principais canais fluviais, como os rios Jacuí e Sinos, e à beira do Rio Guaíba, o que permitia a passagem de embarcações para o Oceano Atlântico (ALMEIDA, 1992).

Na década de 1870, iniciou-se a construção da rede férrea de Porto Alegre, com o objetivo de melhorar sua conexão com outras partes do Brasil, e posteriormente foi reformada a área portuária de Porto Alegre. A partir dessa época, houve uma tendência de expansão das indústrias ao redor do Guaíba (ALMEIDA, 1992).

Considerando a história do começo do desenvolvimento industrial, é possível notar que a ascendência da construção civil próximo a Porto Alegre ocorreu em período simultâneo ao início da alteração granulométrica da região de coleta do testemunho G1. Com o crescimento populacional e industrial, era esperado que a demanda na construção civil seguisse a mesma linha, o que aparentemente ocorreu. Após aproximadamente 1867, os sedimentos que se depositaram neste ponto tornaram-se cada vez mais arenosos, atingindo níveis máximos de areia entre 1986 e 1991. Como dito anteriormente, isto provavelmente é um reflexo da mineração de areia no rio Jacuí. Devido aos fortes impactos dessa atividade na circulação e na biota, somados à erosão nas margens, houve pequenos períodos em que se proibiu a extração de areia neste rio. A partir da década de 2000, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) aumentou sua fiscalização no decorrer do rio e, em aproximadamente 2005, restringiu o número de dragas operantes no Jacuí, tendo um maior controle no processo de mineração de areia. Esta restrição sucedeu-se por uma década, ou seja, até 2015, e atualmente a FEPAM estuda aumentar novamente o número de dragas no local. Pode-se notar, no perfil de finos no ponto G1, que nesse período de maior fiscalização na mineração de areia no Jacuí houve um aumento na deposição de silte e argila, a partir de 2000.

Em relação aos elementos traço analisados, comparando os resultados obtidos após a datação realizada, há três tipos de comportamento: (1) aumento da concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Sc após 2001; (2) aumento da concentração de P e Zn após 1966; e (3) não houve muita diferença na concentração de As após 1867. Além disso, abaixo da profundidade de 50 cm, ou seja, ano de 1885, alguns elementos, como por exemplo Pb e Sc, demonstram concentrações um pouco maiores que as mais recentes. Estas concentrações mais elevadas estão ligadas ao aporte de finos que, após esta época, demonstrou um decréscimo com a possível alteração granulométrica devido à mineração de areia no rio Jacuí.

No caso de Cr e Cu, os valores máximos ultrapassaram os níveis de ISQG, podendo ocasionalmente causar efeitos adversos à biota, como dito anteriormente. O aumento na concentração, tanto destes dois elementos como dos demais que apresentaram o mesmo comportamento nas secções sedimentares mais recentes, após 2001, provavelmente está relacionado ao aumento no aporte de finos nesta época.

O P é o único elemento que apresenta um comportamento que difere dos demais. Há um aumento da sua concentração após 1966, porém sua correlação não é significativa com a porcentagem de finos. Este elemento é facilmente encontrado em efluentes domésticos e industriais, como em fábricas de fertilizantes. De 1950 a 2016, estima-se que a população no estado do Rio Grande do Sul tenha aumentado de 4.164.821 para 11.286.500 habitantes, e sua maioria reside às margens do Rio Guaíba. Com isso, nota-se que houve um grande aumento da população e, consequentemente, uma maior quantidade de efluente doméstico foi lançada ao meio. Possivelmente, foi o aumento destes efluentes que causou um acréscimo na concentração de P, porém, devido às suas diversas entradas ao meio, torna-se difícil estabelecer fontes pontuais para este elemento.

Ao normalizarem-se as concentrações para calcular o Fator de Enriquecimento, todos os elementos apresentaram enriquecimento mínimo, acima de 1. O As obteve um perfil praticamente constante, mostrando que neste ponto não há fonte antropogênica para este elemento. O mesmo ocorreu para o Ni e o Pb. O Zn foi um caso diferente, pois seus valores ultrapassaram o enriquecimento mínimo para moderado, em alguns pontos entre 1977 e 1995. Este elemento possui uma correlação significativa com a porcentagem de finos e, possivelmente, estes pontos estão relacionados com a ordem da concentração do Zn. Quando a porcentagem de finos diminui, a concentração do elemento normalizador também diminui. Mesmo com a concentração de Zn tendo diminuído na mesma época, a sua ordem de concentração ainda é maior que a do Sc, podendo ter influenciado no cálculo do Fator de Enriquecimento.

O Cu e o Cr demonstraram Fatores de Enriquecimento similares, sendo que o Cr obteve um enriquecimento moderado nas camadas mais recentes. Ambos elementos são utilizados nos ramos metalúrgico e mecânico, mas apenas o Cr é manuseado para o tratamento de couro, o segundo maior setor industrial da região, de acordo com o

Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (FEPAM, 2002). Considerando esta fonte adicional de Cr, é viável que seu Fator de Enriquecimento tenha sido um pouco mais elevado que Cu. Para tais, pode ser que fontes antropogênicas tenham influenciado no enriquecimento com o decorrer do tempo, porém não é plausível citar contaminação nesses casos, uma vez que este enriquecimento ultrapassou ligeiramente o limite de mínimo.

Os índices de geoacumulação PLI e SPI foram utilizados para obter uma ideia geral de como os elementos juntos comportaram-se na coluna sedimentar. Ambos são índices que caracterizam uma possível contaminação, porém o SPI considera a normalização dos sedimentos, sendo o melhor para analisar estudos de reconstrução ambiental.

Com o passar dos anos, houve um aumento no Fator de Concentração, fazendo com que o índice PLI obtivesse um crescimento, principalmente a partir de 2000. De acordo com este índice, a coluna sedimentar apresentou sedimentos contaminados pelos elementos analisados; enquanto que, pelo SPI, o sedimento foi considerado natural. Como o Fator de Enriquecimento, utilizado no cálculo do SPI, considera as concentrações de Sc, e claramente houve alteração na porcentagem de finos no meio da coluna sedimentar, possivelmente este índice representa uma melhor resposta do local.

Apesar do aumento na concentração com o passar dos anos, a maioria dos elementos apresentou um enriquecimento mínimo a moderado. Ou seja, mesmo com a presença do polo industrial da cidade de Porto Alegre, o cenário apresentou um sinal mais representativo para a atividade de extração de areia no rio Jacuí e o quanto isto pode ter afetado a deposição de sedimentos neste ponto do Rio Guaíba.

5.2. Testemunho G2

O ambiente sedimentar no ponto de coleta do testemunho G2, segundo NICOLODI et al. (2010), é considerado de fundo deposicional, com baixa energia hidrodinâmica, no qual a tendência é depositarem-se os sedimentos finos. Considerando isto, os dados obtidos de granulometria são concordantes a esta afirmação, pois houve predominância de silte e argila, sem variação acentuada nas secções sedimentares do testemunho até aproximadamente o ano de 1998. Após este período, até 2009, houve um decréscimo

nos finos e, a partir do mesmo ano, a porcentagem destes no testemunho voltou a subir. A Figura 12 confirma esses dados, mostrando que após o ano 1998 houve um aumento da porcentagem de grossos no fluxo, com uma consequente diminuição dos finos.

Como dito anteriormente, o G2 mostrou predominância de finos até aproximadamente o ano de 1998 e após este ano houve um maior aporte de areia em relação a silte e argila. Há duas principais teorias para esse perfil: (1) a diminuição de finos pode ter sido consequência de um maior controle na mineração de areia. É possível que, ao existirem menos dragas operantes no rio Jacuí, tenha ocorrido uma alteração na dinâmica deposicional neste ponto; e (2) como o ponto de coleta do G2 está localizado próximo a rotas de transporte fluvial, eventualmente o tráfego de embarcações pode ter interferido na dinâmica sedimentar do local.

Em 2013, o Rio Grande do Sul ocupava o 4° lugar no ranking de importação e o 3° lugar na exportação, dentre as unidades federativas do país. No começo do séc. XXI, não houve crescimento econômico expressivo no estado, com diminuição do movimento de carga no porto de Porto Alegre. O setor industrial tampouco apresentou grandes resultados, com índices negativos algumas vezes, como em 2010. No entanto, o ramo de agricultura temporária (arroz, batata, aveia, etc.) manteve-se em ascensão nos últimos anos (FIERGS, 2014). De um modo geral, os granéis são os produtos que mais movimentam a área portuária de Porto Alegre (LABTRANS, 2013). A Figura 25 monstra graficamente a evolução da movimentação de carga no porto de Porto Alegre entre 2005 e 2012 (LABTRANS, 2013). Com esta foi possível visualizar que houve um crescimento na movimentação de carga até 2010, e com declínio até 2012.

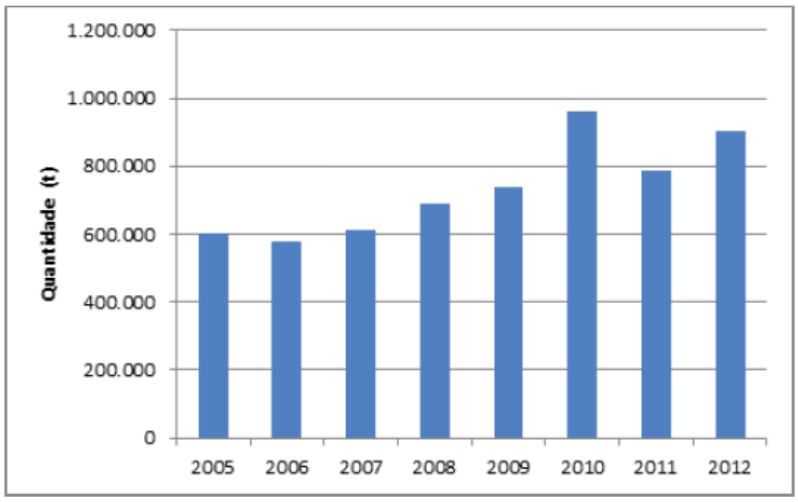


Figura 25: Movimentação de carga no porto de Porto Alegre, entre 2005 e 2012 (Fonte: LabTrans, 2013)

Após 2010, com os efeitos da crise financeira internacional, houve um decréscimo do Produto Interno Bruto (PIB) e uma desaceleração na economia (FARIA, 2013), o que pode ter acarretado na redução da movimentação de carga no porto e, consequentemente, um acréscimo na sedimentação de finos. Porém, não é tão visível a influência da movimentação de carga portuária nos dados obtidos, já que, segundo a Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH, 2016), após 2012 houve um crescimento no fluxo de carga deste porto, o que teria acarretado uma diminuição mais acentuada no aporte de finos.

Dentre as duas teorias, a que melhor explica a alteração na dinâmica granulométrica após 1998 é o monitoramento na extração de areia no rio Jacuí, com possível influencia na rota de navegação de embarcações.

Em 1998 a porcentagem de finos neste testemunho começa a diminuir e, próximo a este ano, a concentração de silte e argila volta a aumentar no testemunho G1. Pode se dizer que a fiscalização nas dragas operantes de mineração de areia ocasionou um acréscimo na deposição de areia no ponto de coleta do G2.

Nesta coluna sedimentar, nenhum elemento ultrapassou o limiar ISQG. Praticamente todos acompanharam a distribuição do Sc e a porcentagem de finos, ou seja, quando houve um decréscimo de silte e argila, as concentrações também diminuíram, exceto para o Ni. Este elemento não mostrou relação significativa com os finos e isto aconteceu devido às concentrações entre 1998 e 2002. Neste intervalo de

tempo, era esperado que a concentração diminuísse juntamente com a porcentagem de finos, porém houve um aumento da mesma.

As principais indústrias responsáveis pela geração de resíduos com Ni são a metalúrgica e a mecânica, totalizando quase 90% do Ni que é liberado no Rio Guaíba, sendo que 80% são despejados somente pela metalurgia. Segundo o Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba (FEPAM, 2001), uma parte considerável de potenciais indústrias que utilizam Ni em suas operações está localizada relativamente próximo ao ponto de coleta, o que poderia ter influenciado numa maior deposição de Ni no local do testemunho G2. Outro fator que poderia introduzir este elemento ao meio seria o seu uso nos fertilizantes utilizados em cultivo de tabaco. Estes fertilizantes são utilizados nestes cultivos e na produção de mudas, o que pode liberar maiores concentrações de Ni para o meio (ZOFFOLI, 2013). A Figura 26 mostra que o ponto de coleta está consideravelmente próximo aos cultivos de tabaco, que prevalecem neste lado do Guaíba, assim como os de arroz.

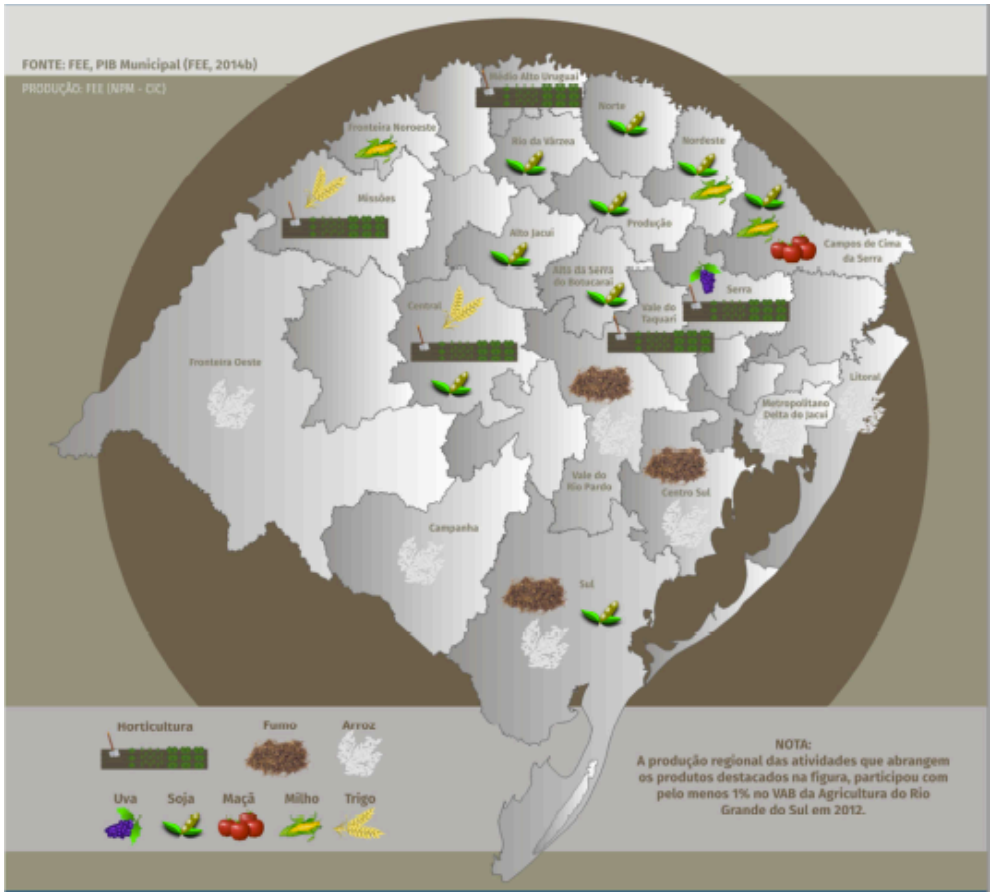


Figura 26: Distribuição dos principais cultivos agrícolas no Rio Grande de Sul (Fonte: FEE, 2014)

Todos os elementos apresentaram um enriquecimento mínimo. As, Cr, Pb e Zn demonstraram um Fator de Enriquecimento mais evidente após 2002, porém sem visível contaminação. Apenas o Ni ultrapassou o limiar de um enriquecimento moderado, o que condiz com as concentrações obtidas. É possível que indústrias metalúrgicas ou mecânicas próximas ao ponto de coleta utilizem mais este elemento em suas produções, o que acarretou numa maior liberação ao meio; ou que este enriquecimento tenha ocorrido pelo uso de fertilizantes utilizados em cultivos de tabaco.

Os índices PLI e SPI para este testemunho apresentaram resultados discordantes. O PLI mostrou-se menor a partir de 2002, enquanto para o SPI os valores aumentaram após 1998. Isto provavelmente ocorreu por causa da diferença como estes índices são calculados. O PLI utiliza o Fator de Concentração para seus resultados e não considera o normalizador Sc, ou seja, a granulometria de finos. Como não houve grande variação neste fator, o perfil vertical do PLI corrobora os níveis de Fator de Concentração, com o resultado de que não há contaminação pelos elementos analisados nesse ponto de coleta. O SPI demonstrou-se diferente, com um aumento de seu nível, principalmente devido aos valores encontrados para o Ni. Por causa do enriquecimento deste elemento, em 2013 o sedimento apresentou contaminação mínima de acordo com o SPI.

A reconstrução deste testemunho foi similar à encontrada para o G1, em que a parte mais considerável de uma alteração antrópica foi a extração de areia no rio Jacuí e como esta afetou a granulometria nos pontos de coleta. O Ni foi o único elemento que pode ter ocasionado uma contaminação neste local do Rio Guaíba, principalmente pelo seu uso nas indústrias metalúrgica e mecânica, e em fertilizantes utilizados no cultivo de tabaco.

5.3. Testemunho G3

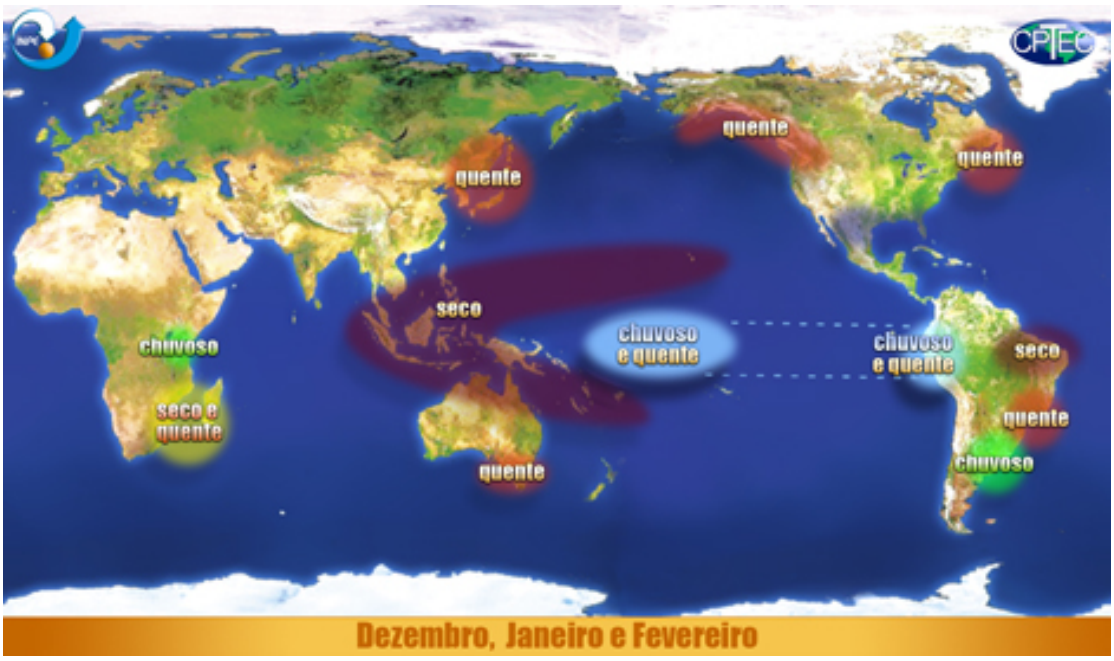
O ponto de coleta de G3 é considerado um ambiente deposicional, assim como no testemunho G2 (NICOLODI et al., 2010). Isso é concordante com os resultados de granulometria deste ponto, nos quais há predominância de finos, com variações de 1911 a 1945 e 1974 a 1994.

Na Figura 14 é possível visualizar que a maioria dos elementos apresentou concentrações opostas ao fluxo de sedimentos obtido pelo modelo CRS. E quando o fluxo CRS diminui, após 1994, ocorre um aumento tanto para a concentração de Sc como para a granulometria de silte e argila.

O Sc demonstrou comportamento similar à porcentagem de finos, além de sua significativa correlação com a quantidade de silte e argila depositados no local, mostrando-se um bom normalizador.

O Estado do Rio Grande do Sul apresenta um clima temperado do tipo subtropical, com precipitações bem distribuídas no decorrer do ano e variações definidas de temperatura de acordo com as estações – verões quentes e invernos mais rigorosos (SEPLAN, 2016). O clima desta região difere do restante do país, principalmente devido a sua latitude, sendo que as estações do ano tendem a ser bem distintas.

Como dito anteriormente, o perfil granulométrico demonstrou-se praticamente constante, com duas variações visíveis: entre 1911 e 1945 e 1974 e 1994, sendo esta a mais acentuada dentre ambas. Tais mudanças podem ser explicadas pelos fenômenos El Niño (Figura 27) e La Niña, que nessa região podem fazer com que ocorram períodos mais chuvosos ou mais secos do que o normal no sul do Brasil.



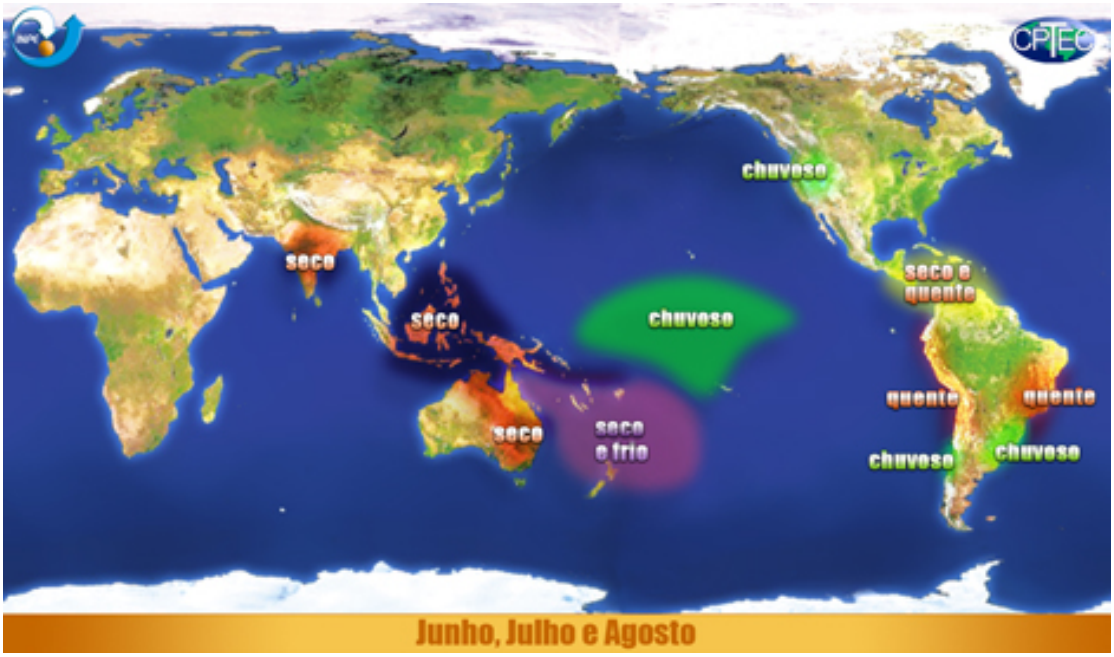


Figura 27: Visão das características climáticas do evento El Niño no mundo (Fonte: CPTEC, 2016)

A diferença granulométrica mais intensa ocorreu entre 1974 e 1994, com o mínimo de grãos finos em 1986. Segundo os dados de precipitação, em 1972 ocorreu o máximo de chuvas ao redor do Rio Guaíba, o que pode ter sido o início dessa alteração granulométrica no ponto de coleta. Em 1982/1983 houve um dos El Niños mais fortes em relação a intensidade de Temperatura da Superfície do Mar (CPTEC, 2016), o que corrobora os pontos de mínimo de sedimentos finos do testemunho G3, entre 1982 e 1986. Este El Niño provavelmente provocou um alto valor de precipitação pluviométrica, próximo ao medido em 1972, o que pode ter ocasionado uma maior lixiviação de sedimentos grossos, que possivelmente foram depositados em quantidades superiores ao normal no ponto do testemunho G3.

La Niña é um outro evento climático, em que o sul do Brasil normalmente apresenta condições mais secas (Figura 28). Dois dos La Niñas mais intensos registrados ocorreram em 1988/1989 e 1995/1996, após os períodos de alta precipitação causados por El Niños. Depois de 1986 ocorreu um aumento na deposição de finos, podendo isto estar relacionado a esse forte La Niña (1988/1989) após o El Niño de 1982/1983. Posteriormente a este período, a dinâmica deposicional retornou como era antes de 1974, com predominância de sedimentos finos.

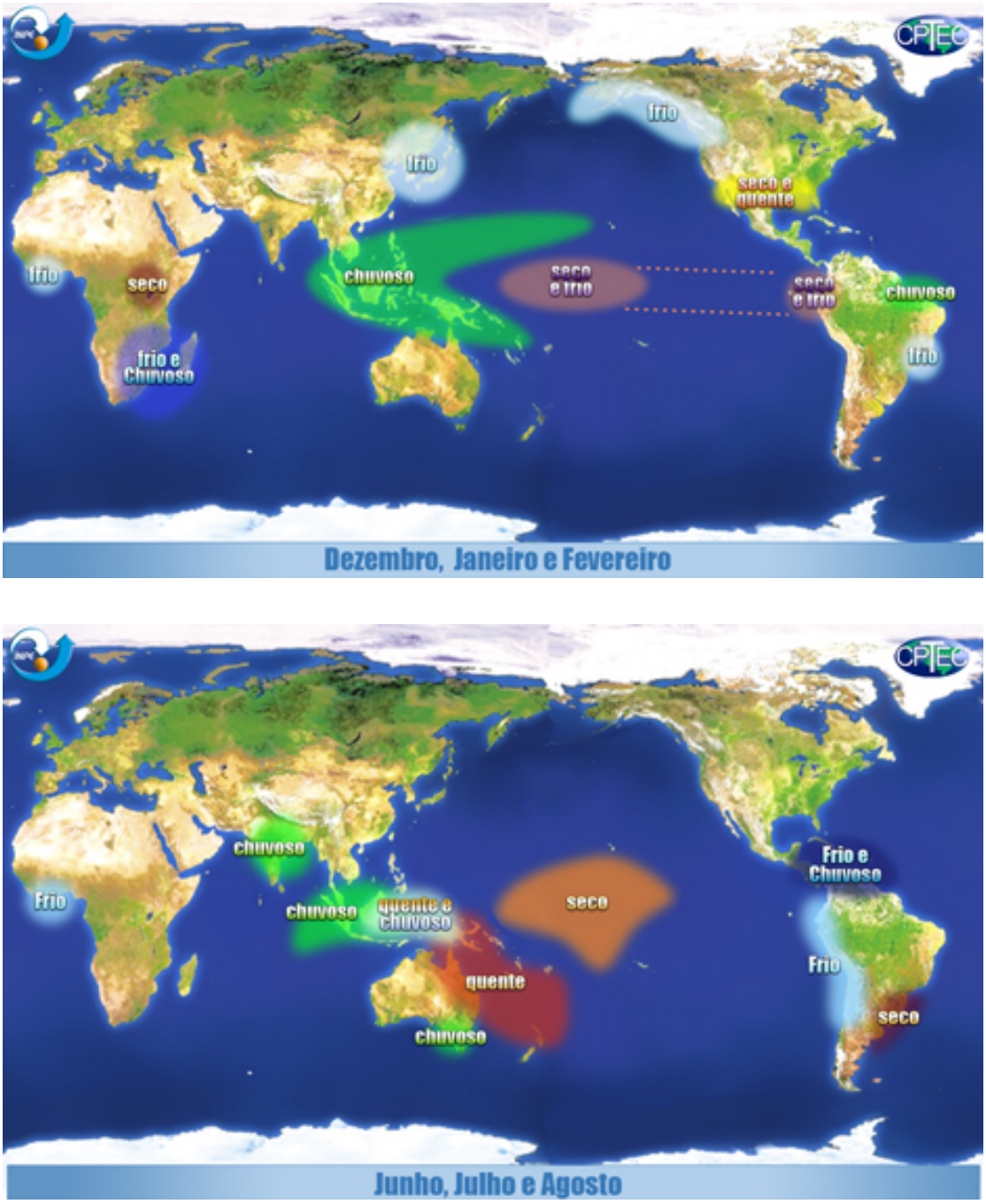


Figura 28: Visão das características climáticas do fenômeno La Niña no mundo (Fonte: CPTEC, 2016)

No caso da menor variação entre 1911 e 1945, esta também pode estar ligada a uma sequência de El Niños fortes que ocorreram entre estes anos. Um mínimo de silte e argila ocorreu em 1940, durante um evento forte de El Niño (1939/1941). Após este ano, tornaram-se a depositar entre 90 e 99% de finos no local.

No que se refere às concentrações dos elementos, o Cr e o Cu ultrapassaram os

níveis de ISQG, podendo estar ocasionalmente associados a efeitos adversos à biota. Nos elementos analisados, notam-se três comportamentos: (1) praticamente constante no decorrer da coluna sedimentar – As; (2) perfis dos elementos com correlação significativa com o Sc – Cu e Ni; e (3) aumento da concentração após 1974 – Cr, P, Pb e Zn.

O Cu e o Ni demonstraram um comportamento semelhante ao normalizador Sc e também acompanharam a granulometria. Seus aumentos de concentração provavelmente estão ligados à variação granulométrica nesta época, porém, é possível que estes elementos sejam provenientes dos mesmos locais que os outros metais, só que utilizados em concentrações menores.

Cromo, Pb e Zn possuem perfis de concentração semelhantes, com um aumento a partir de 1974. É provável que este testemunho esteja demonstrando um crescimento dos setores industriais metalúrgico e mecânico, ou uma consequência de efluentes de refinarias de petróleo, fábricas de fertilizantes e de celulose e papel ao redor do Rio Guaíba, as quais utilizam esses elementos em seus processos. Além do setor industrial, o Zn também é encontrado em efluentes domésticos, assim como o P (CETESB, 2001).

O local de amostragem do testemunho G3 é deposicional. Apesar de ser mais distante das cidades com alta densidade industrial, o modelo de circulação das águas internas do Rio Guaíba é parecido como a de um rio, fazendo com que haja transporte de sedimentos por longas distâncias. PAZ et al. (2005) realizou um estudo de modelagem hidrodinâmica no Rio Guaíba, em que é possível ver que o transporte de águas derivadas de Porto Alegre e de outros pontos é capaz de chegar até o ponto de coleta do testemunho G3. Portanto, pelos resultados obtidos, é provável que alguns metais provindos dessas indústrias tenham sido depositados neste ponto, principalmente devido à dinâmica local.

Uma possível fonte industrial é a Refinaria Alberto Pasqualini, fundada em 1968 como uma unidade da Petrobras, em Canoas, Rio Grande do Sul. Os metais que apresentaram um crescimento a partir de 1974 podem ser encontrados em efluentes de refinarias de petróleo ou indústrias de extração e transformação, além da metalúrgica e da mecânica (CETESB, 2001). O ano desse crescimento ocorreu pouco tempo depois do

estabelecimento desta empresa, podendo esta estar relacionado com o acréscimo na concentração dos metais analisados.

Há também o caso da indústria de fabricação de celulose e papel CMPC Celulose Riograndense (Figura 29), que começou suas operações no município de Guaíba, Rio Grande do Sul, em 1972. O início de suas atividades está próximo ao ano em que ocorreram os aumentos nas concentrações dos elementos analisados. No final de 2016, esta empresa foi multada pela FEPAM devido à falta de tratamento de seus efluentes e possível degradação das águas próximas à indústria (JORNAL CORREIO DO POVO, 2016). De maneira geral, de acordo com a cronologia, a presença da Celulose Riograndense também pode estar relacionada à liberação dos elementos analisados no Rio Guaíba, principalmente pelo seu histórico de crescimento industrial e proximidade do ponto de coleta.

Figura 29: Foto aérea da CMPC Celulose Riograndense (Fonte: Correio do Povo, 2016)

O P também apresentou um perfil semelhante aos elementos anteriores, porém é importante destacar que este elemento possui diversos tipos de entrada, logo não é possível afirmar quais são as causas pontuais de seu crescimento no decorrer do tempo. É possível que este elemento tenha como fonte principal efluentes domésticos e industriais, indicando um avanço populacional e na industrialização ao redor do Rio Guaíba. Assim como o P, o Zn pode ser encontrado em efluentes domésticos (CETESB,

2001). Apesar de seus perfis não serem totalmente similares, é plausível afirmar que este elemento também seja proveniente de residências e não apenas do setor industrial, pois sua correlação é alta e significativa ($r = 0,88$, $p < 0,05$).

Todos os elementos apresentaram enriquecimento mínimo, sendo que o As e o Ni foram praticamente constantes, com valores de FE próximos a 1. Apesar de ter um comportamento parecido com o Sc, para o Cu notou-se um aumento no enriquecimento após 1986, assim como Cr, P, Pb e Zn que também enriqueceram após 1974. Este testemunho demonstra melhor a evolução industrial às margens do Rio Guaíba, pois houve um enriquecimento dos elementos utilizados nos setores de refinaria de petróleo, fabricação de celulose e papel, metalurgia e mecânica, campos relevantes ao avanço industrial e comercial do Rio Grande do Sul.

Os resultados para os índices PLI e SPI corroboram os dados obtidos de concentração e enriquecimento, pois aumentaram entre 1974 e 1982. Segundo o PLI, o ambiente é considerado contaminado pelos elementos analisados; e de acordo com o SPI, apesar do aumento no decorrer do tempo, conclui-se que o ambiente é natural. Mesmo com diferentes explicações, é visível a liberação dos elementos analisados no Rio Guaíba após a década de 1970.

É importante notar que este testemunho apresentou características únicas de deposição de sedimento, indicando uma relação deste ponto de coleta com os fenômenos climáticos El Niño e La Niña. No caso dos elementos analisados, identifica-se um enriquecimento mínimo, porém visível, nos perfis obtidos para Cr, Cu, P, Pb e Zn, sendo presumível que haja indústrias que sejam possíveis fontes contaminantes para tais elementos, como a Refinaria Alberto Pasqualini e a CMPC Celulose.

6. Considerações Finais

O Rio Guaíba possui localização estratégica, principalmente em relação ao transporte fluvial. Tal corpo aquoso é capaz de ligar a capital Porto Alegre com a Lagoa dos Patos e, consequentemente, com o Oceano Atlântico Sul. Além disso, abriga em suas margens o centro industrial da região metropolitana da capital e é responsável pelo abastecimento de água potável para 97 % da população de Porto Alegre.

Dentre seus tributários, dois destacam-se por motivos diferentes: o rio Jacuí é a principal fonte de sedimentos para o Rio Guaíba, e o rio Sinos, base da maioria das industrias desta região. O rio Jacuí teve uma maior capacidade influenciadora neste trabalho.

Foi possível visualizar pelo testemunho G1 e pelo topo do testemunho G2 como a extração de areia afetou a deposição de finos em diferentes pontos do Rio Guaíba. Em G1, houve uma diminuição acentuada da porcentagem de finos que sedimentaram após 1867, chegando a valores de 26% em 1991. Após o aumento na fiscalização da dragagem de areia no rio Jacuí, notou-se um reestabelecimento de argila e silte depositados neste ponto. Ou seja, para este testemunho, a principal forçante na concentração de elementos traço foi a variação granulométrica causada pela extração de areia no rio Jacuí, com exceção do P, que obteve um aumento no decorrer do tempo, principalmente pelo crescimento da população e dos efluentes domésticos.

Já para o testemunho G2, foi possível notar a influência da mineração de areia que ocorre no rio Jacuí por meio do decréscimo na deposição de finos após aproximadamente 1998, mesma época em que se iniciou o aumento na sedimentação de silte e argila no ponto G1. Ou seja, o maior monitoramento da atividade extrativa de areia neste rio fez com que a dinâmica deposicional de finos retornasse a como era em sua base, antes de 1967, no testemunho G1; e fez com que se depositassem mais sedimentos grossos no ponto de coleta do testemunho G2.

Para G2 o único elemento traço que obteve um comportamento parecido com

o contaminante foi o Ni, com o valor máximo de Fator de Enriquecimento acima de 3, ou seja, enriquecimento moderado. Provavelmente este elemento foi liberado no Rio Guaíba por indústrias que utilizam-no em suas operações, como a fabricação de baterias, fertilizantes contendo este elemento, metalurgia e siderurgia. Os demais elementos mostraram um pequeno enriquecimento nos últimos anos, porém nada que indique uma contaminação por esses metais ou pelo P.

O testemunho G3 apresentou um comportamento que difere dos demais, tanto em relação à granulometria quanto aos elementos analisados. O perfil granulométrico demonstrou influência de eventos climáticos como El Niño e La Niña, mostrando que estes puderam alterar a deposição de finos no local de coleta, principalmente o El Niño forte que ocorreu entre 1982 e 1983.

Os resultados obtidos em relação aos elementos traço constataram uma intervenção antropogênica, mesmo com o ponto de amostragem do testemunho G3 localizando-se mais distante dos principais polos industriais do Rio Guaíba, que situam-se na cidade de Porto Alegre e nas margens do rio Sinos. Cromo, P, Pb e Zn apresentaram perfis com enriquecimento de mínimo a moderado no decorrer dos anos, principalmente após 1974, e não obtiveram valores de correlação significativos com a granulometria, mostrando uma possível alteração causada pelas indústrias nesse ponto da área de estudo. Além destes resultados, os índices de geoacumulação PLI e SPI também demonstraram um crescimento após este período, reafirmando esta influência antrópica no local.

Neste trabalho, é possível visualizar como três testemunhos podem ter comportamentos diferentes numa mesma área de estudo. Mesmo o Rio Guaíba estando localizado em uma área de grande concentração de diferentes tipos de indústrias e com um setor agropecuário desenvolvido, este não demonstrou contaminação elevada pelos elementos analisados no decorrer do tempo. Houve enriquecimento entre mínimo e moderado em todos os testemunhos, o que mostrou um aumento da pressão antrópica sobre a região, porém, em relação aos elementos analisados, esta interferência humana não atingiu níveis elevados, podendo todavia ser remediada e controlada.

A reconstrução mais crítica foi com relação à análise granulométrica, que evidenciou a extração de areia como fator alterador do sistema deposicional nos pontos de coleta G1 e G2; evidenciou também que o aumento da fiscalização dessa atividade proporcionou uma alteração nos grãos que se depositavam no ponto de coleta de G2.

O modelo CRS mostrou-se o mais adequado para a realização deste trabalho, principalmente pela forte dinâmica que a área de estudo apresenta, e pelo fato de que com este modelo é possível obter o fluxo de partículas e as diferentes taxas de sedimentação de acordo com a profundidade.

Os cálculos dos índices de geoacumulação foram importantes para se visualizar a influência industrial nos pontos de coleta, essencialmente os que consideram a concentração do elemento normalizador, uma vez que a análise granulométrica sofreu alterações em diferentes pontos dos testemunhos coletados.

É importante o contínuo monitoramento das interferências antrópicas na região, principalmente próximo às desembocaduras de rios e descargas de efluentes. Além disso, precisa-se padronizar metodologias, principalmente com o objetivo de comparar resultados e suas mudanças periódicas.

De um modo geral, a reconstrução do Rio Guaíba demonstrou-se mais relevante com relação aos impactos das atividades mineradoras de areia que ocorrem no rio Jacuí e como estas alteraram diferentes pontos de amostragem no decorrer dos anos. Em relação aos elementos analisados, estes puderam auxiliar na reconstrução do testemunho G3, em que possivelmente houve interferência antrópica no que diz respeito às indústrias operantes na região.

Referências Bibliográficas

- ACEVEDO-FIGUEROA, D.; JIMÉNEZ, B, D.; RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. **Environmental Pollution**, v. 141, p. 336 – 342, 2006.
- ALMEIDA, P. F. C. A gestação das condições materiais da implantação da indústria gaúcha – 1870 – 1930. **Ensaios FEE**, v. 13, n. 2, p. 546 – 577, 1992.
- APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported Pb-210 to the sediment. **Catena**, v. 5, p. 1–8, 1978.
- BENDATI, M.M. et al. Avaliação da Qualidade da Água do Lago Guaíba (Rio Grande do Sul, Brasil) como Suporte para a Gestão da Bacia Hidrográfica. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, v-076, 2000, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre, 2000, p. 1 – 20.
- BIRCH, G. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: WOODCOFFE, C. D.; FURNESS, R. A. (Eds.), **Coastal GIS**. Australia, 2003.
- BIRD, E. Coastal Geomorphology: An Introduction. 2nd. ed. Chichester: **John Wiley & Sons Ltd**., 2000.
- CAMPANER, V. P.; LUIZ-SILVA, W. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 146 – 152, 2009.
- CARROLL, J.; LERCHE, I. Environmental Radionuclides: Tracers and Timers of Terrestrial Processes. 1st. ed. Argyll: **Elsevier Ltd**, 2010.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**: relatório técnico, São Paulo, 2001, 183 p.
- CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). **Jazidas de Carvão**. Atlas Socioeconômico, 2014. Disponível em: < http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/upload/Jazidas_carvão_2014(1).pdf >. Acesso em: 15 de junho de 2016.

- CPTEC (Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos). Disponível em: < http://enos.cptec.inpe.br >. Acesso em: 10 de setembro de 2016.
- COMITÊ DO LAGO GUAÍBA. Disponível em: <http://www.comitelagoguaiba.net >.Acesso em: 03 de fevereiro de 2015.
- CRICKMORE, M. J. et al. The use of nuclear techniques in sediment transport and sedimentation problems. **Technical Documents in Hidrology**. IHP-III Project 5.2. Unesco, Paris, 170 p., 1990.
- CRUTZEN, P. J. **The Anthropocene**. In.: EHLERS, E.; KRAFFT, T. Earth system science in the Anthropocene. Emerging Issues and Problems. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, p. 13-18, 2006.
- DMAE (Departamento Municipal de Águas e Esgotos). **O Rio Guaíba: suas características físico- químicas e biológicas.** Porto Alegre, v. V, nº43, DMAE, 1986.
- FARIA, L. A. E. O crescimento e a indústria no Brasil. **Indic. Econ. FEE**, v. 40, n. 3, p. 45 – 52, 2013.
- FEE (Fundação de Economia e Estatística Siegfried Emanuel Heuser). **PIB Estadual**. Porto Alegre, 2014. Disponível em: <http://www.fee.rs.gov.br/indicadores/pib-rs/estadual/destaques/>. Acesso em: 20 de agosto de 2016.
- FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler). **Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba.** FEPAM, Porto Alegre, 2001, 83 p.
- FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler). **Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.** MRS Estudos Ambientais Ltda. Rio Grande do Sul, 2002, 59 p.
- FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler). Disponível em: : <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/guaiba.asp>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2015.
- FERREIRA, P.A.L. Aplicação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros. 2014. 93 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) – **Instituto Oceanográfico**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

- FERREIRA, P. A. L. et al. ^{137}Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 505-510, 2013.
- FIERGS (Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul). **Panorama do Rio Grande do Sul – 2014:** apresentação de relatório técnico. Rio Grande do Sul, 2014, 220 p.
- FIGUEIRA, R. C. L. Inventário de Radionuclídeos Artificiais em Água do Mar e Sedimentos da Costa Sul do Brasil**.** 2000. 153 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- FIGUEIRA, R. C. L. et al. Is there a technique for the determination of sedimentation rates on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian shelf. **Soils And Foundations**, Japão, v. 47, n. 4, p. 649-657, 2007.
- FIGUEIRA, R. C. L. Utilização dos radioisótopos ^{210}Pb e ^{137}Cs em estudos de reconstrução ambiental. Exemplos de aplicação no Atlântico Sul e Península Antártica. 2014. Tese (Livre-Docência) - **Instituto Oceanográfico**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- FROEHLICH, K. Environmental radionuclides: tracers and timers of terrestrial processes. Radioactivity in the environment – Vol. 15. 1st Ed. **Elsevier B.V.**, Oxford, UK. 438 p., 2010.
- FROSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: Assessments of sources and intensities. **Environ. Technol. Lett.** v. 1, p. 495 – 505, 1980.
- FUJITA, M. et al. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. **Chemosphere**, v. 95, p. 628 – 634, 2014.
- GIBBS, R. Amazon River: environmental factors that control its dissolved and suspended load. **Science**, v. 156, p. 1734 – 1737, 1967.
- HARTMANN, C.; BULLA, L. A. S.; FELLINI, B. D. Emprego de Mosaíco de médio formato e do Geoprocessamento na definição dos limites técnicos para extração de areia do baixo rio Jacuí – RS, Brasil. **GRAVEL**, v. 8, n. 1, p. 9 – 19, 2010.

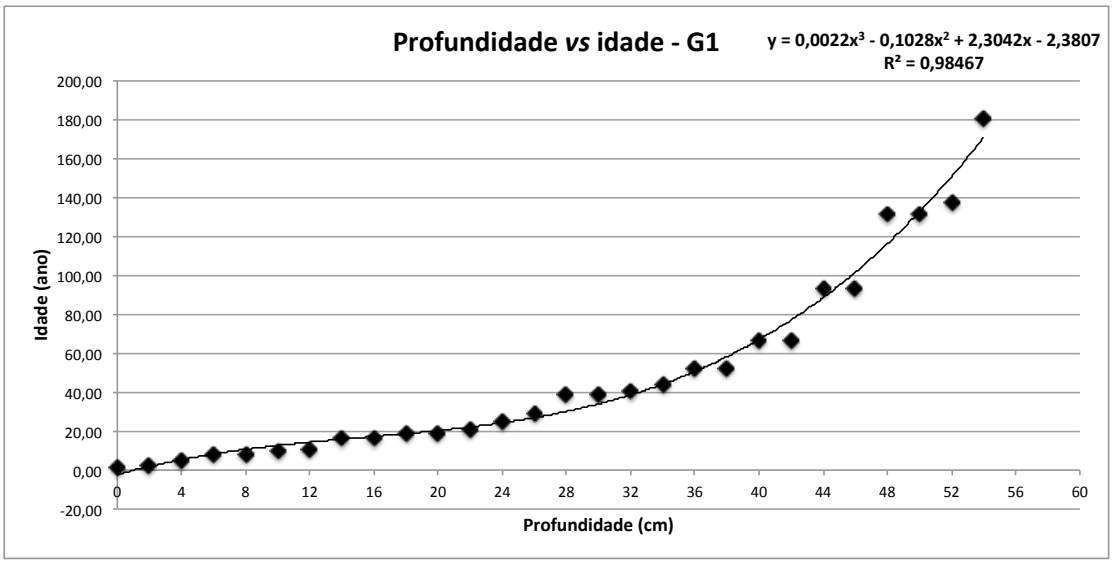
- HOROWITZ, A. J. **A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry**. U.S.G.S. - United States Geological Survey. Doraville: United States Geological Survey (USGS), 2001, 142 p.
- HOSONO, T.; SU, C. C.; OKAMURA, K.; TANIGUCHI, M. Historical of heavy metal pollution deduced by lead isotope ratios in core sediments from the Osaka Bay, Japan. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 207, p. 1 – 8, 2010.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/ >. Acesso em: 15 de junho de 2016.
- IKEM, A.; EGIEBOR, N. O.; NYAVOR, K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA. **Water, Air, and Soil Pollution,** v. 149, p. 51 – 75, 2003.
- INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). Disponível em: <www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em: 05 de junho de 2016.
- INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 02. Junho, 2007.
- JONES, B.; BOWSER, C. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: LERMAN, A. (Ed.). **Lakes: chemistry, geology, physics.** Springer – Verlag., 1978, p. 179 – 235.
- JORNAL CORREIO DO POVO. Celulose Riograndense será autuada por vazamento no Guaíba. **Jornal Correio do Povo**, Porto Alegre. 17 de dezembro de 2016. Disponível em: < http://www.correiodopovo.com.br/Noticias/Geral/2016/12/605674/Celulose-Riograndense-sera-autuada-por-vazamento-no-Guaiba>.
- KJERFVE, B.; MAGILL, K. E. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. **Marine Geology**, v. 88, p. 187 – 199, 1989.
- KRAUSKOFF, O. Geological conditions of sedimentation thirteen rare metals in sea water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 9, p. 1 – 22, 1956.
- KRISHNASWANI, S. et al. Geochronology of Lake Sediments. **Earth and Planetary Science Letters**. v. 11, p. 407 – 414, 1971.
- LABTRANS (Laboratório de Transportes e Logística). **Porto de Porto Alegre**: plano mestre, Porto Alegre, 2013, 293 p.

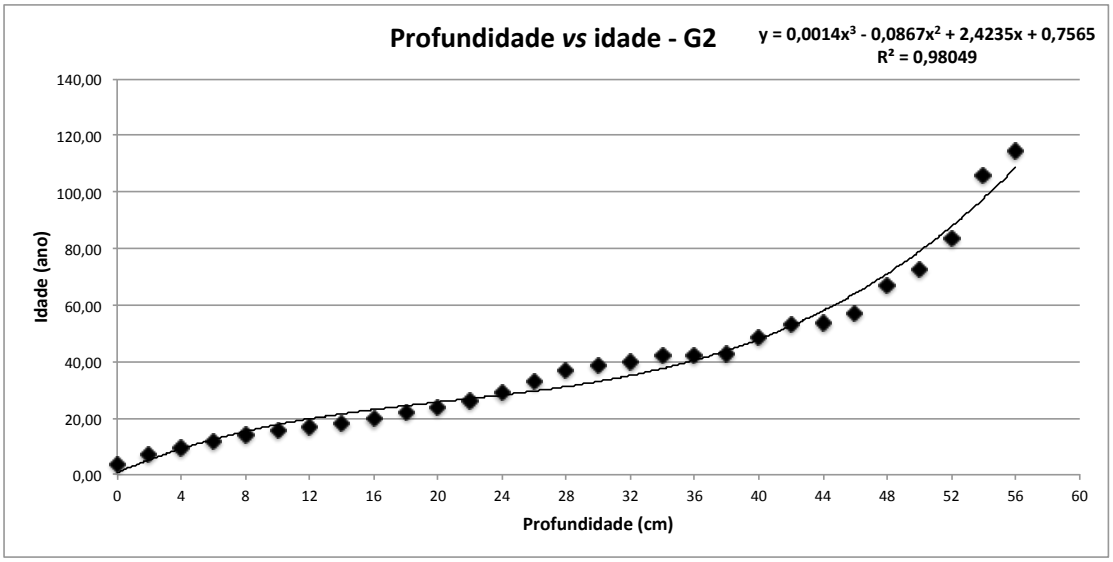
- LACERDA, L. D. Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. In: KJERFVE, B. (Ed.). **Coastal Lagoon Processes**. Elsevier Science Ltd., 1994. p. 221–241.
- MAHIQUES, M. M. et al. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environ. Earth Sci,** v (68), p. 1073 – 1087, 2013.
- MTE/RAIS (Ministério do Trabalho e Emprego). **Estabelecimentos de Preparação de Couros e Fabricação de Artefatos de Couros, Artigos para Viagem e Calçados**. Atlas Socioeconômico, 2012. Disponível em:< http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/upload/15_Estab_Prep_couros_fab_artef_couros_2012.pdf >. Acesso em: 15 de junho de 2016.
- NICOLODI, J. L.; TOLDO Jr., E. E.; FARINA, L. Dinâmica e ressuspensão por ondas no Lago Guaíba (RS, Brasil) e implicações nos locais de captação de água para abastecimento humano. **Pesquisas em Geociências**. v. 37, n. 1, p. 25 – 39, 2010.
- NITSCHE, F. O.; KENNA, T. C.; HABERMAN, M. Quantifying 20th century deposition in complex estuarine environment: An example from the Hudson River. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 89, p. 163 – 174, 2010.
- PAZ, A. R.; REIS, L. G. M.; LIMA, H. V. C. Uso de modelagem hidrodinâmica visando a segmentação de corpos d'água rasos para enquadramento: o caso do Lago Guaíba (RS). In: XVI Simpósio Brasileiro de Recursos Hidrícos, 2005, João Pessoa. **Anais do XVI SBRH**, 2005.
- SAKAN, S. M. et al. Assessment of heavy mental pollutants accumulation in the Tisza river sediments. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 3382 – 3390, 2009.
- SEPLAN (Secretaria do Planejamento e Desenvolvimento Regional). Atlas Socioeconômico do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br> . Acesso em: 16 de setembro de 2016.
- SINGH, M.; MULLER, G.; SINGH, I. B. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. **Water, Air and Soil Pollution**, 141, p. 35 – 54, 2002.
- SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica. 8ª Ed. Rio de Janeiro: **Cengage Learning**, 2005.

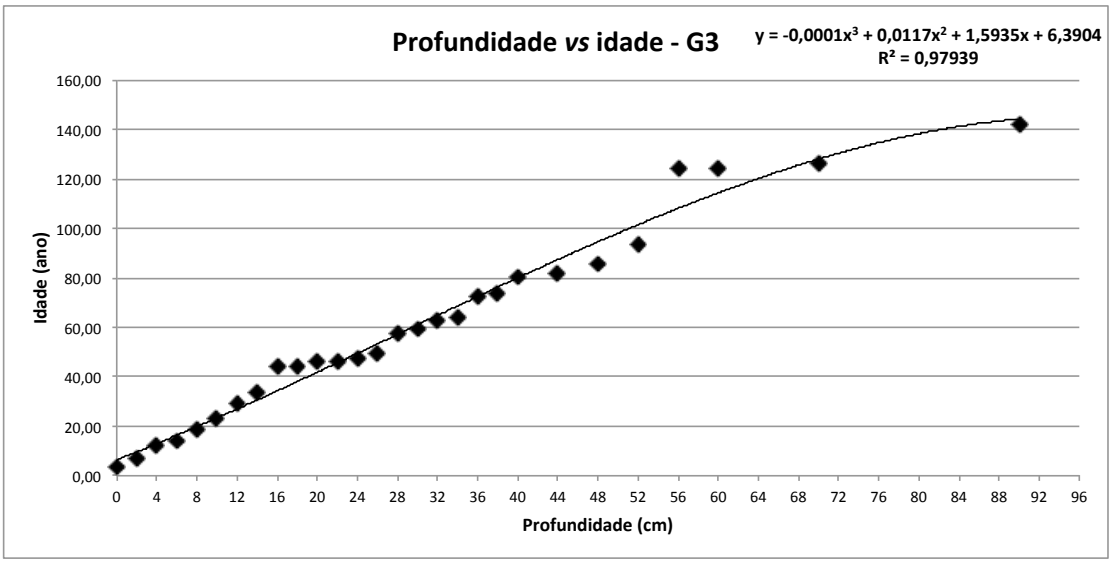
- SPH (Superintendência de Portos e Hidrovias). Disponível em: < http://www.sph.rs.gov.br/sph_2006/content/estatisticas/estatisticas.php>. Acesso em: 10 de novembro de 2016.
- SOARES, H. M. V. M. et al. Sediments as monitors of heavy metals contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. **Environmental Pollution**, v. 105,p. 311 – 323, 1999.
- SONG, Y. et al. Reginal background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **The Science of the total environment**, v. 482 – 483, p. 80 – 91, 2014.
- TOMAZERLLI, L; VILLWOCK, J. Mapeamento Geológico de Planícies Costeiras: o Exemplo da Costa do Rio Grande do Sul. **Gravel.** ISSN 1678-5975, nº3, p. 109 – 115, 2005.
- TOMLINSON, D. L. et al. Problems in the assessment of heavy-metal leves in estuaries and the formation of a Pollution index. **HelgoländerMeeresunters**. v. 33, p. 566 – 575, 1980.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3050B**. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. December, 1996.
- USEPA (United States Environmental Protection Agengy). **Method 6010C**. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Revision 3. February, 2007.
- VAZ, A. C.; MÖLLER JR., O. O.; ALMEIDA., T. L. Análise quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos. **Atlântica**, v. 28, n. 1, p. 13–23, 2006.
- VITOUSEK, P. M. Human domination of earth's ecosystems. **Science**, v. 277, p 494 – 499, 1997.
- WEBER, C. C. A mineração de carvão mineral no Rio Grande do Sul e a recuperação ambiental das áreas degradadas. 2014. 113 p. Monografia (Especialista em Direito Ambiental Nacional e Internacional) – **Faculdade de Direito**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- ZAPATA, F.; NGUYEN, M.L. Soil erosion and sedimentation studies using environmental radionuclides. In: FROEHLICH, K. **Environmental radionuclides: tracers and timers of terrestrial processes.** 1st Edition. Oxford: Elsevier B. V., 2010, p. 295 – 322.

- ZOFFOLI, H. J. O. Metais Pesados em Lavouras de Tabaco (*Nicotiana tabacum*) Tipo Virgínia da Região Sul do Brasil. 2013. 103 p. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo) – **Instituto de Agronomia**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ANEXO I


Profundidade vs idade - G1
y = 0,0022x³ - 0,1028x² + 2,3042x - 2,3807
R² = 0,98467
Idade (ano)
Profundidade (cm)


Profundidade vs idade - G2
y = 0,0014x³ - 0,0867x² + 2,4235x + 0,7565
R² = 0,98049
Idade (ano)
Profundidade (cm)


Profundidade vs idade - G3
y = -0,0001x³ + 0,0117x² + 1,5935x + 6,3904
R² = 0,97939
Idade (ano)
Profundidade (cm)

ANEXO II

Tabela 22: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G1

Profundidade (cm)	Ano	Concentrações								%finos
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Sc	Zn	
0	2014	3,25	31,73	38,19	16,80	573,47	14,36	9,30	71,50	93,43
2	2013	3,69	37,20	39,88	16,62	534,74	14,23	9,42	68,21	95,98
4	2010	3,61	43,09	48,05	19,73	544,29	14,99	10,88	72,15	95,59
6	2007	3,98	41,21	42,45	17,01	500,50	14,92	10,06	67,54	90,68
8	2005	3,14	31,62	30,56	13,97	497,98	14,01	8,32	70,62	72,29
10	2003	2,59	20,20	18,50	10,00	340,79	12,11	6,48	59,59	64,31
12	2001	2,83	14,20	13,70	7,82	351,41	10,28	5,62	54,70	47,93
14	2000	2,44	12,87	13,03	7,09	337,48	9,98	5,39	51,27	36,76
16	1998	3,12	13,61	12,30	6,94	425,29	10,66	6,32	65,02	35,69
18	1997	3,50	14,64	15,22	9,29	445,05	10,96	7,06	66,71	51,71
20	1995	3,55	12,79	15,51	7,86	386,44	11,47	6,53	66,19	36,90
22	1994	2,82	12,55	11,70	8,49	323,04	9,63	6,35	70,94	33,04
24	1991	2,39	12,27	10,38	8,41	306,30	9,14	6,40	70,19	26,90
26	1989	2,33	11,42	8,50	9,16	245,15	8,26	5,57	61,61	32,44
28	1986	2,26	11,52	8,32	7,38	270,59	8,46	6,25	74,99	27,22
30	1982	2,05	8,11	7,61	4,75	241,05	7,78	5,63	68,81	31,42
32	1977	1,86	8,84	7,64	6,30	249,46	6,97	4,59	47,06	35,15
34	1972	2,05	9,24	9,60	5,79	223,89	6,76	4,94	42,63	46,83
36	1966	2,01	9,88	10,93	5,75	176,21	6,78	5,19	41,73	53,87
38	1958	0,80	8,68	7,89	4,19	146,42	5,79	4,45	38,77	58,18
40	1950	1,03	9,49	9,22	4,92	142,86	5,93	4,55	39,01	49,15
42	1940	1,12	9,28	8,17	5,34	160,49	5,53	4,70	41,94	54,17
44	1928	1,52	8,92	8,54	5,03	149,71	5,63	4,62	39,03	52,75
46	1915	2,38	12,23	14,94	5,92	143,21	5,35	7,41	45,45	62,20
48	1901	3,35	12,17	17,40	5,56	161,73	9,87	7,62	37,35	65,49
50	1885	-	8,27	18,34	5,72	178,59	10,47	7,72	23,28	88,01

52	1867	4,48	8,44	17,83	5,41	172,19	10,07	7,88	23,37	97,35
54	1847	5,24	11,94	18,56	6,00	183,16	10,32	8,51	24,39	95,56
56		4,45	12,82	21,49	8,43	196,85	11,12	10,56	35,13	97,10
58		4,27	11,51	20,25	10,23	192,15	11,01	9,47	30,66	97,95
60		4,86	14,28	20,86	11,43	193,73	10,74	10,26	35,25	97,06
62		4,24	13,95	21,49	10,48	201,84	10,91	10,22	31,16	97,43
64		5,36	11,47	22,85	10,09	212,68	10,73	10,57	29,38	96,91
66		4,63	12,46	22,68	10,07	209,95	10,34	11,04	33,21	97,03
68		4,54	13,28	22,84	11,28	216,67	10,74	11,41	34,60	96,82
70		4,35	13,38	22,27	9,68	220,01	10,82	11,28	35,58	96,56
72		-	15,35	24,99	12,28	219,93	10,85	11,79	40,55	96,10
74		4,66	14,95	22,14	12,52	204,31	10,07	10,71	36,91	94,22
76		3,86	10,58	18,17	7,44	177,74	9,84	8,60	27,20	91,85
78		3,80	10,73	18,56	6,73	179,65	9,69	8,51	28,92	91,10
80		3,22	9,42	16,62	5,74	176,38	9,18	7,87	25,55	90,30

Tabela 23: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G1

Profundidade (cm)	Ano	Fator de Concentração							PLI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	0,8	2,6	1,9	1,9	3,0	1,4	2,2	1,8
2	2013	1,0	3,0	2,0	1,9	2,8	1,4	2,1	1,8
4	2010	0,9	3,5	2,4	2,2	2,8	1,5	2,3	2,0
6	2007	1,0	3,4	2,1	1,9	2,6	1,5	2,1	1,9
8	2005	0,8	2,6	1,5	1,6	2,6	1,4	2,2	1,7
10	2003	0,7	1,7	0,9	1,1	1,8	1,2	1,9	1,3
12	2001	0,7	1,2	0,7	0,9	1,8	1,0	1,7	1,1
14	2000	0,6	1,1	0,6	0,8	1,8	1,0	1,6	1,0
16	1998	0,8	1,1	0,6	0,8	2,2	1,1	2,0	1,2
18	1997	0,9	1,2	0,8	1,0	2,3	1,1	2,1	1,3
20	1995	0,9	1,0	0,8	0,9	2,0	1,2	2,1	1,2
22	1994	0,7	1,0	0,6	0,9	1,7	1,0	2,2	1,1
24	1991	0,6	1,0	0,5	0,9	1,6	0,9	2,2	1,1
26	1989	0,6	0,9	0,4	1,0	1,3	0,8	1,9	0,9
28	1986	0,6	0,9	0,4	0,8	1,4	0,9	2,4	-
30	1982	0,5	0,7	0,4	0,5	1,3	0,8	2,2	0,8
32	1977	0,5	0,7	0,4	0,7	1,3	0,7	1,5	0,8
34	1972	0,5	0,8	0,5	0,6	1,2	0,7	1,3	0,8
36	1966	0,5	0,8	0,5	0,6	0,9	0,7	1,3	0,8
38	1958	0,2	0,7	0,4	0,5	0,8	0,6	1,2	0,6
40	1950	0,3	0,8	0,5	0,5	0,7	0,6	1,2	0,6
42	1940	0,3	0,8	0,4	0,6	0,8	0,6	1,3	0,7
44	1928	0,4	0,7	0,4	0,6	0,8	0,6	1,2	0,7
46	1915	0,6	1,0	0,7	0,7	0,7	0,5	1,4	0,8
48	1901	0,9	1,0	0,9	0,6	0,8	1,0	1,2	0,9
50	1885	-	0,7	0,9	0,6	0,9	1,1	0,7	-
52	1867	1,2	0,7	0,9	0,6	0,9	1,0	0,7	0,8
54	1847	1,3	1,0	0,9	0,7	1,0	1,0	0,8	0,9
56		1,1	1,1	1,1	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1
58		1,1	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0
60		1,3	1,2	1,0	1,3	1,0	1,1	1,1	1,1
62		1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1
64		1,4	0,9	1,1	1,1	1,1	1,1	0,9	1,1
66		1,2	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1
68		1,2	1,1	1,1	1,3	1,1	1,1	1,1	1,1
70		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
72		-	1,3	1,2	1,4	1,1	1,1	1,3	-
74		1,2	1,2	1,1	1,4	1,1	1,0	1,2	1,2
76		1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9
78		1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9
80		0,8	0,8	0,8	0,6	0,9	0,9	0,8	0,8

Tabela 24: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G1

Profundidade (cm)	Ano	Fator de Enriquecimento							SPI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	0,9	2,7	1,9	1,9	3,1	1,5	2,3	1,8
2	2013	1,0	3,1	2,0	1,9	2,8	1,4	2,2	1,8
4	2010	0,8	3,1	2,1	1,9	2,5	1,3	2,0	1,8
6	2007	1,0	3,2	2,0	1,8	2,5	1,4	2,0	1,8
8	2005	0,9	3,0	1,7	1,8	3,0	1,6	2,5	1,9
10	2003	1,0	2,4	1,3	1,6	2,6	1,8	2,7	1,8
12	2001	1,2	2,0	1,2	1,5	3,1	1,8	2,9	1,7
14	2000	1,1	1,9	1,1	1,4	3,1	1,8	2,8	1,7
16	1998	1,2	1,7	0,9	1,2	3,3	1,6	3,1	1,5
18	1997	1,2	1,6	1,0	1,4	3,1	1,5	2,8	1,5
20	1995	1,3	1,5	1,1	1,3	2,9	1,7	3,0	1,6
22	1994	1,1	1,5	0,9	1,4	2,5	1,5	3,3	1,5
24	1991	0,9	1,5	0,8	1,4	2,4	1,4	3,3	1,4
26	1989	1,0	1,6	0,7	1,7	2,2	1,4	3,3	1,5
28	1986	0,9	1,4	0,6	1,3	2,1	1,3	3,6	1,4
30	1982	0,9	1,1	0,6	0,9	2,1	1,3	3,6	1,3
32	1977	1,0	1,5	0,8	1,5	2,7	1,5	3,1	1,5
34	1972	1,0	1,5	0,9	1,2	2,2	1,3	2,6	1,4
36	1966	0,9	1,5	1,0	1,2	1,7	1,2	2,4	1,3
38	1958	0,4	1,5	0,8	1,0	1,6	1,2	2,6	1,3
40	1950	0,6	1,6	1,0	1,1	1,6	1,2	2,6	1,3
42	1940	0,6	1,5	0,8	1,2	1,7	1,1	2,7	1,3
44	1928	0,8	1,5	0,9	1,2	1,6	1,2	2,5	1,3
46	1915	0,8	1,3	1,0	0,8	1,0	0,7	1,8	0,9
48	1901	1,1	1,2	1,1	0,8	1,1	1,2	1,5	1,1
50	1885	-	0,8	1,1	0,8	1,1	1,3	0,9	1,1
52	1867	1,4	0,8	1,1	0,7	1,1	1,2	0,9	1,0
54	1847	1,5	1,1	1,0	0,7	1,1	1,2	0,9	1,0
56		1,0	0,9	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0
58		1,1	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1
60		1,2	1,1	1,0	1,2	0,9	1,0	1,0	1,0
62		1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0
64		1,2	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0
66		1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
68		1,0	0,9	0,9	1,1	0,9	0,9	0,9	0,9
70		0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
72		-	1,0	1,0	1,1	0,9	0,9	1,0	1,0
74		1,1	1,1	1,0	1,2	0,9	0,9	1,0	1,0
76		1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	0,9	1,0
78		1,1	1,0	1,0	0,8	1,0	1,1	1,0	1,0
80		1,0	0,9	1,0	0,8	1,1	1,1	1,0	1,0

Tabela 25: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G2

Profundidade (cm)	Ano	Concentrações								%finos
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Sc	Zn	
0	2014	2,22	14,56	13,06	13,30	209,29	7,75	5,20	39,59	53,30
2	2013	1,57	10,70	9,92	13,79	149,01	6,06	4,10	31,99	41,72
4	2009	1,11	6,97	8,13	5,84	120,14	5,37	3,41	25,72	33,17
6	2005	3,35	11,22	12,82	14,54	155,46	8,01	5,62	32,71	53,57
8	2002	5,55	13,45	19,40	17,31	206,50	9,19	9,12	38,74	81,15
10	2000	5,22	14,92	21,05	17,36	222,88	9,79	10,15	42,33	87,24
12	1998	4,45	15,76	21,91	11,63	213,19	10,27	11,49	49,19	91,68
14	1996	3,45	15,25	23,25	11,37	229,49	10,89	11,68	47,99	94,29
16	1995	4,11	15,35	23,29	11,34	257,36	11,17	11,90	47,07	95,90
18	1993	3,82	14,52	24,29	10,94	250,34	11,54	11,52	46,86	96,05
20	1992	3,92	16,65	25,00	12,45	247,80	11,02	12,57	53,01	96,14
22	1991	3,57	16,18	24,39	12,18	257,85	10,81	11,98	52,84	94,48
24	1989	5,04	15,01	23,49	11,33	248,01	10,35	11,40	47,74	93,34
26	1988	4,07	15,24	23,45	11,39	249,30	12,00	11,52	47,75	94,47
28	1986	3,87	15,50	23,92	11,75	247,63	11,26	12,06	49,55	92,38
30	1985	3,66	15,38	23,64	11,50	247,43	11,54	12,00	49,46	96,49
32	1982	4,64	17,91	25,56	13,57	247,78	11,78	13,30	56,11	96,26
34	1980	3,89	13,73	22,74	9,81	239,70	11,26	11,12	42,72	92,43
36	1977	3,60	13,39	21,67	10,32	213,98	10,71	10,50	41,04	88,16
38	1973	3,57	13,51	20,42	10,46	204,08	9,20	10,41	45,18	84,61
40	1969	4,08	14,56	23,12	10,73	221,82	10,28	11,37	49,84	94,93
42	1964	3,60	14,97	24,12	10,61	237,01	11,18	11,90	48,12	96,39
44	1959	4,07	14,93	23,64	10,75	240,98	10,92	11,72	48,85	94,53
46	1953	4,61	16,40	25,45	11,82	256,73	12,34	12,70	53,46	96,39
48	1946	4,73	17,19	26,31	12,67	243,88	11,65	13,39	55,94	98,14
50	1938	4,95	15,37	24,47	11,19	235,89	10,67	11,92	50,97	94,88

52	1929	4,47	15,12	22,20	11,01	221,04	10,03	11,53	48,44	93,79
54	1919	3,44	13,22	21,61	9,54	217,61	9,81	10,81	42,37	91,85
56	1907	3,89	14,92	23,55	10,92	223,50	10,34	11,68	47,68	95,09
58	1895	4,49	13,50	22,51	9,60	216,89	10,50	11,33	43,33	94,64
60	1881	3,92	14,01	24,22	10,10	222,65	11,19	12,07	45,10	97,50
62	1866	4,18	13,71	24,32	9,70	228,58	11,34	11,93	44,87	
64	1850	4,00	14,51	24,99	10,64	216,63	10,78	11,82	48,13	97,22
66	1832	4,08	13,45	24,38	9,67	237,41	11,17	12,05	44,79	97,22
68		4,13	12,84	24,90	9,19	228,11	11,31	11,76	42,80	97,94
70		4,46	15,53	27,54	11,55	240,41	11,87	13,32	51,11	98,07
72		3,80	13,11	24,37	9,68	222,15	10,87	11,66	44,28	97,79
74		4,57	12,76	24,50	9,29	225,50	11,15	11,99	43,53	94,96
76		3,94	11,27	22,28	8,42	268,84	10,33	10,41	39,25	92,22
78		3,85	10,08	20,38	7,39	212,86	9,26	9,58	37,19	87,38

Tabela 26: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G2

Profundidade (cm)	Ano	Fator de Concentração							PLI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	0,5	1,2	0,5	1,4	0,9	0,7	0,9	0,9
2	2013	0,4	0,9	0,4	1,5	0,6	0,6	0,7	0,7
4	2009	0,3	0,6	0,3	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5
6	2005	0,8	0,9	0,5	1,6	0,7	0,7	0,8	0,8
8	2002	1,3	1,1	0,8	1,9	0,9	0,9	0,9	1,1
10	2000	1,3	1,2	0,9	1,9	1,0	0,9	1,0	1,1
12	1998	1,1	1,3	0,9	1,3	0,9	1,0	1,1	1,1
14	1996	0,8	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1
16	1995	1,0	1,2	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1	1,1
18	1993	0,9	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
20	1992	1,0	1,3	1,0	1,3	1,1	1,0	1,2	1,2
22	1991	0,9	1,3	1,0	1,3	1,1	1,0	1,2	1,1
24	1989	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1	1,1
26	1988	1,0	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
28	1986	0,9	1,2	1,0	1,3	1,1	1,1	1,2	1,1
30	1985	0,9	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
32	1982	1,1	1,4	1,1	1,5	1,1	1,1	1,3	1,2
34	1980	0,9	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0
36	1977	0,9	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0
38	1973	0,9	1,1	0,9	1,1	0,9	0,9	1,0	1,0
40	1969	1,0	1,2	1,0	1,2	0,9	1,0	1,2	1,1
42	1964	0,9	1,2	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
44	1959	1,0	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1
46	1953	1,1	1,3	1,1	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2
48	1946	1,1	1,4	1,1	1,4	1,0	1,1	1,3	1,2
50	1938	1,2	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,2	1,1
52	1929	1,1	1,2	0,9	1,2	0,9	0,9	1,1	1,1
54	1919	0,8	1,1	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0
56	1907	0,9	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0
58	1895	1,1	1,1	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
60	1881	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
62	1866	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0
64	1850	1,0	1,2	1,0	1,1	0,9	1,0	1,1	1,1
66	1832	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
68		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0
70		1,1	1,2	1,2	1,2	1,0	1,1	1,2	1,2
72		0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
74		1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
76		1,0	0,9	0,9	0,9	1,1	1,0	0,9	1,0
78		0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9

Tabela 27: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G2

Profundidade (cm)	Ano	Fator de Enriquecimento							SPI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	1,2	2,5	1,2	3,1	2,0	1,6	2,0	1,9
2	2013	1,1	2,4	1,2	4,1	1,8	1,6	2,1	2,1
4	2009	0,9	1,9	1,1	2,1	1,7	1,7	2,0	1,7
6	2005	1,6	1,8	1,1	3,2	1,3	1,5	1,5	1,8
8	2002	1,7	1,3	1,0	2,3	1,1	1,1	1,1	1,3
10	2000	1,4	1,3	1,0	2,1	1,1	1,0	1,1	1,3
12	1998	1,1	1,2	0,9	1,2	0,9	1,0	1,1	1,0
14	1996	0,8	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0
16	1995	1,0	1,2	0,9	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0
18	1993	0,9	1,1	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
20	1992	0,9	1,2	1,0	1,2	1,0	0,9	1,1	1,0
22	1991	0,8	1,2	1,0	1,3	1,0	1,0	1,2	1,1
24	1989	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1	1,1
26	1988	1,0	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
28	1986	0,9	1,2	0,9	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0
30	1985	0,8	1,2	0,9	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1
32	1982	1,0	1,2	0,9	1,3	0,9	0,9	1,1	1,0
34	1980	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1
36	1977	0,9	1,2	1,0	1,2	1,0	1,1	1,0	1,1
38	1973	0,9	1,2	0,9	1,2	1,0	0,9	1,1	1,0
40	1969	1,0	1,2	1,0	1,2	0,9	1,0	1,2	1,0
42	1964	0,8	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0
44	1959	1,0	1,2	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0
46	1953	1,0	1,2	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
48	1946	1,0	1,2	0,9	1,2	0,9	0,9	1,1	1,0
50	1938	1,1	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0
52	1929	1,1	1,2	0,9	1,2	0,9	0,9	1,1	1,0
54	1919	0,9	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
56	1907	0,9	1,2	1,0	1,1	0,9	0,9	1,1	1,0
58	1895	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
60	1881	0,9	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
62	1866	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
64	1850	0,9	1,1	1,0	1,1	0,9	1,0	1,1	1,0
66	1832	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
68		1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
70		0,9	1,1	1,0	1,1	0,9	0,9	1,0	1,0
72		0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
74		1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
76		1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,0	1,0
78		1,1	1,0	1,0	0,9	1,1	1,0	1,0	1,0

Tabela 28: Dados de concentração, em mg kg^{-1}, e porcentagem de finos para o testemunho G3

Profundidade (cm)	Ano	Concentrações								%finos
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Sc	Zn	
0	2014	4,06	31,96	43,04	13,60	546,59	15,70	11,66	78,95	97,79
2	2008	5,21	32,75	38,09	12,60	-	16,12	11,30	65,94	99,23
4	2005	4,95	40,76	48,61	18,20	552,80	17,36	13,25	82,92	98,88
6	2001	3,82	42,72	42,50	16,10	530,82	16,16	12,38	73,38	97,93
8	1998	4,52	42,33	38,17	12,95	512,61	17,07	11,45	68,20	96,07
10	1994	4,51	35,83	33,04	13,00	412,68	14,91	10,19	73,02	92,38
12	1990	4,51	27,32	25,09	9,99	370,59	13,38	8,71	70,36	74,76
14	1986	3,75	18,78	17,63	7,58	-	12,98	7,23	73,66	63,20
16	1982	2,31	15,26	14,92	6,28	300,12	10,60	6,49	63,64	65,36
18	1978	4,36	11,75	15,88	7,24	179,96	9,63	6,85	59,89	69,13
20	1974	-	12,67	25,49	9,73	182,65	10,47	10,86	42,61	93,81
22	1969	-	12,47	22,97	8,07	146,71	11,10	10,13	40,51	98,14
24	1965	6,09	12,48	22,92	7,96	160,35	11,15	10,32	39,16	98,30
26	1960	5,09	11,00	23,45	7,09	156,56	10,56	9,69	36,44	99,08
28	1955	6,16	14,65	25,59	9,19	178,18	11,33	12,17	46,82	99,04
30	1950	5,32	11,43	19,81	6,93	208,85	10,44	9,62	35,14	98,30
32	1945	4,97	16,11	20,94	-	186,52	10,89	9,90	34,00	98,51
34	1940	4,30	8,74	16,22	5,37	149,01	8,51	7,65	27,75	80,87
36	1934	4,04	11,39	19,77	7,17	158,12	9,40	9,29	35,09	82,51
38	1929	3,44	11,32	19,86	6,97	161,80	9,39	9,76	34,99	89,04
40	1923	2,92	11,68	21,58	7,27	166,82	10,16	10,42	37,28	94,79
42	1917	5,42	12,83	22,36	7,78	174,34	10,79	11,04	39,48	98,11
44	1911	3,37	12,29	22,30	7,54	220,74	11,14	10,81	37,99	99,24
46	1905	5,05	16,28	24,80	12,05	185,63	11,44	12,48	48,70	99,74
48	1898	6,20	11,96	26,55	9,76	182,50	11,10	10,73	38,98	99,48
50	1892	4,94	14,65	27,06	11,87	188,54	11,45	12,06	45,46	95,49

52	1885	4,33	11,98	19,04	7,98	146,89	9,33	9,46	35,57	95,48
54	1878	4,33	16,07	26,47	11,69	199,28	11,32	12,84	47,33	97,97
56	1870	5,19	16,53	25,99	12,03	191,35	11,17	12,80	51,46	98,87
58	1863	3,96	14,39	22,47	9,76	195,16	10,17	11,50	42,57	96,43
60	1855	3,93	14,17	22,10	9,67	189,79	10,59	10,70	41,88	93,76
62	1847	5,55	14,91	24,83	10,21	198,17	11,85	11,95	45,22	95,80
64	1839	3,43	18,00	24,45	12,58	194,76	11,26	11,84	44,38	99,29
66		5,24	17,92	24,82	12,64	191,16	11,05	12,27	49,60	99,41
68		5,54	18,42	28,89	13,05	217,34	11,92	13,80	56,31	98,98
70		5,16	17,12	22,44	12,07	186,54	10,69	11,58	46,67	98,68
72		3,93	14,14	21,53	10,40	192,67	10,68	10,78	40,78	97,99
74		4,13	13,84	21,15	10,28	190,89	10,07	10,79	39,12	97,10
76		4,08	13,79	23,68	9,17	205,94	11,36	11,73	42,02	99,38
78		4,37	11,97	19,46	8,17	179,66	9,94	9,59	36,01	92,03
80		4,76	10,03	17,48	6,80	175,47	9,33	8,64	30,02	91,29
82		3,54	12,56	18,77	8,70	178,74	9,15	9,21	36,42	93,37
84		3,41	15,65	20,88	11,04	190,35	10,64	10,45	38,42	95,91
86		3,57	12,42	16,42	8,57	-	7,70	7,41	27,85	87,18
88		3,98	14,54	22,72	11,03	216,26	11,87	11,75	41,45	89,13
90		5,24	13,51	20,93	9,80	205,30	10,70	10,72	39,76	84,70
92		5,53	14,39	20,59	9,82	191,05	10,37	10,50	42,39	81,11

Tabela 29: Dados do Fator de Concentração e PLI para o testemunho G3

Profundidade (cm)	Ano	Fator de Concentração							PLI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	0,9	2,3	2,1	1,4	2,7	1,5	2,1	1,7
2	2008	1,2	2,3	1,9	1,3	-	1,6	1,7	-
4	2005	1,1	2,9	2,4	1,8	2,8	1,7	2,2	2,0
6	2001	0,9	3,0	2,1	1,6	2,6	1,6	1,9	1,8
8	1998	1,0	3,0	1,9	1,3	2,6	1,7	1,8	1,8
10	1994	1,0	2,5	1,6	1,3	2,1	1,5	1,9	1,7
12	1990	1,0	1,9	1,2	1,0	1,8	1,3	1,9	1,4
14	1986	0,9	1,3	0,9	0,8	-	1,3	1,9	-
16	1982	0,5	1,1	0,7	0,6	1,5	1,0	1,7	1,0
18	1978	1,0	0,8	0,8	0,7	0,9	0,9	1,6	1,0
20	1974	2,5	0,9	1,3	1,0	0,9	1,0	1,1	1,2
22	1969	2,3	0,9	1,1	0,8	0,7	1,1	1,1	1,1
24	1965	1,4	0,9	1,1	0,8	0,8	1,1	1,0	1,0
26	1960	1,2	0,8	1,2	0,7	0,8	1,0	1,0	0,9
28	1955	1,4	1,0	1,3	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1
30	1950	1,2	0,8	1,0	0,7	1,0	1,0	0,9	1,0
32	1945	1,1	1,1	1,0	-	0,9	1,1	0,9	-
34	1940	1,0	0,6	0,8	0,5	0,7	0,8	0,7	0,7
36	1934	0,9	0,8	1,0	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9
38	1929	0,8	0,8	1,0	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9
40	1923	0,7	0,8	1,1	0,7	0,8	1,0	1,0	0,9
42	1917	1,2	0,9	1,1	0,8	0,9	1,1	1,0	1,0
44	1911	0,8	0,9	1,1	0,7	1,1	1,1	1,0	1,0
46	1905	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	1,1	1,3	1,2
48	1898	1,4	0,8	1,3	1,0	0,9	1,1	1,0	1,1
50	1892	1,1	1,0	1,3	1,2	0,9	1,1	1,2	1,1
52	1885	1,0	0,8	0,9	0,8	0,7	0,9	0,9	0,9
54	1878	1,0	1,1	1,3	1,2	1,0	1,1	1,2	1,1
56	1870	1,2	1,2	1,3	1,2	1,0	1,1	1,4	1,2
58	1863	0,9	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
60	1855	0,9	1,0	1,1	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0
62	1847	1,3	1,1	1,2	1,0	1,0	1,2	1,2	1,1
64	1839	0,8	1,3	1,2	1,3	1,0	1,1	1,2	1,1
66		1,2	1,3	1,2	1,3	1,0	1,1	1,3	1,2
68		1,3	1,3	1,4	1,3	1,1	1,2	1,5	1,3
70		1,2	1,2	1,1	1,2	0,9	1,0	1,2	1,1
72		0,9	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
74		0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
76		0,9	1,0	1,2	0,9	1,0	1,1	1,1	1,0
78		1,0	0,8	1,0	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9
80		1,1	0,7	0,9	0,7	0,9	0,9	0,8	0,8
82		0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9
84		0,8	1,1	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0
86		0,8	0,9	0,8	0,9	-	0,8	0,7	-
88		0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1
90		1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
92		1,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1

Tabela 30: Dados de Fator de Enriquecimento e SPI para o testemunho G3

Profundidade	Ano	Fator de Enriquecimento							SPI
		As	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	
0	2014	0,8	2,0	1,8	1,2	2,4	1,3	1,8	1,5
2	2008	1,1	2,1	1,7	1,1	-	1,4	1,6	1,5
4	2005	0,9	2,2	1,8	1,4	2,1	1,3	1,7	1,5
6	2001	0,7	2,5	1,7	1,3	2,2	1,3	1,6	1,5
8	1998	0,9	2,7	1,7	1,1	2,3	1,5	1,6	1,6
10	1994	1,0	2,5	1,6	1,3	2,1	1,5	1,9	1,6
12	1990	1,2	2,3	1,4	1,2	2,2	1,5	2,2	1,6
14	1986	1,2	1,9	1,2	1,1	-	1,8	2,7	1,6
16	1982	0,8	1,7	1,1	1,0	2,3	1,6	2,6	1,5
18	1978	1,5	1,2	1,2	1,1	1,3	1,4	2,3	1,4
20	1974	2,3	0,8	1,2	0,9	0,9	1,0	1,1	1,0
22	1969	2,3	0,9	1,1	0,8	0,7	1,1	1,1	1,0
24	1965	1,4	0,9	1,1	0,8	0,8	1,1	1,0	1,0
26	1960	1,2	0,8	1,2	0,7	0,8	1,1	1,0	1,0
28	1955	1,2	0,9	1,1	0,8	0,7	0,9	1,0	0,9
30	1950	1,3	0,9	1,0	0,7	1,1	1,1	1,0	1,0
32	1945	1,2	1,2	1,1	-	1,0	1,1	0,9	-
34	1940	1,3	0,8	1,1	0,7	1,0	1,1	1,0	1,0
36	1934	1,0	0,9	1,1	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0
38	1929	0,8	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	1,0	0,9
40	1923	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	1,0	0,9
42	1917	1,1	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	1,0	0,9
44	1911	0,7	0,8	1,0	0,7	1,0	1,0	0,9	0,9
46	1905	0,9	0,9	1,0	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0
48	1898	1,4	0,8	1,2	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
50	1892	1,0	0,9	1,1	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0
52	1885	1,1	0,9	1,0	0,9	0,8	1,0	1,0	1,0
54	1878	0,8	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9	1,0	0,9
56	1870	0,9	0,9	1,0	1,0	0,8	0,9	1,1	0,9
58	1863	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9
60	1855	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
62	1847	1,1	0,9	1,0	0,9	0,8	1,0	1,0	1,0
64	1839	0,7	1,1	1,0	1,1	0,8	0,9	1,0	1,0
66		1,0	1,1	1,0	1,0	0,8	0,9	1,1	1,0
68		0,9	1,0	1,0	1,0	0,8	0,9	1,1	0,9
70		1,0	1,1	1,0	1,1	0,8	0,9	1,1	1,0
72		0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
74		0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9
76		0,8	0,8	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	0,9
78		1,1	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
80		1,3	0,8	1,0	0,8	1,0	1,1	0,9	1,0
82		0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
84		0,8	1,1	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0
86		1,1	1,2	1,1	1,2	-	1,0	1,0	1,1
88		0,8	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0
90		1,1	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0
92		1,2	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	1,1	1,0