UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

GRAZIELA MENEGHEL DE MORAES

Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê: Fatores de enriquecimento e Classes de poluição

PIRACICABA
2011

GRAZIELA MENEGHEL DE MORAES

Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê: Fatores de enriquecimento e Classes de poluição

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Mortatti

PIRACICABA

2011

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Moraes, Graziela Meneghel de
Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do altoTietê; fatores de enriquecimento e classes de poluição / Graziela Meneghel de Moraes; orientador Jefferson Mortatti. - - Piracicaba, 2011.
157 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Elementos químicos 2. Isótopos estáveis 3. Monitoramento ambiental 4. Poluição ambiental – Rio Tietê 5. Química analítica 6. Sedimentologia fluvial I. Título

CDU 550.4+(502.51:504.5)

Aos meus pais
Antonio Marcos Pinto de Moraes
Rosa Maria Meneghel de Moraes
com muito amor e gratidão

Dedico

Ao meu irmão João Marcos Meneghel de Moraes
grande companheiro e amigo

e André Vaz do Santos pelo
respeito e incentivo

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Jefferson Mortatti, pelos ensinamentos e dedicação nesta minha formação.

Ao Prof. Dr. Chang Hung Kiang pela colaboração no protocolo analtico do projeto e a técnica química Mirtis Malagutti pelo auxilio nas análises químicas, no Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Departamento de Geologia Aplicada, UNESP, Rio Claro.

Aos pesquisadores do Laboratório de Isótopos Estáveis, Drs. Helder de Oliveira, José Albertino Bendassoli e Paulo Cesar Ocheuze Trivelin pelo apoio a mim despendido na forma de sugestões e ótimas condições de trabalho.

Aos amigos do curso de Pós-graduação Alexandre Martins Fernandes, Diego Vendramini, Murilo Basso Nolasco, Renato Alessandro Lopes, Nádia Valério Possignolo, pelo convivo e amizade.

Aos funcionários e amigos, do laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Hugo Henrique Batagello, José Aurélio Bonassi e Miguel Luis Bassin.

À Marília Ribeiro Garcia Henyei, pela normatização das referências bibliográficas e as funcionárias de circulação e empréstimo pela dedicação no atendimento.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de Sã Paulo (CENA-USP) que possibilitou a realização do curso de mestrado e todo o corpo docente da CPG/CENA, pelos ensinamentos nesta minha formação.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudo concedida para a realização deste trabalho.

Agradeço também a todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

MORAES, G.M. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê: Fatores de enriquecimento e Classes de poluição.** 2010. 157f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

O Tietê é um importante rio para o estado de São Paulo, pois é considerado de grande potencial econômico, energético e de navegabilidade. A bacia do alto rio Tietê corresponde ao trecho da nascente em Salesópolis até o reservatório de Pirapora, passando pela região metropolitana de São Paulo. Por estar em uma região com grande pressão antrópica, o rio Tietê sofre grandes impactos ambientais associados ao lançamento de efluentes domésticos e industriais. Atualmente, um dos mais sérios problemas na área ambiental está relacionado à poluição química de natureza inorgânica em sedimentos fluviais, principalmente metais pesados. O presente estudo objetivou avaliar a distribuição dos principais metais pesados (Co, Cr, Cu, Zn, Cd, Ni e Pb) presentes nos sedimentos de fundo, em perfis de profundidade, nas estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora ao longo da bacia do alto rio Tietê, identificando as ocorrências de origens naturais e antrópicas, levando em consideração diferentes critérios de toxicidade e biodisponibilidade. A determinação da concentração total dos metais de interesse, em perfil de profundidade, obtidas a partir do método da fusão alcalina permitiu avaliar os critérios de toxicidade considerando os valores-guia de qualidade de sedimentos VI, VP, PEL e TEL bem como os fatores de enriquecimento (EF) e índices de geo-acumulação (Igeo) tendo como base o fundo geoquímico natural regional. A avaliação da biodisponibilidade foi analisada para os metais pesados, de acordo com o processo da extração sequencial seletiva bem como pela relação entre sulfetos volatilizados após ataque ácido a frio (AVS) e extração simultânea de metais pesados (SEM). A origem da matéria orgânica presente no sedimento de fundo foi identificada através da comparação com parâmetros de referência em base isotópica ($\delta^{13}C$). Em termos de toxicidade de metais pesados, foi observado que para a estação de Ponte Nova, próxima a nascente do rio Tietê, apenas o Cu esteve relacionado à contribuição antrópica, possivelmente associado ao controle de algas no reservatório. Já para a estação de amostragem em Biritiba, a maioria dos metais pesados estudados mostraram ter origem antrópica, devido às atividades agrícolas da região. Os sedimentos de fundo amostrados em Mogi das Cruzes e Pirapora indicaram fortes contaminações de metais pesados, como Cu, Cr e Zn associados essencialmente aos esgotos domésticos. Os demais aspectos de biodisponibilidade estudados indicaram contaminação de metais pesados em Pirapora, confirmando a toxicidade observada nos demais critérios avaliados. A origem da matéria orgânica, presente nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê, mostrou ser para Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes composta por material litólico e plantas C3, enquanto que para Pirapora a origem da matéria orgânica foi essencialmente antrópica.

Palavras-chave: Sedimentos de fundo, metais pesados, Bacia alto rio Tietê

ABSTRACT

MORAES, G.M. **Distribution of heavy metals in bottom sediments in the basin of upper Tietê: Enrichment factors and Classes of pollution.** 2010. 157f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

The Tietê River is important for São Paulo state, because it is considered of great economic, energy and navigability potential. The Tiete River basin comprises its source in Salesópolis to the Pirapora reservoir, through the metropolitan region of São Paulo. Due to its location in a region with high human pressure the Tietê River has suffered countless environmental impacts associated with the release of domestic and industrial effluents. Currently, one of the most serious environmental problems in the area is related to the inorganic nature of river sediments, mainly heavy metals. This study aimed to evaluate the distribution of major heavy metals (Co, Cr, Cu, Zn, Cd, Ni and Pb) present in bottom sediments, in depth profiles, in the Ponte Nova Biritiba, Mogi das Cruzes Pirapora sampling stations along the basin of the upper Tietê River, identifying the occurrences of natural and anthropogenic sources, taking into account different criteria of toxicity and bioavailability. The determination of total concentration of metals of interest in depth profile obtained from the alkaline fusion method allowed to evaluate the toxicity criteria considering the sediment quality values guidelines VI, VP, TEL and PEL as well as the enrichment factors (EF) and geo-accumulation index (Igeo) based on the regional natural background levels. The assessment of bioavailability was analyzed for heavy metals, according to the sequential selective extraction process and the link between acid volatile sulfides (AVS) and simultaneously extracted heavy metals (SEM). The origin of organic matter in bottom sediment was identified by comparison with end-members based on isotopic ($\delta\ ^{13}C$). In terms of heavy metal toxicity has been observed that for the Ponte Nova station, near the Tietê River headwaters, only Cu was related to the anthropogenic contribution, possibly associated with the control of algae in the reservoir. For the Biritiba sampling station, most of the heavy metals showed to have anthropogenic origin, due to agricultural activities in the region. The bottom sediments sampled in Mogi das Cruzes and Pirapora indicated strong contamination of heavy metals such as Cu, Cr and Zn mainly associated with domestic sewage. Other aspects of bioavailability studies indicated contamination of heavy metals in Pirapora, confirming the toxicity observed in the other criteria. The origin of organic matter showed to be for Ponte Nova, Biritiba and Mogi das Cruzes composed of C3 plants and lithic material, while for Pirapora, the origin of organic matter was mainly anthropogenic.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, basin of upper Tietê River

LISTA DE FIGURAS

Figura	Legenda	Pg.
1	Localização da bacia de do alto rio Tietê e estações de amostragem: 1- Reservatório de Ponte Nova, 2- Biritiba, 3-Mogi das Cruzes e 4- Reservatório de Pirapora.....	33
2	Principais características geológicas da bacia do alto rio Tietê (Modificado a partir de GEOBANK, 2010).....	35
3	Principais solos da bacia do alto rio Tietê. (Modificado a partir de EMBRAPA, 1999).....	37
4	Localização das matas e vegetações do alto rio Tietê (Modificado a partir de FUSP, 2008).....	38
5	Estação de amostragem de Ponte Nova (1).....	40
6	Estação de amostragem de Biritiba (2).....	41
7	Estação de amostragem de Mogi das Cruzes (3).....	41
8	Estação de amostragem de Pirapora (4).....	42
9	Amostrador de perfil de sedimento de fundo fluvial, tipo torpedo (MORTATTI et al. 2009).....	45
10	Sedimento de fundo coletado em perfil de profundidade (A), fatiado e acondicionado em recipientes plásticos prontos para congelamento (B).....	46
11	Separação das frações das areias e silte-argila através do método de peneiramento em água.....	47
12	Cadinhos de platina utilizados no processo de fusão alcalina (A), amostra fundida no cadinho de platina após processo de extração total (B).....	48
13	Amostras colocadas na centrifuga para separação da fase liquida.....	53
14	Secagem das amostras através de um sistema de vácuo.....	54
15	Análise granulométrica dos sedimentos fundo das quatro estações de amostragem da bacia do alto Tietê.....	59
16	Concentrações totais dos principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Cd, Zn, Pb e Ni), extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem de Ponte Nova, próxima as nascentes do rio Tietê.....	63
17	Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Biritiba, próxima as nascentes do rio Tietê.....	67

18 Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê..... 70

19 Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Pirapora, na bacia do alto rio Tietê..... 73

20 Distribuição dos principais óxidos e matéria orgânica determinados nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, para as estações de Ponte Nova e Biritiba, na bacia do alto rio Tietê..... 76

21 Distribuição dos principais óxidos e matéria orgânica determinados nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, para as estações de Mogi das Cruzes e Pirapora, no alto rio Tietê 79

22 Distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados extraídos em cada perfil de sedimentos de fundo em suas respectivas estações de amostragem: 1- Ponte Nova, 2- Biritiba, 3- Mogi das Cruzes, 4- Pirapora, em comparação com os valores guias VI e VP..... 81

23 Distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados extraídos em cada perfil de sedimentos de fundo em suas respectivas estações de amostragem: 1- Ponte Nova, 2- Biritiba, 3- Mogi das Cruzes, 4- Pirapora, em comparação com os valores guias TEL e PEL..... 84

24 Variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento (EF), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para os principais metais pesados nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê..... 88

25 Variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento (EF), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para o Cd nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê..... 91

26 Distribuição dos fatores de enriquecimento calculados para os principais metais pesados, ao longo dos perfis de profundidade, nas estações de amostragem do alto rio Tietê (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora)..... 92

27 Variabilidade espacial dos índices de Geo-acumulação (Igeo), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para os principais metais pesados nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê..... 94

28 Variabilidade espacial dos índices de Geo-acumulação (Igeo), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para o Cd nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê..... 96

29 Índices de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados, ao longo dos perfis de profundidade, nas estações de amostragem do alto rio Tietê (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora)..... 97

30 Distribuição de Cu nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 99

31 Distribuição de Co nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 101

32 Distribuição de Cr nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 102

33 Distribuição de Zn nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 103

34 Distribuição de Cd nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 104

35 Distribuição de Ni nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 105

36 Distribuição de Pb nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê..... 107

37 Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Ponte Nova, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos e seus limites..... 110

38 Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Biritiba, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos e seus limites..... 113

39 Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos..... 116

40 Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Pirapora, em perfil de profundidade, utilizando os critérios propostos..... 119

41 Razão entre $\delta^{13}C$ e C/N dos sedimentos de fundo fluvial e principais parâmetros de referência, para as estações de amostragem da bacia do alto rio Tietê..... 120

LISTA DE TABELAS

Tabela	Legenda	Pg.
1	Localização das quatro estações de amostragem de sedimentos fluviais ao longo da bacia do alto rio Tietê.....	40
2	Localização das estações de amostragem dos solos, na bacia do alto rio Tietê.....	42
3	Valores-guia de referência de toxicidade de metais (VP e VI) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do alto Tietê.....	50
4	Valores-guia de referência de toxicidade de metais (TEL e PEL) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do alto Tietê.....	50
5	Valores das concentrações dos fundos geoquímicos naturais dos folhelhos dos sedimentos fluviais e da crosta terrestre.....	51
6	Valores dos parâmetros de referências (end-members) determinados para a bacia do alto rio Tietê e os obtidos na literatura.....	58
7	Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Ponte Nova, próxima as nascentes do rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão.....	62
8	Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Biritiba, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão.....	65
9	Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão.....	68
10	Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Pirapora, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão.....	71
11	Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Ponte Nova, na bacia do alto rio Tietê.....	74
12	Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Biritiba, na bacia do alto rio Tietê.....	75
13	Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê.....	77

14 Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Pirapora, na bacia do alto rio Tietê..... 78

15 Valores de referência regionais para a bacia do alto Tietê e valores globais..... 87

16 Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Ponte Nova, na bacia do alto Tietê..... 109

17 Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Biritiba, na bacia do alto Tietê..... 112

18 Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Mogi das Cruzes, na bacia do alto Tietê..... 115

19 Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Pirapora, na bacia do alto Tietê..... 118

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO..... 15
2. REVISÃO..... 18
3. ÁREA DE ESTUDO..... 33
3.1 Caracterizações da bacia do alto rio Tietê..... 33
3.1.1 Aspectos geomorfológicos e geológicos..... 34
3.1.2 Solos..... 36
3.1.3 Uso e ocupação do solo..... 37
3.1.4 Aspectos climáticos..... 39
3.2 Caracterização dos pontos de amostragens..... 39
3.2.1 Amostras sedimentos de fundo..... 39
3.2.2 Amostras de Solos..... 42
4. MATERIAIS E MÉTODOS..... 43
4.1 Equipamentos..... 43
4.2 Vidrarias..... 43
4.3 Reagentes..... 43
4.4 Outros..... 44
4.5 Desenvolvimento metodológico..... 44
4.5.1Protocolo de amostragem..... 44
4.5.1.1 Amostragem de sedimento..... 45
4.5.1.2 Amostragem de solos..... 46
4.5.2 Preparo de amostras de sedimentos..... 46
4.5.3 Preparo de amostras de solos..... 47
4.5.4 Análise granulométrica..... 47
4.5.5 Composição mineralógica dos sedimentos e solos..... 47
4.5.6 Concentrações totais de metais e principais espécies químicas, em perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê..... 48
4.5.7 Caracterização química dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê..... 49
4.5.8 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em sedimentos de fluviais em função da concentração total..... 49
4.5.8.1 Utilização de valores guias de referência VP, VI, PEL e TEL. 49
4.5.8.2 Determinação do fundo geoquímico natural: critérios globais e regionais..... 50

4.5.8.3 Determinação dos fatores de enriquecimento para metais pesados na bacia do alto rio Tietê..... 51

4.5.8.4 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os metais pesados na bacia do rio Tietê..... 52

4.5.9 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em função da biodisponibilidade..... 53

4.5.9.1 Extração sequencial e distribuição dos metais pesados entre as principais frações geoquímicas..... 53

4.5.9.2 Determinação de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) com extração simultânea de metais pesados (SEM)..... 56

4.5.10 Origem dos sedimentos de fundo na bacia do alto rio Tietê: Aplicação de parâmetros de referência..... 57

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 59

5.1 Análise granulométrica..... 59

5.2. Composição mineralógica dos sedimentos e solos..... 60

5.3 Concentrações totais dos metais pesados e principais espécies químicas, em perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo do alto Tietê..... 60

5.4 Caracterização química dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê..... 73

5.5 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em sedimentos de fluviais em função da concentração total..... 80

5.5.1 Utilização dos valores guia de referência VP, VI, PEL e TEL.... 80

5.5.2 Determinação do fundo geoquímico natural: critérios globais e regionais..... 86

5.5.3 Determinação dos fatores de enriquecimento para metais pesados na bacia do alto rio Tietê..... 87

5.5.4 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os metais pesados na bacia do rio Tietê..... 93

5.6 Avaliações dos critérios de toxicidade de metais pesados em função da biodisponibilidade..... 98

5.6.1 Extração sequencial e distribuição dos metais pesados entre as principais frações geoquímicas..... 98

5.6.2 Determinação de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) com extração simultânea de metais pesados (SEM)..... 108

5.7 Origem dos sedimentos de fundo na bacia do alto rio Tietê: Aplicação de parâmetros de referência..... 120

6. CONCLUSÕES..... 122

REFERÊNCIAS..... 125

APÊNDICES..... 135

1. INTRODUÇÃO

O Planeta Terra possui quase 2/3 de sua superfície coberta de água, dos quais menos de 1% representa as águas doces contidas nos lagos, rios, no solo e nos aquíferos (HUTCHINSON, 1957; MARGALEF, 1983; ESTEVES, 1998; WETZEL, 2001).

A água é uma das mais importantes riquezas naturais para a humanidade e entre os seus usos destaca-se o abastecimento à população, que normalmente é realizado através da captação de águas superficiais. Entretanto a qualidade da maioria desses corpos d'água está imprópria para o consumo humano exigindo um alto grau de tratamento. A deterioração das fontes de água está relacionada com o crescimento e a diversificação das atividades humanas e as conseqüentes alterações que ocorrem nas bacias de drenagem.

Nos últimos 50 anos, a extração anual de água doce de lagos, rios e aquíferos triplicaram e os crescimentos populacionais e econômicos continuaram a incrementar a necessidade tanto por água quanto por serviços relacionados a ela, o que faz dos recursos hídricos uma questão não só ecológica como também política, econômica e social (TUNDISI, 2003).

Como parte importante do desenvolvimento socioeconômico do Brasil, está inserida a região metropolitana da grande São Paulo, que possui uma grave situação de poluição dos recursos hídricos e com perspectivas para o futuro ainda mais preocupantes, considerando-se o modelo de desenvolvimento econômico vigente e os índices de crescimento populacional (SILVA, 1994). Neste contesto destaca-se a bacia de drenagem do alto rio Tietê, que além de possuir uma grande concentração urbana, também apresenta uma intensa ocupação industrial e agrícola, intensificando assim as influencias antrópica nas águas, solos e sedimentos fluviais da região.

De acordo com Mozeto et al. (2003), os estudos de avaliação da qualidade de água têm sofrido ao longo dos últimos anos algumas mudanças substanciais, as quais, direta ou indiretamente, afetam a concepção dos programas de monitoração ambiental. Essas mudanças de paradigma levam a uma nova abordagem que inclui a avaliação da qualidade dos sedimentos de fundo fluviais no estudo de qualidade de um corpo hídrico, um compartimento que era, até pouco tempo, apenas

considerado como um acumulador de nutrientes e de uma variedade de contaminantes.

Estudos atuais afirmam a importância dos sedimentos fundo nos ambientes aquáticos, mostrando que o mesmo desempenha papel fundamental na dinâmica de transporte, acumulação e principalmente biodisponibilização de contaminantes (ALMEIDA et al. 2006).

Atualmente, um dos mais sérios problemas na área ambiental relacionado a bacias de drenagem é a poluição química de natureza inorgânica em sedimentos e águas, principalmente metais pesados também denominados elementos-traço. As espécies químicas metálicas presentes nos sedimentos podem ter diversas origens, associadas principalmente a fontes naturais ligadas aos aspectos geoquímicos das rochas e formações dos solos e às possíveis fontes artificiais ou antrópica que afetam a qualidade das águas e sedimentos via atividades industriais, agrícolas e efluentes domésticos (PAGANELLI et al., 2004).

Tais espécies químicas são geralmente liberadas do leito do sedimento devido à alteração nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando a qualidade da água, levando à bioacumulação e transferência para a cadeia trófica (COTTA et al., 2006, LIMA et. al., 2001, HOROWITZ, 1991).

Medidas de biodisponibilidade e da mobilidade são requeridas para analisar o comportamento de metais pesados em sedimentos de fundo e sua toxicidade para o meio aquático. Desta maneira torna-se necessário avaliar o impacto ambiental associado a contribuições antrópicas sobre o ecossistema, de maneira a prevenir o risco ambiental a curto e médio prazo.

Por outro lado, a simples determinação da concentração de metais pesados nos sedimentos de fundo fluvial, não apresenta a informação necessária sobre a dimensão da contaminação desse ecossistema, sendo necessária a introdução de novos conceitos e avaliações.

Também é recomendada, em estudos de contaminação por metais pesados em sedimentos de fundo, a determinação dos fundos geoquímicos naturais (background) podendo assim estabelecer os fatores de enriquecimento e as classes de poluição dos metais. Desta forma é possível classificar se tais elementos são originários das próprias rochas de formação da região de estudo, ou se há a contaminação antrópica e qual nível ela se encontra, sendo que a ausência de tais

determinações pode levar a um resultado errôneo sobre a contaminação por metais pesados.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo realizar um estudo detalhado sobre a distribuição dos principais metais pesados (Co, Cr, Cu, Zn, Cd, Ni e Pb), presentes nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, na bacia de drenagem do alto rio Tietê (SP), identificando as ocorrências de origens naturais e antrópica, utilizando os diferentes critérios de toxicidade, fatores de enriquecimentos, classes de poluição, origem e biodisponibilidade, desses metais no ambiente fluvial.

2. REVISÃO

A raiz do termo *sedis* vem do latim, que significa assento, deposição. O conceito de sedimento inclui tudo o que se deposita, com transporte prévio químico ou mecânico, por vias físicas, químicas, biológicas ou bioquímicas (RICCOMINI et al. 2000).

Licht (1998) descreve o sedimento de fundo como sendo aquele material não consolidado, distribuído ao longo de vales dos sistemas de drenagem que são formados a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo sobre os diversos tipos de rochas presentes nas bacias de drenagem e também por partículas provenientes de erosões e atividades antrópicas que ocorrem na bacia. Assim, as amostras de sedimento de ambientes como rios e estuários apresentam uma importante integração de todos os processos que ocorrem nestes sistemas aquáticos (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003).

Devido à importância da dinâmica que ocorre nos sedimentos e por serem fontes de acumulação e transporte de contaminantes, atualmente muitos estudos objetivaram o monitoramento e gerenciamento da qualidade desses sedimentos de fundo, para um controle das fontes poluidoras (MURRAY et al., 1999; FÖRSTNER, 2004)

Os metais pesados são os contaminantes mais prejudiciais e preocupantes presentes nos sedimentos de fundo. Esses elementos, potencialmente disponíveis para a biota, podem ser liberados pela atividade microbiana e mudanças nos fatores físico-químicos que afetam o meio, como por exemplo, o pH, salinidade e condições de óxido-redução (MOREIRA et al. 2004), isso se deve pelo fato do sedimento ser um compartimento ativo que não somente acumula material oriundo da coluna d`água, como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível na solução (BEVILACQUA, 1996).

São considerados metais pesados as espécies químicas pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica elevada (maior que 6 g cm^{-3}) ou massa atômica maior que 20, embora haja autores que consideram metais pesados elementos com densidade acima de 4 g cm^{-3} (MOREIRA et al., 2004; MELO et al., 1997; MALAVOLTA, 1994).

Os metais pesados possuem características intrínsecas de causar danos a saúde humana, sendo que, atualmente cerca de vinte deles são reconhecidos como

tóxicos não desempenhando nenhuma função conhecida no organismo. Outros metais são considerados bioenergéticos, ou seja, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (NEVES, 1980; OMS, 1998; SALADO et al. 1987).

O chumbo (Pb), cádmio (Cd) e o níquel (Ni) não possuem efeitos benéficos ou nutricionais desejáveis a saúde humana. São metais tóxicos que tendem a acumular-se no tecido humano, provocando diversas manifestações clinicas, podendo ter variação conforme o tempo de exposição, sendo desde uma alergia, diarréia ou vômitos até danos a órgãos, disfunção cerebral, câncer, podendo levar a morte (OMS, 1998; AZEVEDO et. al., 2003; BATALHA et al. 1977; SALADO et al. 1987; NIAGRE et al. 1984; OSSANAI, 1979).

O zinco (Zn) assim como o cromo (Cr), cobalto (Co) e o cobre (Co) são nutrientes essenciais ao organismo humano, porém tanto a ausência quanto a exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos para a saúde. A ingestão de altas doses causam danos à órgãos, salivação, vômito, diarréia, anemia, diminuição de HDL no sangue e taquicardia , podendo também levar a morte (OMS, 1998; AZEVEDO et al., 2003).

Os metais podem ser encontrados em diversas concentrações nas diferentes camadas superficiais dos sedimentos e solos (FADIGAS et al., 2002). A ocorrência natural de metais pesados em sistemas fluviais, principalmente em sedimentos de fundo, é proveniente dos minerais que constituem as rochas da crosta terrestre liberados pelos processos geoquímicos advindos do intemperismo, que são fontes primárias de metais para o meio. No entanto, através de atividades antrópicas, principalmente lançamento de esgotos domésticos, efluentes industriais e agrícolas nos corpos d'água, contribuem para um aumento nas concentrações destes elementos no meio, fazendo estes se tornarem umas das mais graves formas de poluição ambiental (ESTEVES, 1998).

O Pb é amplamente distribuído na crosta, existente principalmente como sulfeto (PbS). Outras formas são o carbonato de chumbo ($PbCO_3$), o sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e o clorofosfato de chumbo ($Pb_5Cl(PO_4)_3$). Naturalmente ocorre em baixas concentrações nas águas. Sua concentração iônica livre em sistemas aquáticos é um dos fatores mais importantes que influenciam na sua toxicidade e interfere na disponibilidade para os organismos. O Pb tem como principal fonte as

operações de produção e processamento do metal como também as indústrias de ferro e aço.

O Cd ocorre naturalmente na forma divalente Cd^{2+}, como óxido, carbonato e em sulfetos formados em condição de pH neutro a básico ou sob condições redutoras, mesmo com a presença de baixa concentração de íons sulfetos, já em soluções ácidas o CdS é mais solúvel. As principais fontes antrópicas de Cd podem ser divididas em duas categorias: a primeira relativa às atividades envolvendo mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias, pigmentos, estabilizadores de produtos de policloreto de vinila, ligas, componentes eletrônicos entre outros), a segunda categoria consiste de fontes inadvertidas, onde o Cd é constituinte do material que esta sendo processado ou consumido: emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados.

Em seus componentes iônicos, o Ni ocorre primariamente na forma divalente Ni^{2+}. Os depósitos de níquel são do tipo sulfetado e laterítico. O níquel é facilmente remobilizado durante a alteração e coprecipitação com óxidos de Fe e Mn. As formas minerais encontradas são o ($(Fe, Ni)_9S_8$) e (Ni_3Fe). No meio aquático, os ácidos húmicos alteram a solubilidade e a precipitação do níquel e seus compostos são adsorvidos pela matéria orgânica. As formas de contribuição antrópicas, mais efetivas para o meio aquático, segundo Azevedo & Chasin (2003), são os óleos combustíveis e os resíduos de incineradores, que contribuem com mais de 70% do níquel de fontes antrópicas, seguido pela mineração e refino do metal.

O Co se assemelha ao Ni em muitas de duas propriedades físicas e químicas, embora seja o menos abundante dos dois. O principal mineral é a cobalita (CoAsS). Outros minerais são ligados a sulfetos como a catierita (CoS_2) e a pirita de níquel $(Fe, Ni, Co)S_2$.

De acordo com Oliveira (2007), o Zn geralmente é encontrado na natureza como sulfeto, esfarelita (ZnFeS), muitas vezes associados a sulfetos de outros metais como Pb, Cd, Cu e Fe. Podendo também ser encontrado como carbonato, Smithsonita ($ZnCO_3$) ou o silicato hidróxido, Hemimorfita $Zn_4Si_2O_7.(OH)_2.H_2O$, sendo as principais fontes minerais os piroxênios, anfibólios, olivinas, granadas, estaurolitas, magnetitas e esfarelitas. As maiores fontes antrópicas de Zn são a mineração, fundição, processos de soldagem, manufatura de metais galvanizados, borracha, tintas, baterias, cerâmicas, corantes e esgotos domésticos.

O principal mineral do Cr é a cromita ($FeCr_2O_4$), também ocorre a presença em muitos minerais substituindo o Fe^{3+} ou Al^{3+} com o Cr^{3+}. Esse metal é resistente ao intemperismo e devido à sua alta densidade (7,2 g cm^3) pode ser mecanicamente concentrado em depósitos de minerais pesados. As principais fontes de contaminação de Cr no meio aquático estão associadas aos esgotos domésticos que possui uma emissão estimada para ecossistemas aquáticos de 14,1 a 78 T ano^{-1} (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O Cu ocorre geralmente na forma divalente Cu^{2+}, no qual ele se comporta como metal de transição, principalmente como calcocita (Cu_2S), covelita (CuS) e calcopirita ($CuFeS_2$). Ocorre também como cuprita (Cu_2O) a malaquita ($Cu_2(OH)_2CO_{30}$), que são mais solúveis que os sulfetos. Nas águas a concentração de Co é baixa devido à adsorção de minerais de argila, óxidos de Fe e resíduos orgânicos (OLIVEIRA et al., 2006).

As fontes antrópicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos. Outras fontes incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizantes, algicida, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos domésticos).

Devido ao fato dos metais presentes nos sedimentos possuírem diversas fontes, antrópicas ou naturais, torna-se necessário um estudo detalhado desses sedimentos a fim de se determinar a origem, os fatores de enriquecimento, classes de poluição e os potenciais de biodisponibilidade desses metais, podendo efetivamente determinar a contaminação antrópica desses sedimentos e por conseqüência dos ambientes aquáticos.

Muitos trabalhos determinaram a contaminação de metais pesados, em sedimentos fluviais, simplesmente pelo ataque total ou pseudototal em comparação com valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS), delineados por órgãos federais, estaduais e comitês reguladores (YABE et al., 1998; MACDONALD et al., 2000; COTTA et al., 2006).

Os VGQS aplicam-se em uma variedade de causas, incluindo a interpretação de dados históricos, planejamento de programas de monitoramento, avaliação da necessidade de investigações mais detalhadas de qualidade de sedimentos, avaliação da qualidade do material dragado, avaliação de risco ecológico e condução de medidas remediadoras. Tais valores também têm sido utilizados por

cientistas e gerentes ambientais para identificar os potenciais contaminantes causadores de problemas num ecossistema aquático e mapear as possíveis áreas de risco numa região (ALMEIDA, 2003; YAMADA, 2006).

Os VGQS existentes estão divididos em duas categorias distintas: mecanísticos, derivados do entendimento teórico de fatores que governam a biodisponibilidade de contaminantes e do conhecimento das relações entre exposição a contaminantes, assimilação da biota e toxicidade; e, os probabilísticos, derivados a partir de uma base de dados químicos e biológicos, trabalhando com associação da concentração de contaminantes específicos e a observação de efeitos adversos à biota por meio de testes de toxicidade e avaliação da estrutura da comunidade bentônica (WENNING et al., 2002).

Atualmente no Brasil não existem valores-guia de qualidade de sedimentos (VGOS), porém segundo a resolução 344 de 25 de março de 2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o sedimento é citado como material a ser dragado, ou seja, o monitoramento dos sedimentos é visto mais do ponto quantitativo, e pode ser classificado através dos valores orientados e estabelecidos para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo proposto pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) - Decisão de Diretoria n° 195-2005-E de 23 de novembro de 2005, até que sejam estabelecidos valores orientados nacionais pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Os dois valores-guia de qualidade de solos, que de acordo com a CETESB podem ser utilizados para sedimentos, são: valor de prevenção (VP), onde a concentração de determinado metal pode apresentar toxicidade provocando alterações prejudiciais à qualidade do solo, deve ser utilizado para disciplinar à introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes, e o valor de intervenção (VI) onde a concentração de um determinado metal no solo ou no sedimento possui toxicidade provocando riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um potencial de exposição genérico. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo (sedimento) ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A CETESB também adota os valores-guia de qualidade de sedimentos propostos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), gerados a partir de um banco de dados (químicos e toxicológicos) disponíveis na América do Norte (CUNHA et al., 2008).

Os valores limites foram derivados, a partir de bancos de dados de efeitos e não efeitos, onde foram definidas três faixas de concentração química, aquelas que são raramente, ocasionalmente e freqüentemente associadas com efeitos biológicos diversos. Os dois valores-guia do CCME são: TEL (*Threshold Effect Level*), nível de efeito limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica e os contaminantes associados ao sedimento que estiverem dentro desta faixa de concentração não são considerados de efeito significativo para os organismos aquáticos, sendo calculado como a média geométrica da fração inferior a 15% da concentração dos dados de efeito e 50% dos dados de não efeito; e, PEL (*Probable Effect Level*), nível de efeito provável à ocorrência de efeitos adversos, representando o limite inferior da faixa de concentração de poluentes químicos que usualmente ou sempre estão associados com efeitos adversos à biota, calculados com a partir da média geométrica de 50% da concentração dos dados de efeito e 85% dos dados de não efeito (CCME, 2001).

Os valores-guia PEL e TEL estabelecidos como VGQS não são similares aos valores-guia VI e VP (CETESB, 2005), pois o banco de dados e as abordagens utilizadas na derivação de tais valores-guia não são os mesmos, apresentando para uma mesma substância variação de até algumas ordens de magnitude (MACDONALD et al., 2000). Apesar os VGQS serem usados como ferramentas de auxílio na interpretação das concentrações de contaminantes, não são definitivos nem apropriados se aplicados sozinhos para fins de regulamentação (SILVÉRIO, 2003).

Cunha et al. (2008) estudaram os sedimentos dos rios Jacupiranguinha e Pariquera-Açu, localizados no Vale do Rio Ribeira de Iguapé, estado de São Paulo, que apresentaram uma série de interferências antrópicas, principalmente esgotos industriais. As amostras de sedimento de fundo foram comparadas com os valores-guia de qualidade de sedimentos PEL e TEL, que indicou a contaminação por chumbo, cobre, manganês e mercúrio, tanto a jusante como a montante do lançamento de despejo industrial.

Além da comparação com os valores-guia de qualidade de sedimentos, a concentração total de metais pesados pode ser utilizada no cálculo do fator de enriquecimento, onde é avaliada a contribuição antrópica de metais pesados em sedimentos de fundo fluviais (GRESENS, 1967). A concentração do elemento de interesse é relacionada ao fundo geoquímico natural, cujas heterogeneidades litogênicas são minimizadas com a introdução de um elemento normalizador, sendo o escândio (Sc) comumente empregado (LUIZ SILVA et al., 2006).

A poluição de metais também pode ser avaliada com o emprego do índice de geoacumulação (Müller, 1969), a partir da comparação das concentrações totais de metais pesados com o fundo geoquímico natural, dentro de classes de poluição.

Conforme observado, os critérios para determinação da poluição de metais pesados em sedimentos de fluviais, fatores de enriquecimento e índice de geoacumulação empregam o fundo geoquímico natural (background).

São muitas as definições para o termo background, sendo originalmente introduzido em meados do século XX, para diferenciar a abundância de elementos nas formações rochosas mineralizadas e não-mineralizadas. Segundo Galuszka (2006) background geoquímico ou fundo geoquímico natural é a concentração teoricamente natural de uma substância ou elemento em uma amostra, considerando as variáveis temporais e espaciais da área sob investigação.

Além de inúmeras definições, também existem vários métodos para determinação dos valores das concentrações naturais de metais pesados em solos e sedimentos, como por exemplo, o método direto, também conhecido como método geoquímico, o qual é baseado na análise de amostras reconhecidamente isentas de interferência antrópica, na região de estudo (CROMMENTUIJN et al., 2000; BAIZE & STERCKEMAN, 2001; HOCKMANS et al., 2005); e o método indireto, também chamado de método estatístico, onde são determinados valores globais como fundo geoquímico natural à partir da média de um determinado banco de dados.

Os valores médios de fundo geoquímicos naturais mundiais, propostos na literatura são os determinados por Martin e Meybeck (1979), com o emprego de valores médios globais de sedimentos fluviais superficiais; Taylor e MacLennan (1981), a partir abundância média desses metais na crosta terrestre; e, Turekian e Wedephol (1961) que utilizaram a média das concentrações das rochas sedimentares, ou seja, folhelhos médios (shale). No entanto, tem-se observado que

tais valores de referência adotados para os metais pesados variam globalmente, não representando de uma forma mais consistente a área de estudo.

A importância da utilização de valores de referência regionais ou locais como fundo geoquímico natural tem sido bastante discutido na literatura envolvendo concentrações de metais pesados em solos e rochas da região de estudo e perfis de sedimentos, considerando as variabilidades das espécies químicas em questão numa determinada matriz, sendo ilusória a idéia de background geoquímico global (RODRIGUES & NALINI JUNIOR, 2009; ROBAINA et al., 2002; MARINS et al., 2004; MATSCHULLAT et al., 2000). De acordo com Mozeto et al. (2001), os valores de referência regionais ou locais (background) podem ser obtidos por meio de testemunhos de sedimentos fluviais antigos, que antecedem o período industrial, ou ainda, concentrações obtidas para testemunhos coletados próximo às nascentes dos ambientes aquáticos em estudo, desde que não tenham sido atingidos pela ação antrópica.

Moreira et al. (2003) utilizaram tais índices para determinação de possíveis contaminações das espécies químicas: Zn, Ni, Cr, Be, Cu, Ba, V, Sr, P, Ti, Na, K, Al e Ca, na bacia do Lago Paranoá (Brasil). Neste estudo utilizou-se como fundo geoquímico natural a média dos resultados obtidos em uma área estabelecida como controle, ou seja, área sem contribuição antrópica, pois os autores concluíram que as concentrações médias mundiais se mostraram críticas, uma vez que o uso de tais valores poderia apresentar resultados errôneos. Os resultados obtidos demonstraram que houve um enriquecimento significativo para os 14 elementos avaliados, relacionados tanto a geologia quanto a aportes antrópicos, sendo mais representativos os enriquecimentos de Ca, K e P, na área central do lago, que foi classificado como moderadamente poluído.

Robaina et al. (2002) objetivaram apresentar uma análise sobre a poluição por metais pesados (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr e Cd) em sedimentos de fundo do vale do rio dos Sinos, no estado do Rio Grande do Sul, a região da bacia apresenta intensa atividade industrial e elevada ocupação urbana. A analise de poluição foi realizada através do índice de geoacumulação, sendo que o background utilizado foi a média dos folhelhos. Os autores identificaram concentrações excessivas de Cr, Zn e Cu, os quais foram associados à contribuição antrópica, fato este, que conduziu classificar o curso d’água como poluição severa, para esses metais.

Yan et al. (2007) utilizaram o índice de geoacumulação para classificação da poluição de metais pesados (Cr, Cu, Zn, Cd e Pb) no rio Huaihe, o terceiro maior rio da China. Como fundo geoquímico natural foi utilizado à concentração média dos folhelhos. Os resultados obtidos mostraram que não há a poluição de Cr, Zn e Pb, sendo classificada como zero, enquanto que o Cu e o Cd apresentaram poluição, porém classificada como moderada, evidenciando que a poluição no rio Huaihe não é séria.

As distribuições dos metais pesados (Cr, Cu, Ni, Zn e Pb) na bacia do rio Tietê foram estudadas preliminarmente por Mortatti et al.(2010), da nascente do rio Tietê até a reservatório de Barra Bonita, os quais destacaram a contribuição antrópica nesse trecho do rio. Em termos de fator de enriquecimento de metais e classes de poluição, foram utilizadas as concentrações médias dos metais na crosta terrestre, evidenciando principalmente uma poluição moderada/forte para o Cr e uma poluição considerada forte para o Zn.

As distribuições e quantificações dos metais pesados em sedimentos fluviais são normalmente baseadas nas concentrações obtidas a partir das extrações totais e comparadas com a caracterização do fundo geoquímico natural (SALOMONS & FORSTNER, 1984). Porém, é de suma importância procedimentos químicos detalhados, como as extrações sequenciais, que permitam a identificação das frações associadas às complexações metálicas possíveis (MORTATTI et al., 2010), permitindo avaliar o potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos de fundo fluviais.

O conceito de distribuição de metais pesados em diferentes compartimentos geoquímicos foi introduzido pelo trabalho pioneiro de Viets (1962), que classificou o solo como sendo composto por cinco principais frações ou compartimentos, que afetavam a disponibilidade de metais e difundiu a idéia de extração sequencial.

Alguns problemas têm sido apontados com relação aos métodos de extração sequencial, tais como possíveis redistribuições do metal entre frações, seletividade dos reagentes, além da falta de concordância entre os resultados, principalmente para sedimentos anóxidos (KERSTEN et al., 1987; KHEBOIAN et al., 1987). Embora os métodos de extração apresentados na literatura demonstrem limitações, ainda são a única forma de se avaliar a distribuição dos metais entre as frações geoquímicas que compõem o sedimento (QUEVAUVILLER et al., 1993).

Diferentes métodos de extração sequencial têm sido propostos para verificar em qual fração os metais se encontram, distinguindo a origem e especiação em solos e sedimentos (CALVET et al., 1990; URE et al. 1993; KENNEDY et al., 1997; FILGUEIRAS et al. 2002; GLEYZES et al. 2002; HLAVAY et al. 2004).

Essas técnicas variam no número de frações extraídas, bem como na ordem e no tipo da solução extratora utilizada (COSTA, 2005). O método de extração sequencial consiste em submeter uma determinada amostra de sedimento em diferentes etapas energéticas, começando com um extrator mais fraco, ou seja, com o pH próximo da neutralidade e terminam com um extrator mais forte, diminuindo gradativamente o pH nas etapas da extração, através de diferentes tipos de reagentes, concentrações, tempo e temperatura (KABALA et al., 2001; BEVILACQUA et al., 2009).

O método de Tessier (1979) é o mais citado e utilizado na literatura entre os métodos de extração sequencial. Foi criado para determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados (CALVET et al., 1990; NOWAK, 1995; XIAN, 1987; SHUMAN, 1979). Na sequencia de reagentes utilizados no método de Tessier determinam-se as seguintes frações: a trocável, a ligada a carbonatos, a ligada a óxi-hidróxidos de Fe e Mn, a ligada a matéria orgânica e a residual. Esse método foi utilizado por Gómez-Álvarez et al. (2007), para determinação do Co, Fe, Mn, Pb e Zn, em diferentes frações de sedimentos de fundo do rio San Pedro (Sonora, México), onde os resultados demonstraram elevadas concentrações desses metais pesados na fração residual, ou seja, ligada a estruturas cristalinas, não permitindo que esses metais tornem-se solúveis em condições ambientais normais (Murray et al., 1999; Dang et al., 2002; Pagnanelli et al., 2004) com exceção do Cu e Zn, encontrados na fase biodisponível, ligados a fração dos carbonatos.

Pardo et al. (1990) utilizaram o método de extração sequencial de Tessier para determinação a biodisponibilidade em sedimentos de fundo do rio Pisuerga, principal rio que atravessa a cidade de Valladolid (Espanha), conhecido pela elevada contribuição antrópica, de esgotos industriais e domésticos. Os autores verificaram que o Cd e o Pb estavam presentes frações trocáveis e ligados a carbonatos, enquanto que o Cr, Ni, e Co ligados principalmente nas frações redutíveis, matéria orgânica e sulfetos.

O método de extração sequencial desenvolvido por Keller e Vedy (1994) associou os métodos de Tessier (1979) e Shuman (1979). A principal vantagem é subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: os ligadas aos óxidos de manganês e os ligados aos óxidos de ferro.

Kerster e Förstner (1987) desenvolveram um método de extração sequencial com cinco frações (trocáveis, metais ligados a carbonatos, metais associados aos óxidos facilmente redutíveis, metais associados aos óxidos moderadamente redutíveis e residual) aplicado em um estudo dos sedimentos do rio Elba (Alemanha), altamente impactado por esgotos domésticos. Os resultados demonstraram que os metais Cr, Pb, Cd e Co, estiveram associados as frações dos óxidos, matéria orgânica e residual, ou seja, às fases menos lábeis.

Bevilacqua et al. (2009) utilizaram o método de extração sequencial desenvolvido por Kerster e Förstner (1886) em amostras de sedimentos do rio Tietê, nas estações de amostragens de Pirapora e Barra Bonita. Somente o Ni e o Zn se distribuíram em todas as frações determinadas nas amostras, inclusive nas mais lábeis (trocável e carbonato), enquanto os metais Cd, Cr, Cu e Pb estavam associados preferencialmente à fração redutível, matéria orgânica e residual, ou seja, aquelas consideradas menos lábeis do sedimento.

O método desenvolvido por Leleyter e Probst (1999), constitui na dispersão dos elementos nas seguintes frações: dissolvidos em águas, trocáveis, ácidos solúveis: óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo, óxidos de ferro cristalino e matéria orgânica. Tal metodologia foi utilizada por Mortatti et al. (2002), no estudo dos principais metais pesados e distribuição das espécies químicas dos sedimentos em suspensão na bacia do rio Piracicaba. Os resultados mostraram uma não ocorrência de poluição e sim um acúmulo ou enriquecimento natural das espécies analisadas nas frações mais biodisponíveis (lábil) e residuais.

Silva et al. (2002) avaliaram as concentrações e possíveis associações químicas de alguns metais pesados em sedimentos do sistema do rio Tietê-Pinheiros em São Paulo, utilizando o método da extração sequencial . Os resultados obtidos para os principais metais (Al, Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni e Cr) indicaram características de poluição, ou seja, biodisponibilidade desses metais nos três pontos de amostragem: Billings, Pirapora e Rasgão.

Pereira et al. (2007) realizaram um estudo a fim de determinar as distribuições de Co, Cr, Cu, Ni, Zn e As em sedimentos fluviais utilizando o método de extração

sequencial em três etapas, no alto da bacia do rio das Velhas (Belo Horizonte- MG), região bastante afetada pela intensa atividade mineradora. Os resultados mostraram que a fase residual foi mais significativa, para todos os metais pesados, do que a fase lábil. Porém, de montante a jusante foi observado um tendência de Ni, Zn e As apresentarem maior mobilidade, ou seja, as distribuições dos elementos aumentaram nas frações lábeis, principalmente nas fases trocável e redutível, demonstrando o grande impacto das atividades existentes na bacia.

Outro método para determinação de biodisponibilidade de metais pesados é utilizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) que adota a Teoria do Equilíbrio de Partição, onde é estabelecido o critério de qualidade de sedimentos levando em consideração o equilíbrio estabelecido entre a partição de metais totais extraídos (SEM) e os sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) (USEPA, 2000).

Inicialmente esse método utilizou a razão SEM/AVS descrita por Di Toro et al. (1992), onde os valores da razão SEM/AVS>1 indicam um potencial de biodisponibilidade, ou seja, o sedimento apresenta toxicidade em relação aos organismos vivos, enquanto SEM/AVS<1 indicam que existem sulfetos suficientes para total complexação dos metais pesados existentes, não estando biodisponíveis.

Hansen et al. (1996) propuseram a utilização da diferença SEM-AVS, considerando o valor 1,7 como valor-guia de qualidade de sedimento fluvial, sendo que SEM-AVS>1,7 indica um potencial de biodisponibilidade e SEM-AVS<1,7 indicando uma não biodisponibilidade. Este método permite verificar a capacidade de ligação dos metais pesados com o AVS mesmo quando as concentrações de SEM e AVS forem baixas.

Atualmente, tem sido utilizado o método SEM-AVS normalizado pelo carbono orgânico total (USEPA, 2000; Di Toro et al., 2000), promovendo uma correção na estimativa da biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo, onde $(SEM\text{-}AVS)/C_{org.}>130$ significa que não existe sulfetos suficientes para total complexação e indica potencial de biodisponibilidade, enquanto que $(SEM\text{-}AVS)/C_{org.}<130$ indica que não há potencial de biodisponibilidade.

A literatura apresenta trabalhos que utilizam o princípio dos sulfetos volatilizados após ataque ácido para determinação de biodisponibilidade. Yu et al. (2001) ao estudar o rio Ell-Ren, um dos principais rios do sul de Taiwan, caracterizado por uma grande quantidade de poluentes domésticos e industriais

lançados sem tratamento prévio verificaram que para amostras de perfil de sedimentos, os metais pesados Cu, Ni, Zn e Pb, presentes em sedimentos mais profundos, estavam associados aos sulfetos, o que não configurou biodisponibilidade dos mesmos (SEM/AVS< 1) e, inversamente, os sedimentos mais próximos a superfície, na fase sortiva sedimento-água, apresentaram biodisponibilidade.

Silvério (2003) utilizou o método de SEM-AVS para determinação de biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn nos sedimentos dos principais reservatórios localizados ao longo da bacia do rio Tietê: Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão. Os resultados demonstraram que apenas o reservatório de Promissão apresentou toxicidade de metais pesados, sendo que os demais reservatórios possuem sulfetos suficientes para total complexação de metais. A autora destacou que diferentemente dos países de clima temperado, não houve variação significativa da temperatura anual da água de interface sedimento-coluna d'água (18,6 a 26,5°), não configurando um efeito de sazonalidade do AVS no período estudado (Julho/2001 a Julho/2002).

Mortatti et al. (2008) utilizaram o método de AVS/SEM no estudo dos sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê, em 10 estações de amostragem, desde a região das nascentes até o reservatório de Barra Bonita. Verificaram que próximo às nascentes as concentrações de AVS e SEM foram baixas e não apresentaram biodisponibilidade, já no ponto de amostragem imediatamente após a grande São Paulo, em Santana do Parnaíba, as concentrações de AVS e SEM foram elevadas sem apresentar biodisponibilidade de metais pesados.

As origens do carbono orgânico, presente nos sedimentos fluviais, podem dar indícios de contaminações antrópicas. Uma das técnicas utilizadas para tal propósito envolve o emprego de traçadores isotópicos em comparação com parâmetros de referências (end-members).

Medidas complementares da composição molecular e isotópica da matéria orgânica podem produzir importantes indicadores de fonte e de natureza deste material em lagos e em grandes rios (HEDGES et al., 1986). Segundo Meyers & Ishiwatary (1993) e Meyers (1994), a assinatura isotópica $\delta^{13}C$ e a razão carbono/nitrogênio (C/N) são os marcadores mais confiáveis para indicação de fontes da matéria orgânica para um ecossistema.

A assinatura isotópica $\delta^{13}C$ da matéria orgânica produzida por organismos fotossintéticos reflete a dinâmica da assimilação de carbono e a composição isotópica da fonte de carbono. A diferença de $\delta^{13}C$ entre a matéria orgânica produzida por plantas terrestres e algas tem sido sucessivamente utilizada para traçar as fontes de distribuição da matéria orgânica no sedimento (GARCETTE-LEPECQ et al., 2000).

A origem do material sedimentar pode ser natural correspondente a própria formação litológica e deposição de material orgânico provenientes de detritos vegetais que vivem próximos ao corpo hídrico, e de origem antrópica, ou seja, deposição de efluentes industriais, domésticos e agrícolas (CAMPAGNOLI et al., 1999).

È possível estabelecer parâmetros referência para plantas C3 e C4, considerando a discriminação isotópica que ocorre nas plantas com respeito ao CO_2 durante o processo de fotossíntese, isso se deve às propriedades bioquímicas das enzimas primárias que fixam o carbono e ao processo de difusão que controla a entrada de CO_2 nas folhas (FARQUHAR et al., 1989). Plantas com ciclo fotossintético C3 reduzem o CO_2 a fosfoglicerato, um composto com 3 carbonos, via enzima ribulose bifosfato carboxilase/oxigenase (BOUTTON, 1998). Aproximadamente 85% de todas as espécies de plantas possuem o ciclo C3, como por exemplo, matas ciliares, árvores, feijão, arroz, laranja etc. (FARQUHAR et al., 1989). As plantas com ciclo C3 têm valores de $\delta^{13}C$ de aproximadamente -32 a -22‰, com uma média de -27‰.

Diferentemente das plantas C3, as espécies C4 compreendem 5% de todas as espécies de plantas FARQUHAR et al., 1989). Cerca de metade de todas as espécies C_4 são gramíneas de origem tropical e subtropical, como por exemplo, as pastagens, savanas, milhos e cana-de-açúcar (FARQUHAR et al., 1989; OSMOND et al., 1981). As plantas C4 reduzem o CO_2 a ácido aspártico ou málico, composto por 4 carbonos, via enzima carboxilase fosfoenolpiruvato (PEP). Plantas do ciclo C4 discriminam menos o $^{13}CO_2$ durante a fotossíntese e, portanto, têm valores de $\delta^{13}C$ maiores que plantas C3. Plantas C4 apresentam valores de $\delta^{13}C$ de aproximadamente -17 a -9‰, com uma média de -13‰.

Outro parâmetro de referência é a matéria orgânica autóctone presente na água, isto é, produzida principalmente pela comunidade planctônica (fitoplanctons),

que tem razão molar C/N entre 6 e 8 (MEYERS, 1994). Segundo Meyers & Ishiwatari (1993), valores isotópicos acima de -20‰ podem indicar a formação da matéria orgânica por algas planctônicas tanto em ambientes lacustres quanto marinhos, enquanto o fitoplancton possui um valor médio de $\delta^{13}C$ igual à -29‰.

Krushe et al. (2002), compararam os valores de $\delta^{13}C$ e a razão C/N de sedimentos com os solos encontrados na bacia do rio Piracicaba (São Paulo), plantas C3 e C4, fitoplancton e esgoto domésticos. Ficou evidenciado que os sedimentos de fundo do rio Piracicaba apresentam características isotópicas semelhantes aos solos e esgotos da região.

Mortatti et al. (2005) estudaram as bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba utilizando isótopos de carbono e nitrogênio, para determinação dos aportes de origem antrópica referentes aos materiais particulados e dissolvidos. Foi evidenciada uma forte contaminação antrópica de ambos os rios, principalmente em relação à poluição doméstica, a qual representa mais de 95% nessas bacias de drenagem.

De forma geral, independentemente da classe de poluição, da fonte de contribuição e da origem dos metais pesados em sedimentos de fundo, o metal pode estar em diferentes fases geoquímicas dos sedimentos, na fase biodisponível ou residual, o que reforça o estudo detalhado do sedimento de fundo fluvial para avaliação da distribuição dos metais pesados ao longo de bacias de drenagem.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1 Caracterização da bacia do alto rio Tietê

O presente trabalho foi desenvolvido na bacia de drenagem do alto rio Tietê (UGRHI-6), com uma área de 5.985 km^2, cujas nascentes estão localizadas nos contrafortes ocidentais da Serra do Mar, no município de Salesópolis, localizada a 840 metros de altitude, até o reservatório de Pirapora, no município de Bom Jesus de Pirapora, apresentando 250 km de extensão (Figura 1).

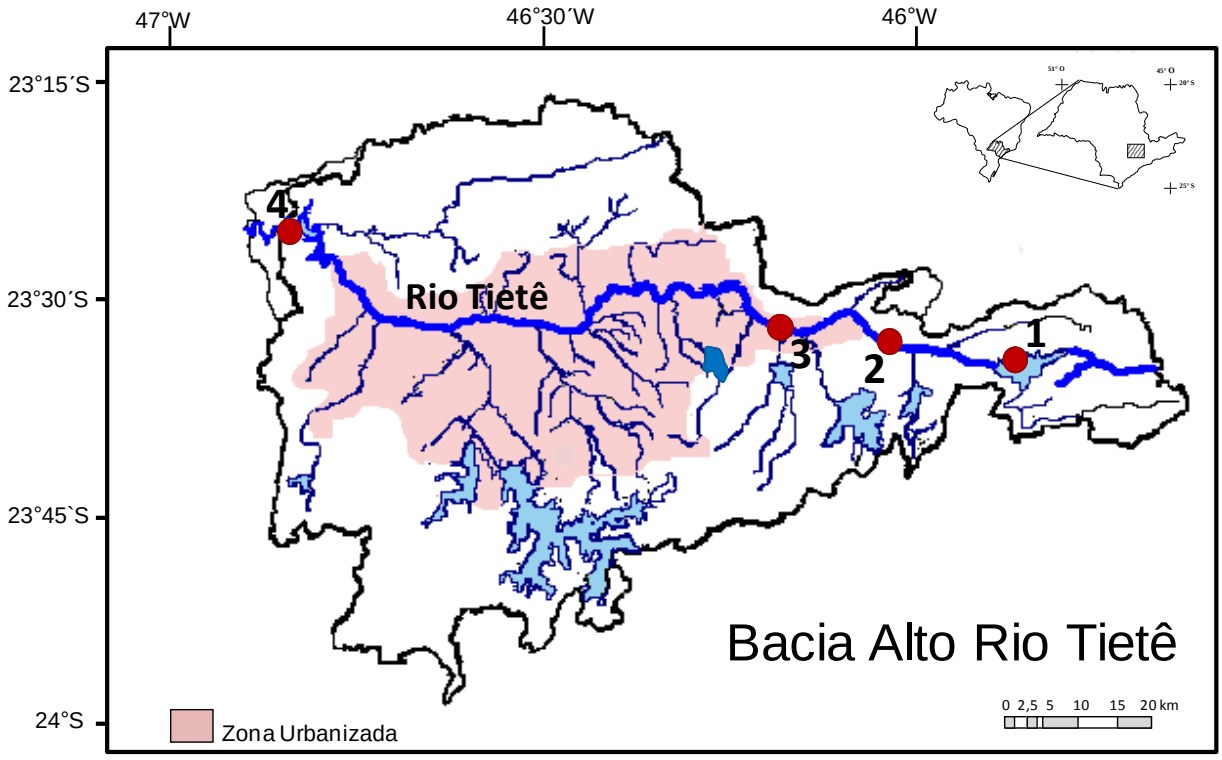

Figura 1. Localização da bacia do alto rio Tietê e estações de amostragem: 1- Reservatório de Ponte Nova, 2- Biritiba, 3- Mogi das Cruzes e 4- Reservatório de Pirapora

O rio Tietê que dá o nome a bacia, é o maior e mais importante do Estado de São Paulo, e apesar de suas nascentes estarem a 22 km do oceano Atlântico, atravessando to o estado de São Paulo, de leste a oeste, até desaguar no rio Paraná, na divisa do Mato Grosso do Sul.

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está inserida na bacia do alto rio Tietê possuindo 35 municípios, totalizando aproximadamente 20 milhões de habitantes, sendo que apenas a cidade de São Paulo possui 10.659.386 habitantes (IBGE, 2010).

3.1.1 Aspectos geomorfológicos e geológicos

A bacia do alto Tietê é uma unidade hidrológica que engloba os domínios da Bacia Sedimentar de São Paulo e as rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino que a circundam (HIRATA et al., 2001). As rochas constituintes da bacia do alto Tietê que formam o substrato e afloramento nas áreas de cabeceira da bacia são litotipos metamórficos diversos, como gnaisses, xistos, filitos, quartzitos, anfibólios e metassedimentos. Ocorrem também milonitos, que são rochas pré-existentes que foram trituradas e esmagadas pela ação dos tectonismos. Fazendo parte integrante do embasamento, relacionados a processos de intrusões magmáticas, incluem-se rochas ígneas intrusivas, em sua maioria granitóide relacionados ao Complexo de Embu e aos Grupos São Roque e Serra do Itaberaba (JULIANI, 1992).

A origem da Bacia Sedimentar de São Paulo está ligada a eventos tectônicos ocorridos no cenozóico, o que resultou na formação de grandes depressões e em uma topografia extremamente irregular na qual, durante o período Terciário, iniciou-se a deposição de material sedimentar de produtos intemperizados da bacia, muito desenvolvidos pela intensa meteorização decorrente da ação de climas quentes e úmidos que atuavam sobre as rochas constituintes. As deposições ocorreram sob a forma de leques aluviais e em planícies aluviais de rios entrelaçados, ou de rios meandrantes, ocorrendo também fases lacustres de deposição. Enquanto durou o processo de barragem tectônica dos rios, os sedimentos avolumaram-se atingindo 300 metros de espessura (AB´SABER, 1969).

A caracterização geológica da bacia de drenagem do alto Tietê, conforme apresentado na Figura 2, foi feita a partir das informações cartográficas apresentadas pelo Brasil (1983), FUSP (2008) e GEOBANK (2010), para o estado de São Paulo.

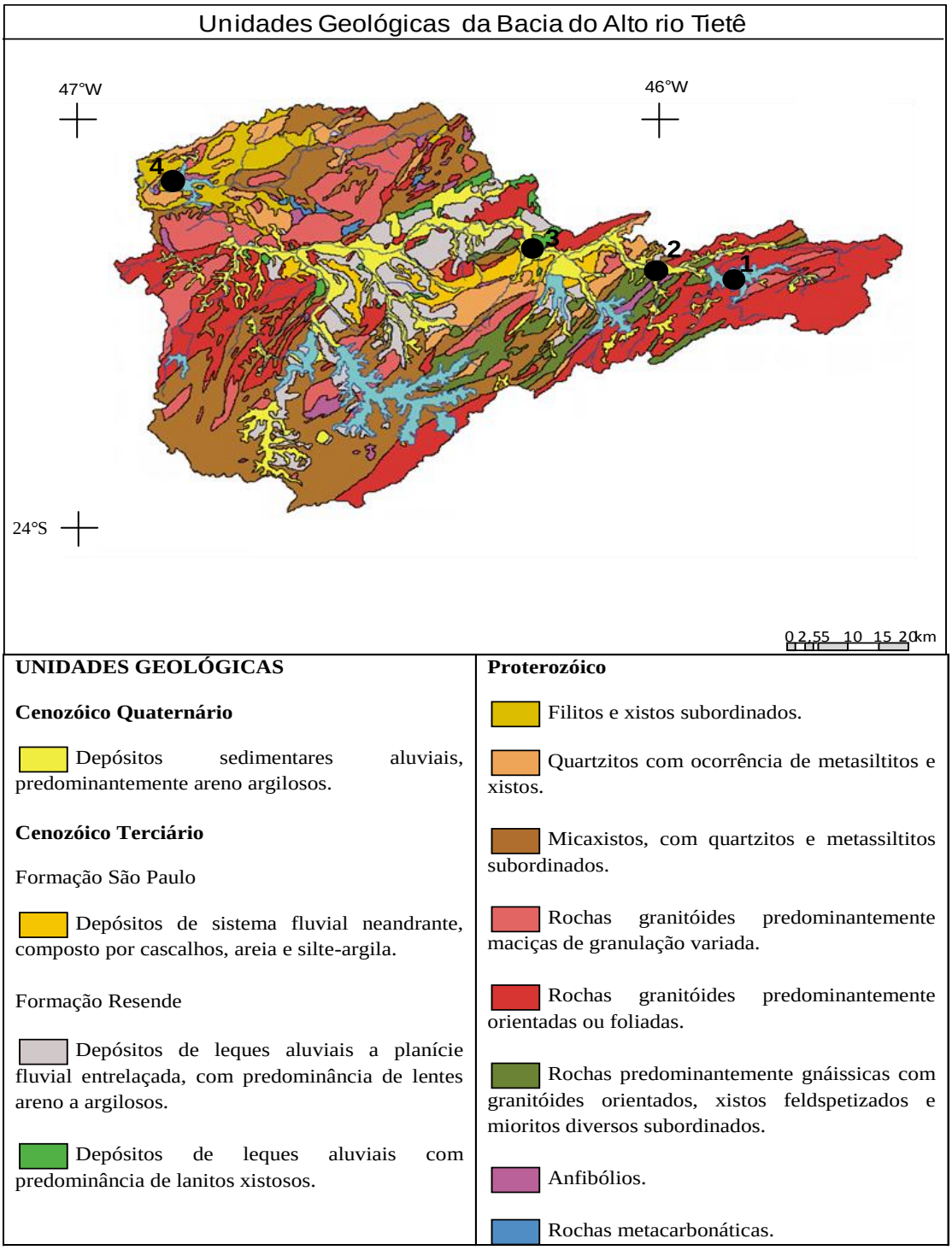

Figura 2. Principais unidades geológicas da bacia do alto rio Tietê (Modificado a partir de GEOBANK, 2010)

Os sedimentos aluviais constituem as extensas planícies de inundação do rio Tietê e de seus principais tributários bem como se apresentam sob a forma de cordões que se estendem ao longo dos fundos dos vales. Nas planícies mais amplas, os sedimentos aluviais têm espessuras de 2 a 4 metros, constituídas por

camadas e lentes de cascalhos, na base, sucedidas por argilas moles e areias diversas (FUSP, 2008),

A bacia de drenagem do alto Tietê é constituída por três unidades de relevo regional denominadas: Unidade Planalto Paulista/Alto Tietê, Unidade Planalto de São Paulo e Unidade de Planícies Fluviais.

A Unidade Planalto Paulista/Alto Tietê tem ocorrência predominante na bacia de drenagem, sendo condicionada a áreas de constituição cristalina e tendo sua gênese vinculada à sucessão de eventos geotectônicos ocorridos durante o Proterozóico e reativos durante o Cenozóico. Esta unidade caracteriza-se pela configuração de morros médios e altos de topos convexos, com altimetria predominantemente compreendida entre 800 a 1000m, e declividades entre 10% e 20%, onde se destaca a presença das Serras de Itapeti, Cantareira e Itaqui.

A Unidade Planalto de São Paulo está restrita às áreas de ocorrência de sedimentos terciários e abrange grande parte da região Metropolitana de São Paulo. Altimetricamente os patamares aplanados se situam no entorno de 740m e as colinas entre 760m e 800m.

A Unidade de Planícies Fluviais é constituída pelas áreas situadas ao longo do rio Tietê e de seus principais afluentes, apresentando declividades inferiores de 2% e situadas entre as cotas de 720 a 730m.

3.1.2. Solos

Os principais tipos de solos encontrados na bacia do alto rio Tietê, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999), podem ser observados na Figura 3.

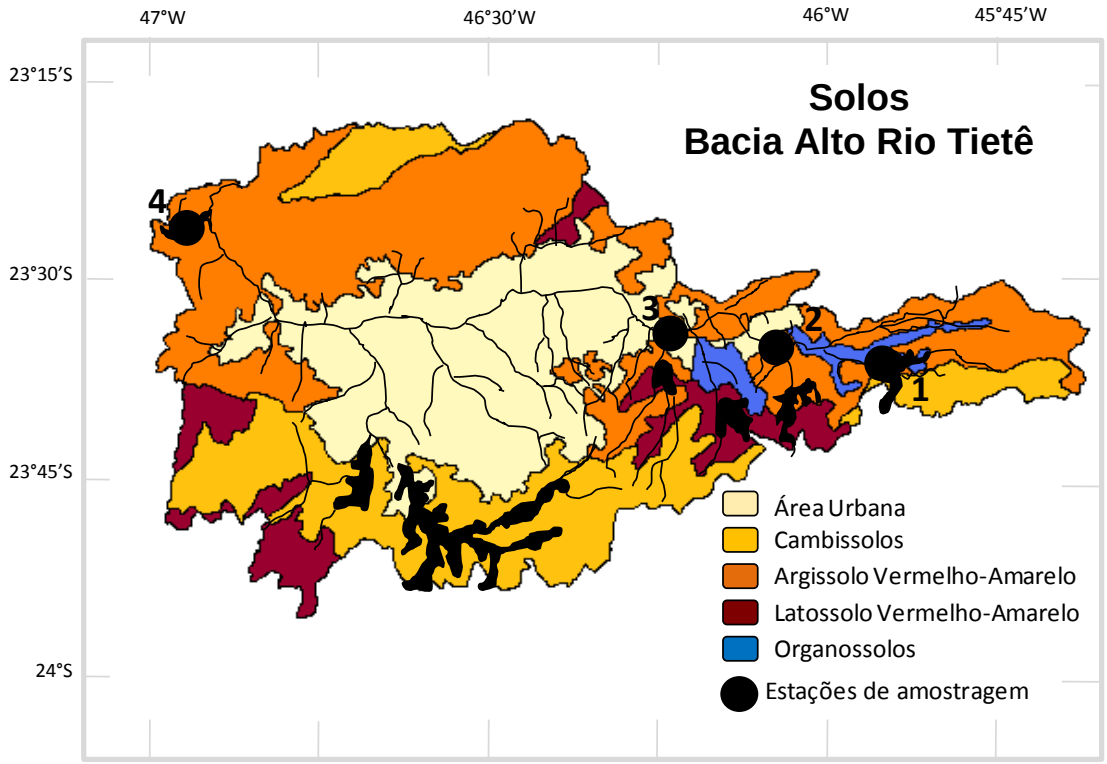

Figura 3. Principais solos da bacia do alto rio Tietê. (Modificado a partir de EMBRAPA, 1999)

Próximos às nascentes da bacia do alto rio Tietê, correspondente as estações de amostragem de Ponte Nova (1) e Biritiba (2), os principais tipos de solos presentes são os cambissolos álicos, argissolos e organossolos. Para as estações de amostragem de Mogi das Cruzes (3) e Pirapora (4) o solo predominante é o argissolo vermelho-amarelo.

Para a bacia do alto rio Tietê os solos são representados por 20 % de cambissolos, 40% de argissolos vermelho-amarelo, 8% de latossolo vermelho-amarelo e 2% por organossolos. Cabe destacar que a área urbana correspondente a Região Metropolitana de São Paulo representa 30 % de toda a bacia do alto rio Tietê.

3.1.3. Uso e ocupação do solo

De acordo com Câmara (1991) a região de estudo apresenta tipos básicos de vegetação primitiva, fortemente influenciada pelo solo, relevo e clima, onde se destacam a permanência de floresta atlântica nas cabeceiras dos rios próxima as nascentes (Ponte Nova e Biritiba) e áreas de cerrado, próximo a Mogi das Cruzes e Pirapora, que se associam as vegetações típicas do centro-oeste do país.

Existe uma estreita faixa de florestas contínuas ou com menor nível de fragmentação nas porções leste-sudeste, junto à escarpa da Serra do Mar (Floresta Ombrófila Densa e vegetação secundária da Floresta Ombrófila Densa Montana) e sul - sudoeste, sugerindo ambientes em melhor estado de conservação e com continuidade com o maciço florestal atlântico, e em menor escala ao norte, onde se localiza a Serra da Cantareira, com significativa área de mata. Grande parte da área da bacia do alto rio Tietê apresenta derivações ambientais promovidas pela ocupação antrópica, com destaque para a região metropolitana de São Paulo (INSTITUTO FLORESTAL, 2005).

A bacia do alto Tietê possui uma grande diversidade de uso e ocupação do solo e tem como principal característica o grande adensamento urbano da RMSP (Figura 4).

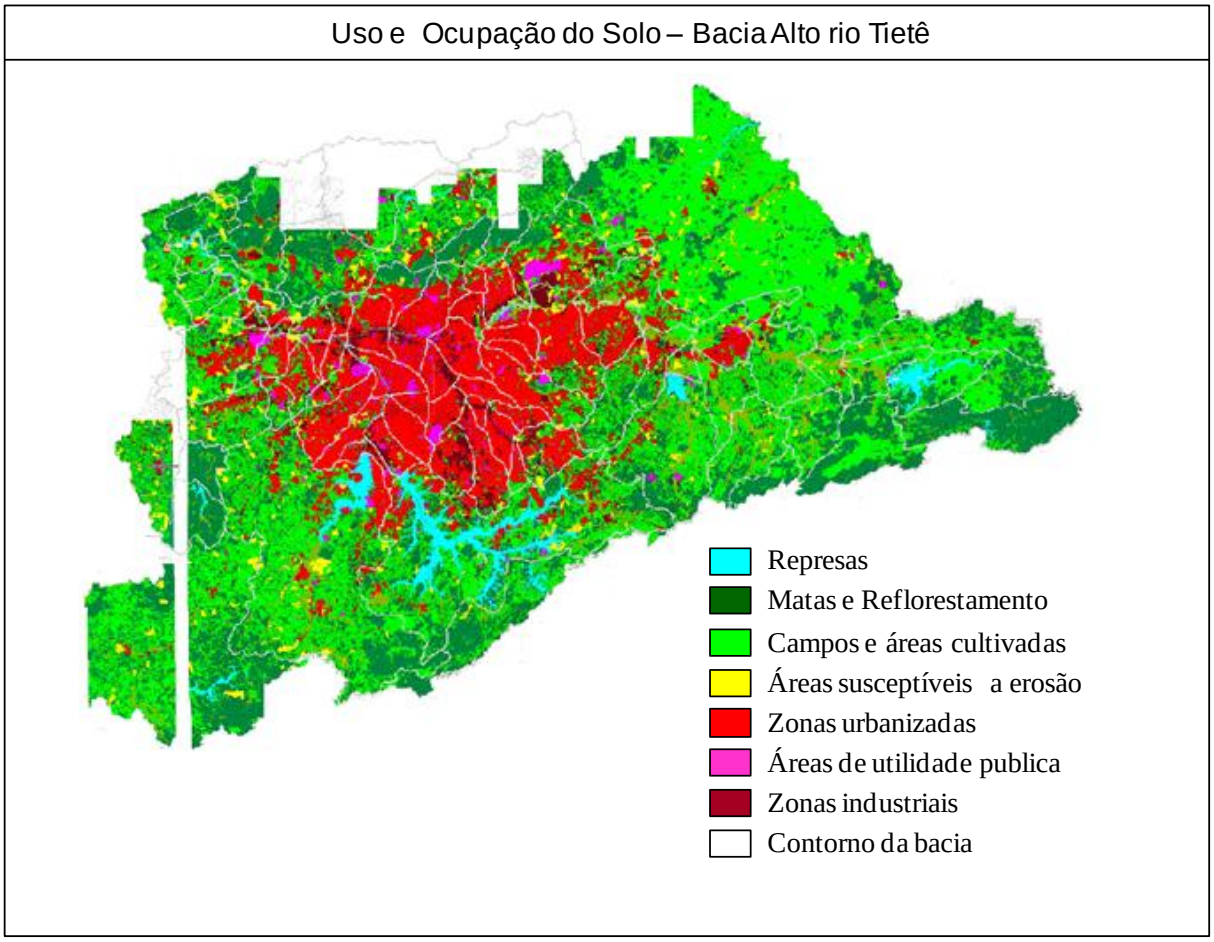

Figura 4. Localização das matas e vegetações do alto rio Tietê (Modificado a partir de FUSP, 2008)

A maior parte da agricultura presente na bacia é composta por pastagens, mas também há a ocorrência de culturas temporárias que são encontradas e distribuídas principalmente em terrenos planos de várzeas, colinas e morrotes baixos, próximos às cidades de Mogi das Cruzes, Biritiba e Salesópolis (FUSP, 2008). Também há áreas de reflorestamento, ligadas as indústrias de papel e celulose, e produção hortifrutigranjeira. Á jusante de Mogi das Cruzes, o rio Tietê encontra-se severamente poluído devido às ações antrópicas, industrial e doméstica, provenientes da enorme pressão urbana da RMSP.

3.1.4 Aspectos climáticos

Segundo a classificação de Köppen, o clima situa-se no limite da zona Cfb (sem estação seca, verões típicos) com a zona Cwb (inverno seco). Em termos mais gerais, a bacia do alto rio Tietê apresenta índices de precipitação total média anual elevados próximo à Serra do Mar, porém no interior da bacia esses índices são menores. A precipitação média anual, estimada a partir de dados de 10 anos, para a bacia do alto rio Tietê foi de aproximadamente 1.400 mm (FUSP, 2008).

A grande área urbanizada favorece a presença de “ilhas de calor” (PEREIRA et.al. 2007), sendo que essas temperaturas mais elevadas, ao entrar em contato com a circulação de brisa marítima, induzem a formação de correntes convectivas causando precipitações intensas, tendo como consequência eventos de enchentes na região da grande São Paulo.

3.2 Caracterização dos pontos de amostragens

3.2.1 Amostras sedimentos de fundo

As quatro estações de amostragens de sedimentos de fundo, ao longo da bacia do alto rio Tietê, foram geo-referenciadas nos dias em que foram realizadas as coletas, utilizando um GPS Garmin, modelo Etrex conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Localização das quatro estações de amostragem dos sedimentos fluviais ao longo da bacia do alto rio Tietê

Estação	Local	Latitude	Longitude	Figuras
1	Ponte Nova	23°35´33,3” S	45°58´03,4” W	5
2	Biritiba Mirim	23°33´52,9” S	46°00´59,0” W	6
3	Mogi das Cruzes	23°30´50,6” S	46°12´12,0” W	7
4	Pirapora	23°23´43,7” S	47°00´17,5” W	8

Figura 5. Estação de amostragem de Ponte Nova (1)

Figura 6. Estação de amostragem de Biritiba (2)

Figura 7. Estação de amostragem de Mogi das Cruzes (3)

Figura 8. Estação de amostragem de Pirapora (4)

3.2.2 Amostras de solos

Os tipos de solos mais representativos da bacia de drenagem do alto rio Tietê (argissolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho-amarelo e cambissolo) foram amostrados e geo-referenciados no momento da coleta (Tabela2).

Tabela 2. Localização das estações de amostragem dos solos, na bacia do alto rio Tietê

Amostra	Tipo de Solo	Latitude	Longitude
AVA	Argissolo vermelho-amarelo	23°31´50,5” S	45°42´44,3” W
LVA	Latossolo vermelho- amarelo	23°33´54,8” S	45°44´02,9” W
CX	Cambissolo	23°36´29,7” S	46°00´31,3” W

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos

- Espectrômetro de Emissão Ótica com plasma acoplado indutivamente ICP-OES
- Espectrômetro de Massas acoplado com cromatografia gasosa ANCA-GSL (PDZ-Europa)
- Difração de raio X (modelo Philips PW 1877)
- Condutivímetro Portátil
- Estufa de Secagem com circulação de ar
- Freezer
- Refrigerador
- Amostrador de Sedimento de Fundo tipo Torpedo
- Cadinhos de Platina
- Centrifuga
- Bomba de vácuo
- Mufla
- Placa aquecedora
-Balança Analítica
- Microcomputador
- GPS
- Cronômetro
- Microcomputador e impressora

4.2 Vidrarias

- Vidraria convencional de laboratório
- Tubos de borosilicato para análise de AVS (sulfetos ácidos voláteis)

4.3 Reagentes

- Ácido nítrico e clorídrico concentrado p.a.
- Reagentes químicos utilizados para a extração sequencial dos metais pesados, fusão alcalina e sulfetos volatilizados por ataque ácido: Nitrato de magnésio,

acetado de sódio, cloreto de hidróxilamônio, oxalato de amônio, ácido oxalático, ácido ascórbico, peróxido de hidrogênio, acetato de amônio, tetraborato de lítio, metaborato de lítio, nitrato de prata.

4.4 Outros

- Sacos e Frascos plásticos para acondicionamento das amostras
- Frascos de polietileno para acondicionamento das amostras (50mL)
- Sistemas de filtração manual a vácuo (diâmetro 47mm)
- Filtros de membrana de celulose Durapore HVLP hidrófilo 0,45 μm (diâmetro 47mm)
- Pinças de teflon
- Tubos de PVC para os perfis de sedimentos de fundo, 40 mm de diâmetro e 80cm de comprimento
- Corda de nylon de 40 metros
- Peneiras de Teflon (63-2000 μm)
- Almofariz e pistilo de ágata

4.5 Desenvolvimento metodológico

O desenvolvimento metodológico proposto para o presente trabalho foi elaborado a partir dos protocolos de amostragem e de determinações químicas constantes do projeto de pesquisa: “Especiação de Metais Pesados em Sedimentos de Fundo ao Longo do Rio Tietê (SP): Distribuição, Origem e Fatores de Controle”, coordenado pelo Prof. Dr. Jefferson Mortatti (FAPESP-Processo N° 2007/56393-0), os quais foram modificados e ampliados para atender ao objetivo do presente trabalho.

4.5.1 Protocolo de amostragem

Foram realizadas, quatro excursões de amostragem de sedimentos de fundo e de solos da bacia do alto rio Tietê, durante o período de março a abril de 2009. Uma abordagem mais detalhada do protocolo de amostragem para cada tipo de coleta se encontra descrito nos itens 4.5.1.1 e 4.5.1.2, respectivamente.

4.5.1.1 Amostragem sedimentos

As amostragens dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê, da nascente em Ponte Nova (1) até o reservatório de Pirapora (4), foram realizadas em triplicata nos perfis de profundidade nas quatro estações de amostragens previamente definidas, utilizando um amostrador de perfil de sedimento de fundo, tipo torpedo, desenvolvido por Mortatti et al. (2009) conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9. Amostrador de perfil de sedimento de fundo fluvial, tipo torpedo (MORTATTI et al., 2009)

No interior do amostrador foi colocado um tubo de PVC para acondicionar o sedimento e também para que não houvesse o contato direto do sedimento com a parte de metal do torpedo, o que permitiu coletar perfis de amostragens de sedimento de fundo fluvial até cerca de 30 cm de profundidade. Ainda em campo, o tubo de PVC com o sedimento amostrado foi retirado do corpo do torpedo e fechado em ambas as extremidades, mantidos na vertical e em ambiente refrigerado até a chegada no laboratório.

Já no laboratório, o sedimento foi retirado do tubo de PVC utilizando um êmbolo de teflon e fatiado a cada 1 cm.

Como as coletas foram feitas em triplicata no eixo da corrente, as amostras obtidas de cada repetição foram compostas a cada centímetro, conforme pode ser observado na Figura 10, visando uma melhor representatividade e a obtenção de uma quantidade maior de amostras para atender todas as análises químicas propostas. As amostragens foram realizadas com o auxilio de barcos ou a partir de pontes existentes no local de coleta.

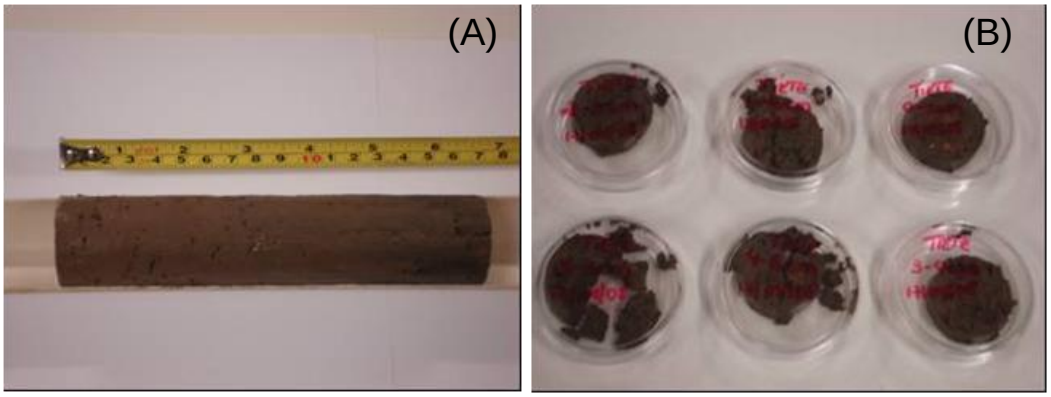

Figura 10. Sedimento de fundo coletado em perfil de profundidade (A), fatiado e acondicionado em recipientes plásticos prontos para congelamento (B)

4.5.1.2 Amostragem de solos

Os solos foram coletados em diferentes profundidades (0-10 cm, 45-50cm e 90-100 cm), utilizando um trado manual de 5 cm de diâmetro. As amostras de cada perfil foram compostas e armazenadas em sacos de polietileno até a chegada ao laboratório, onde foram mantidas sob refrigeração, a 4ºC.

4.5.2. Preparo de amostras de sedimentos

Previamente aos processos de extração, as amostras dos sedimentos de fundo foram secas ao ar, homogeneizadas e moídas utilizando o almofariz de ágata e a fração fina (< 63 μm) foi separada em peneiras de nylon e armazenada em placas de Petri de polietileno. A literatura recomenda que a análise de metais pesados seja feita nas frações granulométricas mais finas, ou seja, < 63 μm, devido ao fato que estas frações possuem uma maior razão área superficial/tamanho do grão (FÖRSTNER & SOLOMONS, 1980; SOLOMONS & FÖRSTNER, 1984; RATHA & SAHU, 1993).

4.5.3 Preparo de amostras de solos

As amostras de solos coletadas seguiram o mesmo procedimento descrito para as amostras de sedimentos, sendo a fração fina (<63μm) armazenada em sacos de polipropileno.

4.5.4 Análise granulométrica

A granulometria dos sedimentos de fundo de cada estação de amostragem foi determinada pelo método de peneiramento por água, onde foram utilizadas peneiras de 2 mm a 0,05 mm a fim de obter os teores porcentuais das frações de areias e de silte-argila (Figura 11).

Figura 11. Separação das frações das areias e silte-argila através do método de peneiramento em água

4.5.5 Composição mineralógica dos sedimentos e solos

A análise mineralógica dos sedimentos de fundo e solos da bacia do alto rio Tietê foi realizada pela técnica de difração de raio X, junto ao Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL) sediado na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, utilizando uma amostra composta da fração fina (< 63 μm) dos perfis dos sedimentos coletados, e principais solos, previamente secos a 60°C.

4.5.6. Concentrações totais de metais pesados e principais espécies químicas, em perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê

A extração total dos metais pesados dos sedimentos de fundo do alto Tietê foi realizada pelo método da fusão alcalina, proposto por Samuel et al. (1985), empregando 100 mg de sedimento de fundo fluvial seco, e os fundentes tetraborato de lítio (400 mg) e metaborato de lítio (200 mg), em cadinhos de platina dopados com 5% de ouro. A mistura foi homogeneizada e colocada na mufla a 1000 ^{o}C por 30 minutos. Após o esfriamento, a amostra fundida (Figura 12) foi solubilizada com a adição de 25 ml de ácido clorídrico (HCl 1M) em chapa quente a 40°C, sob agitação constante, completando o volume com água deionizada para 50 mL, sendo posteriormente acondicionados em frascos de polipropileno, identificados e mantidos sob refrigeração até a análise da química por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES).

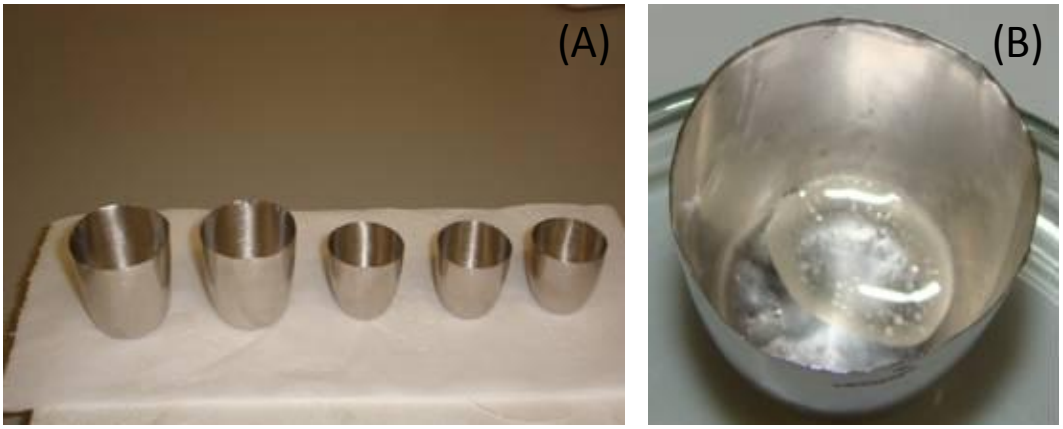

Figura 12. Cadinhos de platina utilizados no processo de fusão alcalina (A), amostra fundida no cadinho de platina após processo de extração total (B)

Para controle de qualidade analítica e do processo de extração foram determinados, em triplicata, os brancos dos reagentes químicos visando à correção do branco analítico e realizadas as analises do material de referência internacional Soil-7 (IAEA – International Atomic Energy Agency). Assim como as amostras, os brancos e o material de referência foram analisados o ICP-OES.

4.5.7 Caracterização química dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê

A caracterização química das amostras dos sedimentos de fundo, nos quatro pontos de amostragem (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora) ao longo da bacia do alto rio Tietê, em perfis de profundidade, obtidas a partir da extração total, foi expressa em termos porcentuais de óxidos totais SiO_2, Al_2O_3, MnO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O. A matéria orgânica dos sedimentos de fundo amostrados ao longo da bacia do alto rio Tietê foi calculada a partir das concentrações de COP (determinada no Espectrômetro de Massas acoplado com cromatografia gasosa ANCA-GSL (PDZ-Europa)), multiplicando-se a mesma pelo fator 1,72. Este fator é normalmente utilizado em virtude de ser admitido que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58% (SANTOS & CAMARGO, 1999).

4.5.8. Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em sedimentos fluviais em função da concentração total

4.5.8.1 Utilização de valores-guia de referência VP, VI, PEL e TEL

As concentrações médias dos metais pesados obtidas após a extração total foram comparadas aos valores-guia de referência VP, VI, PEL e TEL.

Os valores-guia de prevenção (VP), onde a concentração de determinado metal pode apresentar toxicidade provocando alterações prejudiciais à qualidade do solo ou sedimento; e de intervenção (VI), onde a concentração de um determinado metal no solo ou no sedimento possui toxicidade provocando riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um potencial de exposição genérico; foram estabelecidos pela CETESB (2005) para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. A Tabela 3 apresenta os valores-guia de referência de qualidade de metais para solos (VP e VI) utilizados na comparação com as concentrações totais dos metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, para determinação de possíveis níveis de toxicidade.

Tabela 3. Valores-guia de referência para toxicidade de metais (VP e VI) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do alto Tietê.

Valores de Referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
	($\mu g\ g^{-1}$)						
VP solos*	60,0	25,0	75,0	300,0	1,3	30,0	72,0
VI solos*	200,0	35,0	150,0	450,0	3,0	70,0	180,0

*CETESB (2005)

Os valores-guia de qualidade de sedimentos estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente: TEL (*Threshold Effect Level*), nível de efeito limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e, PEL (*Probable Effect Level*), nível de efeito provável à ocorrência de efeitos adversos à biota (CCME, 2001); utilizados na comparação com as concentrações totais médias dos metais pesados extraídos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores-guia de referência de toxicidade de metais (TEL e PEL) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do alto Tietê.

Valores de Referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
	($\mu g\ g^{-1}$)						
TEL*	35,7	10,0	37,3	123,1	0,6	18,0	35,0
PEL*	197,0		90,0	315,0	3,5	35,9	91,3

*Smith et al.,1996; MacDonald et al., 2000; CCME (2001)

4.5.8.2 Determinação do fundo geoquímico natural: Critérios globais e regionais

As concentrações dos principais metais pesados considerados como fundo geoquímico natural global, utilizados no presente trabalho, foram as concentrações médias dos folhelhos (Turekian & Wedepohl, 1961), dos sedimentos fluviais (Martin & Meybeck, 1979) e da crosta terrestre (McLennan, 1995), como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Valores das concentrações dos fundos geoquímicos naturais globais referentes aos folhelhos, sedimentos fluviais e crosta terrestre

Valores de Referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sc
	($\mu g\ g^{-1}$)							
Folhelho[a]	45,0	19,0	90,0	95,0	0,3	68,0	20,0	13,0
Sedimentos Fluviais[b]	40,0	16,0	74,0	65,0	0,1	40,0	17,0	14,0
Crosta[c]	25,0	10,0	35,0	71,0	0,1	20,0	20,0	11,0

[a]Turekian & Wedepohl (1961), [b]Martin & Meybeck (1979) e [c]McLennan (1995)

No entanto, tem-se observado que tais valores de referência, quando adotados para os metais pesados, variam globalmente, não representando de uma forma mais consistente a área de estudo (RODRIGUES & NALINI JUNIOR, 2009; ROBAINA et al., 2002; MARINS et al., 2004; MOZETO et al., 2001; MATSCHULLAT et al., 2000).

Por este motivo, para o presente trabalho foram também determinados os valores de referência regionais (locais) para a bacia do alto rio Tietê, obtidos a partir dos testemunhos médios mais profundos ao longo dos perfis amostrados, preservando dessa forma as características dos materiais litólicos formadores desses sedimentos.

4.5.8.3 Determinação dos fatores de enriquecimento para metais pesados na bacia do alto rio Tietê

A partir da extração total, descrita no item no item 4.5.6, foram determinados os fatores de enriquecimento, dos principais metais pesados, nos sedimentos de fundo amostrados, em perfis de profundidade na bacia do alto rio Tietê, o método utilizado foi desenvolvido por Gresens (1967), usando Sc como agente normalizador. O fator de enriquecimento (EF) de um elemento X é definido pela relação entre sua abundância na amostra e sua abundancia natural, conforme equação 1:

$$EF = (X_1 / Y_1) / (X_2/Y_2) \quad (1)$$

onde, X_1 o teor do elemento na amostra ($\mu g\ g^{-1}$); Y_1 é o teor do Sc na amostra ($\mu g\ g^{-1}$); X_2 é o teor do elemento no fundo geoquímico natural ($\mu g\ g^{-1}$) e Y_2 é o teor de Sc no fundo geoquímico natural em $\mu g\ g^{-1}$.

Os fundos geoquímicos naturais utilizados neste trabalho foram: o fundo geoquímico natural regional do alto rio Tietê, os valores de referência das concentrações médias dos folhelhos, dos sedimentos fluviais e da crosta terrestre de acordo com os protocolos estabelecidos no item 4.5.8.2.

Os fatores de enriquecimento foram classificados em cinco intervalos distintos (natural, moderada, severa, forte e muito forte), que variam de 0 à > 8, e estão relacionados com o grau crescente de contribuição antrópica.

4.5.8.4 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os metais pesados na bacia do alto rio Tietê

Da mesma forma que o fator de enriquecimento, a partir de extrações totais dos metais pesados, em perfil de profundidade, nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê, foram determinados os índices de geo-acumulação (I_{geo}) e as classes de poluição dos metais pesados na região em estudo. O método utilizado foi desenvolvido por Müller (1979), de acordo com a equação 2:

$$I_{geo} = \log_2 [Me]_{sed} / 1.5\ [Me]_{back} \qquad (2)$$

onde, $[Me]_{sed}$ representa a concentração do metal pesado no sedimento e $[Me]_{back}$ a concentração do metal pesado relativo ao fundo geoquímico natural, 1,5 é o fator usado para minimizar variações do background causadas por diferenças litológicas.

Assim como o fator de enriquecimento, os fundos geoquímicos naturais foram: o fundo geoquímico natural regional do alto rio Tietê e também os valores de referência das concentrações médias dos folhelhos, dos sedimentos fluviais e da crosta terrestre de acordo com os protocolos estabelecidos no item 4.5.8.2.

Os valores calculados para o I_{geo} definiram as classes de poluição em sete intervalos, variando entre <0 e >5 (ausente, ausente-moderado, moderado, moderado-forte, forte-muito forte e muito forte).

4.5.9 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em função da biodisponibilidade

4.5.9.1 Extração sequencial e distribuição dos metais pesados entre as principais frações geoquímicas

A extração sequencial seletiva das principais espécies metálicas presentes nos sedimentos de fundo, na bacia do alto Tietê, em perfil de profundidade, foi realizada de acordo com os métodos desenvolvidos por Tessier et al. (1979) e Leleyter & Probst (1999), com algumas modificações nas etapas de extração e respectivas soluções extratoras, centrifugação e secagem.

O método utilizado envolveu quatro etapas de extração da fase biodisponível (S1- solúvel+trocável, S2- carbonatos, S3- óxidos de Fe e Mn e S4- matéria orgânica), de acordo com o seguinte protocolo: foi pesado 1 g de sedimento seco, colocado em frasco de polipropileno de 50 mL, juntamente com um agitador magnético. Para cada fase de extração foram adicionadas as soluções extratoras abaixo descritas para as etapas S1, S2, S3 e S4. No fim de cada etapa as amostras foram centrifugadas à 4000rpm por 30 minutos (Figura 13). A parte liquida foi armazenada em outro frasco de polipropileno de 50 mL. Na amostra residual foram adicionadas 10 mL de água milli-Q, sendo a mistura novamente agitada por 15 minutos e centrifugada á 4000 rpm por 15 minutos. A parte liquida foi adicionada à retirada anteriormente e completado o volume para 50 mL com água milli-Q.

Figura 13. Amostras colocadas na centrifuga para separação da fase liquida

A amostra residual foi seca a vácuo, em temperatura controlada de 40°C (Figura 14), após este procedimento, outra etapa da extração foi iniciada.

Figura 14. Secagem das amostras através de um sistema de vácuo

As soluções extratoras utilizadas nas etapas S1, S2, S3 e S4 foram preparadas como descrita a seguir:

<u>Fração S1 (solúvel+trocável):</u>

- Foram adicionados 10 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0,5 M no frasco contendo a amostra e mantidos sob agitação durante 2 horas à 25 ^oC.

  Preparo da solução: foram pesados 128,21 g de $Mg(NO_3)_2$, dissolvidos em água milli-Q e completado o volume à 1 L com água milli-Q. (pH 5,0).

<u>Fração S2 (ácido solúvel ou carbonatos):</u>

- Foram adicionados 10 mL da solução de NaOAc 1,0 M no frasco contendo a amostra e mantidos sob agitação durante 5 horas à 25 ^oC.

  Preparo da solução: foram pesados 82,03 g de NaOAc, dissolvidos em água milli-Q (cerca de 400 mL em um balão volumétrico de 1 L), adicionados 100 mL de HOAc (ácido acético) e completado o volume à 1 L com água milli-Q. (pH 4,5).

<u>Fração S3 (óxidos de Fe e Mn):</u>

- Foram adicionados 10 mL da solução de $NH_2OH.HCl$ 0,04 M em 25% de HOAc no frasco contendo a amostra e mantidos sob agitação por 5 horas a 85 ^oC.

Preparo da solução: foram pesados 2,78 g de $NH_2OH.HCl$, dissolvidos em água milli-Q (cerca de 400 mL em um balão volumétrico de 1 L), adicionados 250 mL de HOAc (ácido acético) e completado o volume à 1 L com água milli-Q. (pH 2,5 a 3,0).

Fração S4 (matéria orgânica):

- Foram adicionados 3 mL de HNO_3 0,02 M e 8 mL de H_2O_2 35% no frasco contendo a amostra, sob agitação durante 5 horas a 85°C. Após 30 minutos a temperatura ambiente (25°C), foram adicionados 20 mL da solução de NH_4OAc 0,85 M (acetato de amônio) em 5% de HNO_3 e agitados por 30 minutos a 25 ^{o}C.

  Preparo das soluções:

  HNO_3 0,02 M: Foram diluídos 1,5 mL de HNO_3 conc. em 1 L com água milli-Q.

  NH_4OAc 0,85 M: Foram pesados 65,52 g de NH_4OAc e dissolvidos em água milli-Q (cerca de 400 mL em um balão volumétrico de 1 L), adicionados 50 mL de HNO_3 conc. e completado o volume à 1 L com água milli-Q. (pH 2,0).

Para cada etapa de extração foi realizada análise com respeito ao branco dos reagentes químicos utilizados, visando a correção dos brancos analíticos. As concentrações dos metais pesados (Co, Cr, Cu, Zn, Pb) e dos brancos dos reagentes químicos foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

A fase biodisponível, para cada metal estudado, compreendeu a soma das frações S1 a S4, sendo a fase residual obtida pela diferença entre a fase biodisponível e a concentração total obtida.

A distribuição dos metais pesados entre as principais frações da fase biodisponivel (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponivel e residual) foram analisadas a partir das concentrações médias obtidas nos perfis de sedimentos de fundo, para cada estação de amostragem ao longo da bacia do alto rio Tietê.

4.5.9.2 Determinação de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) com extração simultânea de metais pesados (SEM)

O método da determinação de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração simultânea de metais pesados (SEM) está inserido no fato que a matéria orgânica ligada aos sedimentos, em condições anóxicas, é oxidada por bactérias sulfato-redutoras que usam o sulfato como receptores de elétrons, produzindo sulfeto de hidrogênio e outros compostos de sulfetos reduzidos. Em ambientes como da bacia do alto Tietê, os óxidos de ferro são reduzidos em formas iônicas ferrosas, que por sua vez reagem com o sulfeto de hidrogênio, formando uma variedade de minerais de sulfetos de ferro, como por exemplo, a forma amorfa do sulfeto de ferro (FeS) e a pirita (FeS_2). Essa forma amorfa é a mais comum nos sedimentos aquáticos de fundo, principalmente na zona anóxica, podendo controlar as fases de ligações de metais divalentes na fase sortiva sedimento-água.

A dissociação do sulfeto de ferro na fase aquosa facilita a aproximação de metais divalentes que, em concentrações elevadas, reagem e formam sulfetos mais insolúveis que o de ferro e manganês (log K_{sp} = -22,39 e -19,15, respectivamente) que ficam presos ao sedimento, principalmente nos casos do NiS (-27,98), ZnS (-28,39), CdS (-32,85), PbS (-33,42) e CuS (-40,94). Essas ligações controlam as concentrações de metais e a disponibilidade dos mesmos na fase sortiva dos sedimentos aquáticos de fundo (MORTATTI et al., 2008).

As determinações de AVS e extração simultânea dos principais metais pesados (SEM) nos sedimentos de fundo, em perfis de profundidade, ao longo da bacia do alto rio Tietê foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por Di Toro et al. (1992) e Allen et al. (1993) considerando as modificações propostas por Mortatti et al. (2008), que incluiu a determinação de AVS por condutimetria. Após ataque ácido a frio (25 mL de HCl - 1M), o H_2S liberado da amostra é arrastado por N_2 livre de oxigênio e reage com uma solução aquosa de $AgNO_3$, produzindo Ag_2S e HNO_3. Nesse caso, a variação da condutividade elétrica entre as soluções aquosas, inicial e final, é determinada e os teores de AVS calculados a partir de uma curva analítica envolvendo padrões de sulfeto (Na_2S) e a variação da condutividade elétrica.

A solução restante, contendo o material particulado dos sedimentos, foi filtrada, completando o volume para 50 mL com água Milli-Q e conduzida para analise química dos metais pesados extraídos simultaneamente (SEM = Cu+Co+Cr+Zn+Cd+Ni+Pb) por ICP-OES, realizadas no laboratório de Química Analítica do CENA/USP e no laboratório de Hidrogeologia e Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, Rio Claro, sob a coordenação do Prof. Dr. Chang Huang Kiang. O material residual foi seco em estufa a 60°C para determinação da massa seca. As análises foram realizadas em triplicata incluindo o branco dos reagentes químicos.

Dessa forma, após determinar as concentrações de sulfetos volatilizados após ataque ácido a frio (AVS) e a soma de metais extraídos simultaneamente (SEM) foi possível estimar a biodisponibilidade de metais pesados. Os principais critérios de biodisponíbilidade investigados foram: [SEM]/[AVS]>1 (DI TODO et al. 1992), [SEM]-[AVS]>1,7 (HANSEN et al. 1996) e [SEM-AVS]/C_{org}> 130 (USEPA, 2002).

A razão de se estudar os três critérios, se deve ao fato da sua própria evolução científica, ou seja, o primeiro método apresenta uma limitação com respeito às baixas concentrações de AVS, próximas aos limites de determinação, o que torna o valor de SEM elevado. O segundo método corrige essa limitação, mas não é o mais indicado, pois não considera a possível complexação de metais pela matéria orgânica, justificadamente o que o terceiro método propõe.

4.5.10 Origem dos sedimentos de fundo na bacia do alto rio Tietê: Aplicação de parâmetros de referência

Medidas complementares da composição molecular e isotópica da matéria orgânica podem produzir importantes indicadores de fonte e de natureza dos sedimentos de fundo fluviais, tanto de lagos como de grandes rios (HEDGES et al., 1986, MEYES, 1994).

Para o presente trabalho foram determinados os valores de $\delta^{13}C$ e a razão carbono/nitrogênio (C/N) para os principais solos coletados na bacia do alto rio Tietê (cambissolo, argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo), que foram utilizados como parâmetros de referências.

Também foram determinados os valores de $\delta^{13}C$ e a razão carbono/nitrogênio (C/N) nos sedimentos de fundo, coletados nas quatro estações de amostragem, em perfis de profundidade, na bacia do alto rio Tietê, para isso, as amostras foram analisadas utilizando um espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa ANCA-SL (PDZ-Europa).

Foram pesados 20 mg de cada amostra de solos e sedimentos finos (<63μm), acondicionadas em cápsulas de estanho e conduzidas para análise..

Os resultados das concentrações de carbono e nitrogênio foram expressos em mg L^{-1}. As análises isotópicas em δ (‰), em relação ao padrão PeeDee Belemnite (PDB) para a razão $^{13}C/^{12}C$ de acordo com a equação 3:

$$\delta^{13}C = [(^{13}C/^{12}C)_{amostra} - (^{13}C/^{12}C)_{padrão})/(^{13}C/^{12}C)_{padrão}] \times 1000 \quad (3)$$

Foram utilizados também como parâmetros de referencias (end-members), os valores de $\delta^{13}C$ e a razão carbono/nitrogênio (C/N) dos fitoplanctons, plantas C3 e C4, e esgotos, encontrados na literatura (Tabela 6)

Tabela 6. Valores dos parâmetros de referências (end-members) determinados para a bacia do alto rio Tietê e os obtidos na literatura

Parâmetro De Referência	C/N	δC^{13} (‰)
Fitoplancton [a]	5,4	-29,3
Plantas C3 [a]	26,3	-28,0
Plantas C4 [a]	37,1	-13,3
Esgotos [b]	9,8	-23,3
Cambissolos [c]	35,0	-26,8
Argissolo Vermelho-amarelo [c]	38,2	-25,4
Latossolo Vermelho-amarelo [c]	46,9	-25,0

[a] Aucour et al. (1999), Krusche et al. (2000), Amorin et al. (2009)
[b] Evangelista (2003)
[c] Área de Estudo (Bacia do alto rio Tietê)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados referem-se as quatro estações de amostragem: Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora bem como as amostragens de solo na bacia do alto rio Tietê.

5.1 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica realizada nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê, em cada estação de amostragem, conforme descrito no item 4.5.4, pode ser observada na Figura 15, a qual envolveu a separação das areias e da fração silte-argila.

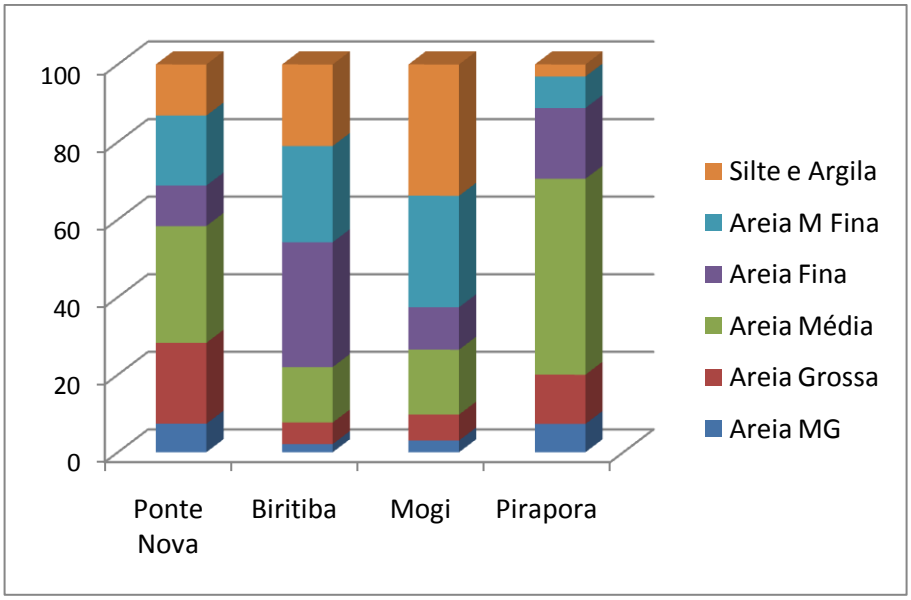

Figura 15. Análise granulométrica dos sedimentos fundo das quatro estações de amostragem da bacia do alto Tietê

As estações de amostragens do alto rio Tietê apresentaram teores elevados das frações de areias em comparação com a fração silte-argila. Verificou-se que na estação de amostragem de Ponte Nova houve predomínio das frações areia média e areia grossa, com 30,1 e 20,9%, respectivamente.

Para a estação de amostragem de Biritiba, o predomínio foi de areia fina (32,2%) e areia média fina (24,8%). Já em Mogi das Cruzes houve um equilíbrio, entre as frações areia fina e silte-argila, com valores de 28,8 e 33,9%

respectivamente, sendo esta a estação que apresentou maior participação da fração silte/argila. A estação de Pirapora apresentou um predomínio da fração areia média, com 50,5%, diferentemente do verificado por Bevilacqua et al., (2009), onde ocorreu um predomínio de silte-argila.

5.2. Composição mineralógica dos sedimentos e solos

As principais fases mineralógicas das amostras coletadas de sedimentos de fundo, nas quatro estações de amostragem, na bacia de drenagem do alto rio Tietê, foram determinadas por difração de raio-X, conforme proposto no item 4.5.5, sendo observada a ocorrência de quartzo, caulinita, gibsita, feldspato-k e calcita, principalmente. Cabe destacar que próximo às regiões de nascente da bacia do alto rio Tietê, estação de amostragem de Ponte Nova, ocorreu a presença de dolomita e ilita.

As amostras argissolo vermelho-amarelo (AVA) coletados na bacia do alto rio Tietê apresentaram fases mineralógicas relativas ao quartzo e caulinita e goetita; já para as de latossolo vermelho-amarelo (LVA) as fases foram quartzo, caulinita e calcita, enquanto para as de cambissolos (CX) foram observadas as fases quartzo, caulinita, gibsita, goetita e calcita.

5.3 Concentrações totais de metais e principais espécies químicas, em perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê

Utilizando o protocolo analítico proposto no item 4.5.6 para extração total (fusão alcalina) dos metais pesados e outras espécies químicas de interesse foi possível avaliar as concentrações totais de metais pesados, em perfil de profundidade, para as estações de amostragens de Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora, na bacia do alto rio Tietê.

Para controle da qualidade analítica e do processo de extração foi utilizado o material de referência internacional Soil-7 (IAEA), sendo obtidos os seguintes porcentuais médios de recuperação para extração e análise em triplicata: Cr (92,3%), Cu (94,1%), Co (95,3%), Ni (97,4%), Zn (103%) e Pb (107,1%), sendo também corrigidos os brancos analíticos.

As concentrações totais dos metais pesados e principais espécies químicas determinadas em perfil de profundidade, nos sedimentos de fundo na estação de amostragem de Ponte Nova, podem ser observadas na Tabela 7, incluindo os valores médios e seus respectivos desvios padrões.

Verificou-se que os elementos Cu, Co, Ni e Cd apresentaram concentrações de 5,62±5,83; 21,80±2,24; 19,40±2,04 e 0,95±0,77 µg g^{-1}, respectivamente.

Os metais Pb, Cr e Zn apresentaram concentrações médias de 90,22±13,85; 83,74±7,67 e 42,84±7,38 µg g^{-1}, respectivamente, enquanto que o Sc, utilizado nas normalizações químicas, apresentou uma distribuição homogênea ao longo do perfil amostrado, com uma média de 2,96±0,31 µg g^{-1}.

Tais resultados, verificados para a estação de amostragem de Ponte Nova, podem ser comparados com os observados por Silva et al. (2002), para a represa Billings próxima à região estudada, com concentrações similares para Cd e Pb, enquanto que para os demais metais pesados, as concentrações observadas para a represa Billings se mostraram mais elevadas, devido ao fato dessa região ser mais antropizada.

As concentrações observadas para as espécies químicas Ca, Mg, Na e K se mostraram dentro do padrão esperado, com valores de 2888,48±262,19, 1083,03±99,10, 1552,58±132,69 e 10484,73±1348,73 µg g^{-1}, respectivamente, se mostrando similar a represa Billings, próximo a região de estudo (Silva et al., 2002).

Pode ser verificado que os elementos químicos de origem geogênica,Si, Al, Fe, Mn e Sr, apresentaram concentrações médias de 241138,50±10317,39, 156441,85±10202,31, 25694,37±2865,07, 113,90±30,08 e 59,64±9,60 µg g^{-1}, respectivamente.

Tabela 7. Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Ponte Nova, próxima as nascentes do rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios-padrão

Ponte Nova	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	K
prof (cm)									$\mu g\, g^{-1}$								
0-1	247123,55	147187,17	23708,20	212,93	11,57	22,08	77,81	63,09	0,63	18,93	115,67	72,56	2,63	3450,58	1070,45	1529,97	13433,23
1-2	236379,14	150240,64	22509,63	168,45	28,88	21,39	79,14	58,82	0,60	19,25	85,56	73,80	2,67	3129,95	1120,86	1518,72	13181,82
2-3	252524,53	161622,07	23351,73	153,29	19,51	22,85	82,50	47,38	1,35	18,39	105,91	76,92	2,79	3178,93	1173,91	1555,18	12179,49
3-4	248406,12	158771,46	23762,34	142,17	8,58	22,00	79,40	46,14	1,22	17,70	96,57	68,67	2,68	3279,51	1199,57	1598,71	11829,40
4-5	246597,79	152970,56	22236,07	144,58	7,36	19,45	72,56	45,22	2,35	17,88	105,15	67,30	2,63	3056,26	1170,35	1540,48	11750,79
5-6	251735,00	113544,74	17843,17	100,79	4,42	16,72	58,01	42,77	0,91	14,26	88,50	53,10	1,97	2538,35	848,57	1268,44	8480,83
6-7	245536,88	155927,29	23705,48	134,35	6,32	25,82	77,98	42,68	3,38	18,97	105,37	62,17	3,16	2836,14	1067,44	1443,62	10827,19
7-8	235883,35	146428,57	22966,60	125,90	4,11	21,58	76,05	42,65	1,44	20,04	87,36	65,78	2,57	2725,08	1030,83	1849,95	9840,70
8-9	247556,83	158989,07	26498,91	139,34	8,20	25,68	91,80	46,99	0,86	20,22	103,83	69,95	3,28	2957,92	1074,32	1459,02	10792,35
9-10	257078,53	168898,31	27284,18	132,77	6,21	24,86	77,97	53,67	1,58	17,51	67,80	66,67	2,82	3024,29	1167,23	1593,22	11101,69
10-11	236941,84	157390,61	25716,65	125,40	5,34	23,48	94,98	44,29	0,53	21,88	90,72	73,64	3,20	2936,50	1091,78	1531,48	9951,97
11-12	239029,47	160209,00	26362,81	115,22	2,68	25,72	95,39	46,62	2,78	26,26	101,82	63,24	3,22	2938,37	1160,77	1597,00	12620,58
12-13	241303,59	160480,46	26342,66	113,52	3,70	23,23	93,98	44,35	0,20	18,48	89,76	67,58	3,17	2673,18	1143,61	1399,16	11430,83
13-14	242563,72	165955,81	18958,38	110,48	3,60	23,64	91,47	41,62	0,23	20,55	87,36	55,50	3,08	2678,83	1149,02	1474,82	11793,42
14-15	228689,11	150025,69	26872,05	105,34	2,06	21,07	86,33	43,68	0,67	19,01	77,08	55,50	3,08	2555,50	1113,05	1510,79	10971,22
15-16	234079,94	155146,29	26642,11	96,66	1,04	19,33	82,55	39,18	0,24	19,85	73,15	56,43	3,13	2707,94	1115,99	1483,80	10579,94
16-17	241514,50	153475,00	26346,50	92,50	4,00	21,50	84,00	43,00	0,43	19,00	95,00	59,00	3,00	2466,50	1113,00	1425,00	10225,00
17-18	237302,59	159995,01	28162,01	92,22	2,49	21,93	83,75	40,88	0,58	18,44	104,69	58,82	2,99	2688,43	1174,48	1625,12	9945,16
18-19	234622,61	161863,06	27650,21	92,89	3,72	20,70	89,17	42,99	1,61	21,23	106,16	57,32	3,18	2835,99	1154,99	1634,82	9899,15
19-20	229580,73	159409,69	29007,57	93,34	2,02	23,21	89,81	40,87	0,61	18,67	80,73	59,54	3,03	3170,03	1183,65	1922,30	9661,96
20-21	223310,78	154603,26	27361,65	94,10	4,07	20,35	85,45	42,73	0,62	22,89	71,21	54,93	3,05	2570,19	1122,08	1515,77	9588,00
21-22	235707,08	159183,14	28300,21	96,25	4,16	22,37	87,41	45,27	0,57	19,25	72,84	61,39	3,64	2785,12	1184,18	1638,92	10119,67
22-23	233348,92	160725,81	28598,39	94,09	4,30	24,19	90,32	41,40	1,23	20,43	107,53	52,69	3,23	2828,49	1040,86	1618,28	9811,83
23-24	230004,34	156195,76	26033,27	89,20	4,82	19,29	81,00	30,86	0,82	18,32	77,15	43,39	2,89	3002,41	919,00	1581,49	9088,72
24-25	229414,55	161215,67	26598,68	89,01	3,56	19,84	85,45	35,10	0,49	18,31	101,73	44,25	3,05	2975,08	847,41	1454,73	8977,62
25-26	235986,47	158792,59	27301,10	87,68	1,00	19,54	84,17	30,06	0,50	20,54	75,15	48,60	3,01	2530,56	944,89	1357,72	8792,59
26-27	261773,52	169708,59	29290,90	89,47	0,51	20,96	85,89	32,72	0,44	18,40	66,46	48,57	3,07	3140,59	1046,01	1676,89	8972,39
27-28	241167,34	149620,83	26336,20	83,42	2,53	19,21	79,88	32,86	0,39	18,71	91,00	49,54	3,03	2744,69	943,38	1536,91	9024,27
28-29	267853,57	168237,49	29389,24	87,86	2,13	20,23	84,13	34,61	0,37	19,17	85,20	42,60	2,66	3360,49	1036,21	1682,64	9185,30
Média	241138,50	156441,85	25694,37	113,90	5,62	21,80	83,74	42,84	0,95	19,40	90,22	59,64	2,96	2888,48	1083,03	1552,58	10484,73
SD	10317,39	10202,31	2865,07	30,08	5,83	2,24	7,67	7,38	0,77	2,04	13,85	9,60	0,31	262,19	99,10	132,69	1348,73

A figura 16 ilustra a distribuição das concentrações dos principais metais pesados ao longo dos perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo para a estação de amostragem de Ponte Nova, na bacia de drenagem do alto rio Tietê.

Ao longo do perfil amostrado, os metais pesados Co, Ni, Cr e Zn e Cd apresentaram distribuição homogênea, enquanto que o Cu se mostrou mais concentrado nos sedimentos superficiais, apresentando um valor máximo de 28,88 µg g^{-1} aos 2 cm de profundidade, após os primeiros 5 cm do sedimento a distribuição se tornou homogênea.

O Pb apresentou variabilidade superior a 15%, ao longo do perfil de sedimento amostrado, demonstrando que este metal foi mais susceptível aos possíveis processos de remobilização do fundo do reservatório, mesmo sendo este processo pouco provável.

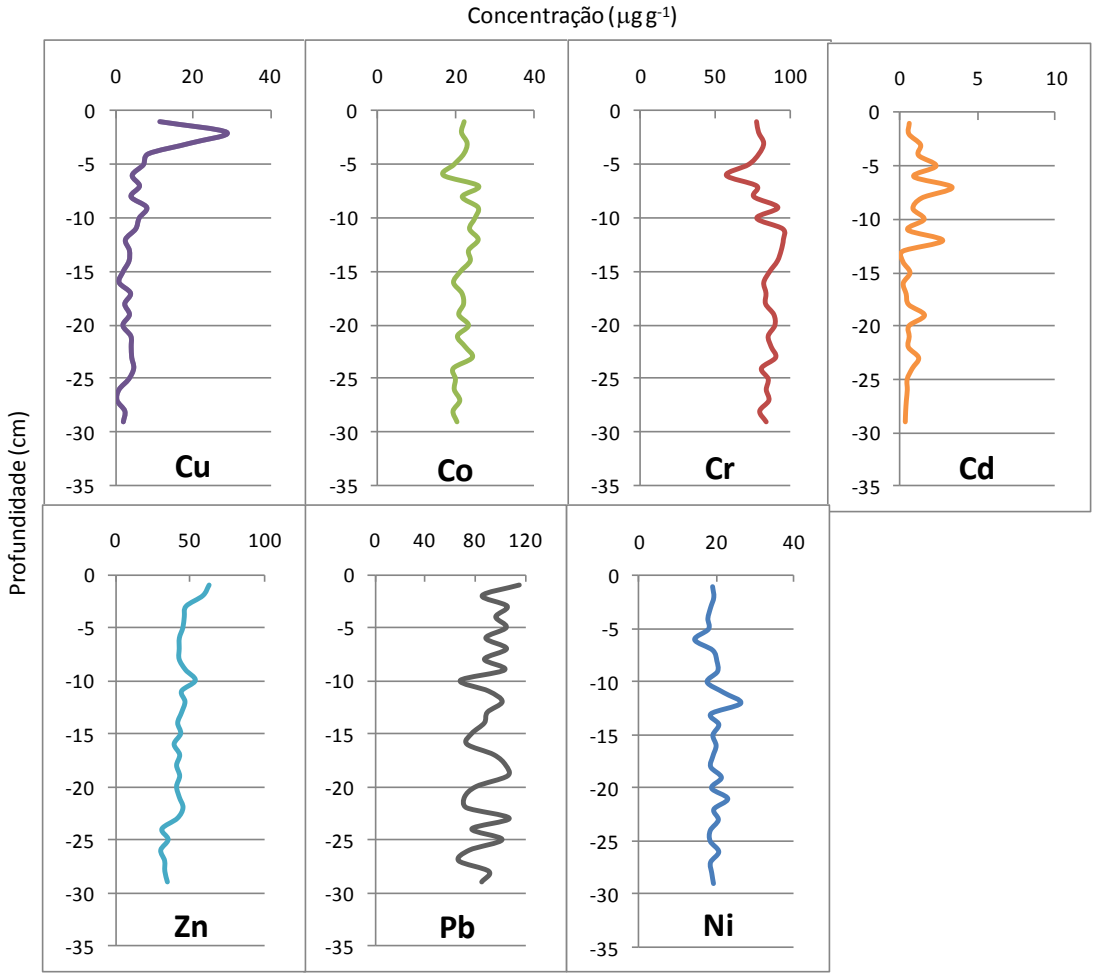

Figura 16. Concentrações totais dos principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Cd, Zn, Pb e Ni), extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem de Ponte Nova, próxima as nascentes do rio Tietê

A Tabela 8 apresenta as concentrações totais dos metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem de Biritiba, na bacia de drenagem do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e respectivos desvios-padrão.

Tabela 8. Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Biritiba, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

Biritiba	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	K
prof (cm)									$\mu g\ g^{-1}$								
0-1	396067,79	38229,25	1693,92	43,14	3,29	0,82	18,90	18,90	1,23	11,09	30,40	29,99	2,05	712,00	302,38	1503,70	23931,80
1-2	388950,88	44225,66	2403,98	64,16	3,10	0,00	20,35	19,03	0,84	8,41	34,07	37,61	1,77	886,28	396,46	1955,75	26792,04
2-3	371491,64	51474,47	5850,79	169,45	5,72	3,52	38,73	27,73	5,10	21,13	48,42	47,54	2,20	1053,26	667,25	2213,91	27926,94
3-4	313924,57	45596,21	7223,58	499,10	7,23	6,32	39,75	35,23	2,96	14,00	54,20	44,26	0,45	3537,94	811,20	1747,97	29110,21
4-5	297854,42	120859,05	11056,07	511,83	16,98	16,98	86,42	92,59	5,80	28,29	87,45	60,70	2,57	2012,86	1649,18	1430,04	22453,70
5-6	281832,06	111459,33	17365,07	370,81	10,53	13,40	51,67	66,99	5,42	13,88	66,99	70,81	1,91	1680,86	1572,25	2727,27	33373,21
6-7	206959,56	162678,40	25734,06	425,78	15,70	12,37	70,41	66,60	5,00	20,93	90,39	43,77	3,81	1381,07	1144,62	1089,44	14105,61
7-8	249468,82	152598,47	26363,79	440,37	13,13	16,96	75,49	76,59	15,32	18,05	82,06	64,55	2,74	1692,01	1628,01	1859,96	25574,40
8-9	283312,77	109143,01	15880,46	379,37	10,92	10,92	58,95	60,04	5,93	20,74	70,96	97,16	1,64	1650,11	1657,21	3700,87	48171,40
9-10	225193,96	115122,82	14888,95	463,15	13,31	16,89	60,39	76,77	5,18	22,01	92,12	85,98	3,07	1649,44	1722,62	2758,44	40506,65
10-11	231832,83	126742,42	15451,01	452,02	12,12	10,10	54,55	70,71	3,95	21,21	85,86	84,85	2,02	1905,56	2073,74	3191,92	41186,87
11-12	223951,60	124441,49	16379,26	523,94	13,30	16,49	62,77	90,43	3,20	22,87	95,74	84,04	2,66	1496,28	1997,87	2781,91	40452,13
12-13	219939,85	80785,12	7985,77	231,86	5,51	5,05	28,93	39,03	4,17	13,77	68,87	72,54	0,46	1456,84	1462,81	3930,21	43824,61
13-14	229514,50	134975,00	14346,50	382,50	15,50	9,50	49,00	60,00	0,34	20,00	65,00	74,00	1,50	1826,50	1898,00	3210,00	40775,00
14-15	197781,56	130698,32	18152,51	539,11	24,02	20,11	77,09	100,56	6,82	27,93	117,32	77,09	3,35	1359,22	1791,06	2039,11	29636,87
15-16	208073,40	142908,39	18097,68	510,49	18,21	11,59	147,90	82,78	5,92	27,59	93,82	59,60	2,76	1370,31	1703,09	1672,19	27179,91
16-17	203779,03	146747,31	20372,58	459,68	16,13	10,22	58,06	75,27	9,70	16,67	69,89	50,00	2,69	1851,08	2046,24	2612,90	30403,23
17-18	217936,39	163136,06	24000,55	528,21	18,81	15,49	76,33	77,43	5,97	17,70	71,90	59,73	3,32	1683,08	1795,35	1438,05	20768,81
18-19	201789,91	147422,39	21781,04	507,21	22,17	17,18	82,04	77,61	10,21	26,61	99,78	65,41	4,43	1326,50	1516,63	1396,90	21258,31
19-20	223560,06	74332,70	7861,30	274,07	11,44	8,58	41,94	57,20	2,06	18,11	66,73	75,31	1,43	940,42	1285,03	3398,47	38489,04
20-21	258633,51	36626,88	2587,53	86,21	7,07	1,77	13,26	30,95	1,17	9,28	48,63	47,75	1,77	536,25	418,21	2572,94	31277,63
21-22	386283,10	47908,20	2852,56	62,96	4,47	3,66	11,78	13,81	3,06	5,28	15,84	39,81	1,22	736,39	538,59	2770,11	31742,49
22-23	404915,05	37595,10	2934,49	73,96	3,80	1,27	12,26	17,75	1,24	6,34	27,05	40,15	1,69	719,78	497,04	2578,19	27409,13
23-24	406495,84	24459,68	1493,35	60,27	4,57	0,00	6,23	12,88	0,46	4,57	25,35	27,43	0,83	466,75	247,71	1853,70	21716,54
24-25	409327,70	23928,28	1312,04	55,65	3,71	0,00	4,95	28,03	0,12	3,30	14,43	24,32	2,47	467,02	266,28	1801,32	21372,63
25-26	393461,44	28793,53	1410,86	51,82	2,90	1,24	8,29	17,00	0,09	5,80	20,73	23,22	2,07	403,40	242,95	1451,08	19838,31
26-27	404569,65	35533,10	2529,23	70,94	2,58	0,86	20,21	15,05	0,20	6,45	24,94	33,10	1,72	560,19	376,61	1788,48	25042,99
27-28	373484,95	30362,18	5264,82	110,54	4,23	1,41	16,46	28,69	0,66	9,41	29,63	37,16	2,35	989,18	586,08	2003,76	26458,14
28-29	388505,35	30976,81	4457,18	73,60	5,35	0,89	11,15	16,95	0,35	4,91	30,78	36,57	2,23	634,70	604,82	2426,40	28523,64
29-30	366442,12	30654,50	4271,15	69,01	6,68	1,78	13,36	26,71	1,08	7,12	44,52	37,40	2,67	562,33	683,88	2266,25	30120,21
Média	298844,48	85013,81	10733,40	283,04	10,08	7,85	43,92	49,31	3,78	15,12	59,13	54,40	2,20	1251,59	1119,44	2272,37	29647,41
SD	81534,45	50381,65	8213,46	196,53	6,25	6,66	32,77	28,54	3,57	7,90	29,14	20,73	0,91	667,74	652,58	732,49	8115,89

Pode ser verificado que as concentrações médias de Cd, Ni, Co e Cu nos sedimentos de fundo, nos perfis de profundidade amostrados, para a estação de Biritiba, na bacia do alto rio Tietê, foram de 3,78±3,57, 15,12±7,90, 7,85±6,66 e 10,08±6,25 µg g^{-1}, respectivamente. As concentrações médias observadas para o Pb (59,13±29,14 µg g^{-1}), Zn (49,31±28,54 µg g^{-1}) e Cr (43,92±32,77 µg g^{-1}) mostraram-se superiores as determinadas na estação de amostragem de Ponte Nova.

O Sc, utilizado nas normalizações químicas, apresentou uma distribuição homogênea ao longo do perfil amostrado, com uma média de 2,20±0,91 µg g^{-1}, valor similar ao determinado na primeira estação de amostragem (Ponte Nova).

O Mg apresentou concentração média de 1251,59±667,74 µg g^{-1}, similar a estação de amostragem de Ponte Nova. Foram verificadas concentrações médias de 2272,37±732,49 µg g^{-1} para Na, 29647,41±29,14 µg g^{-1} para K e 1 251,59±667,74 µg g^{-1} para o Ca.

Foi possível observar para elementos químicos Si, Al, Fe, Mn e Sr concentrações médias de 298844,48±85013,81, 85013,81±50381,65, 10733,40±8213,46, 283,04±196,53 e 2,20±0,91 µg g^{-1}, respectivamente.

A figura 17 ilustra a distribuição das concentrações dos principais metais pesados ao longo dos perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo para a estação de amostragem de Biritiba, na bacia de drenagem do alto rio Tietê

De uma maneira geral, os metais pesados analisados apresentaram padrões de distribuição similares com elevada variabilidade até 20 cm de profundidade. Tal efeito tem como justificativa o manejo do solo dessa área, ligado à cultura de hortaliças, sendo bastante suscetível aos processos erosivos e também uma possível remobilização dos sedimentos entre as camadas superficiais. Outro fator importante a ser destacado é que abaixo dos 20 cm de profundidade, as distribuições dos principais metais pesados se mostraram mais homogêneas, indicando dessa forma o padrão do fundo geoquímico natural na estação de amostragem.

.

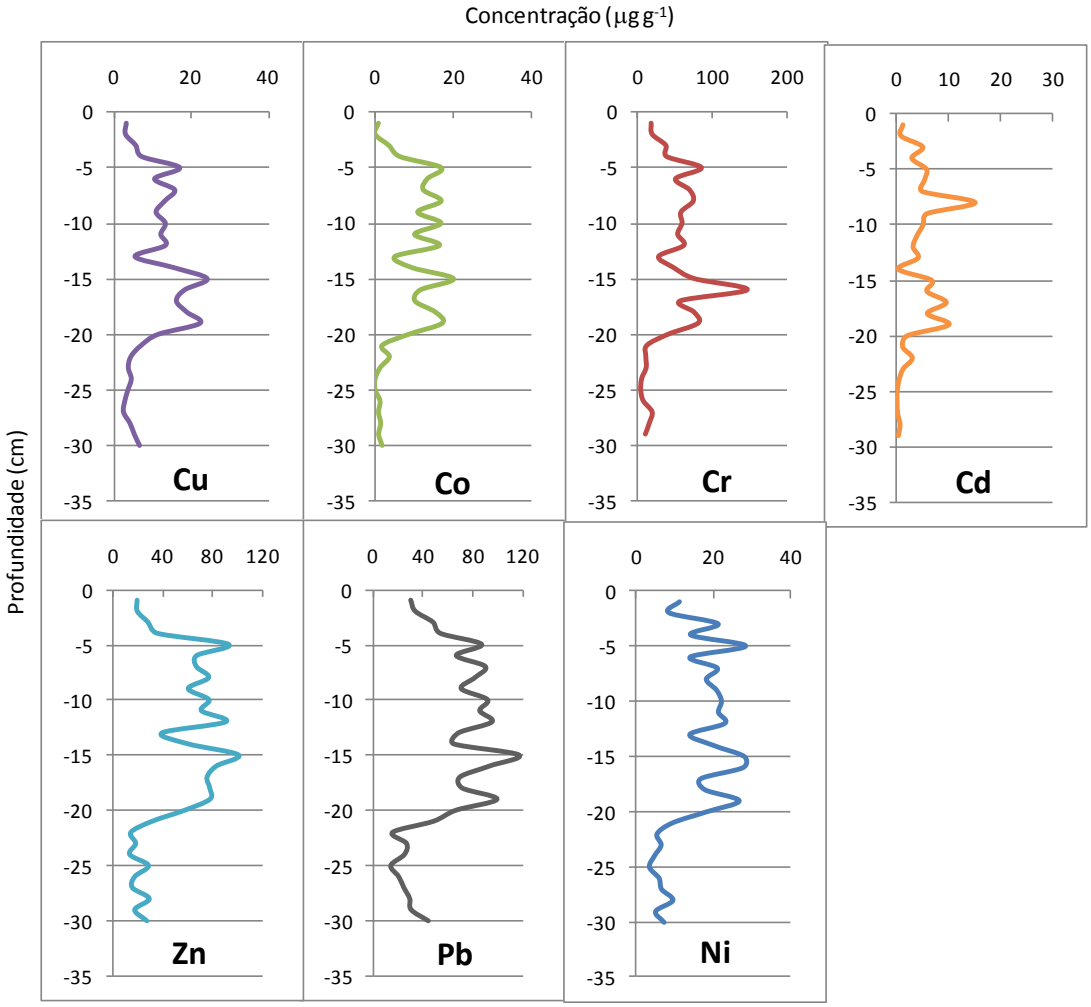

Figura 17. Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Biritiba, próxima as nascentes do rio Tietê

A Tabela 9 apresenta as concentrações totais dos metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes, na bacia de drenagem do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios-padrão.

Tabela 9. Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e respectivos desvios-padrão

Mogi das Cruzes	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	K
prof (cm)									$\mu g\ g^{-1}$								
0-1	219551,36	143982,88	28546,32	365,06	38,27	23,16	165,16	211,48	10,14	26,69	105,74	145,02	6,55	3939,07	2782,48	2321,25	15785,50
1-2	227824,95	157273,18	27708,58	322,98	30,57	22,68	122,29	221,89	7,12	19,72	113,41	137,08	6,41	3482,74	2710,06	1410,26	13634,12
2-3	221622,61	163291,46	28890,95	354,27	38,69	26,13	169,85	241,21	2,23	29,65	125,63	134,67	6,53	3413,57	2505,53	1452,26	13894,47
3-4	249765,67	159676,62	27608,46	350,75	27,36	19,40	227,86	159,20	3,88	28,36	109,45	138,31	5,97	3384,58	2550,25	1681,59	15049,75
4-5	229985,39	143237,51	25632,89	393,50	32,99	17,91	573,99	174,36	2,17	43,36	98,96	149,86	5,18	4040,06	2505,18	2365,69	22973,61
5-6	317020,93	79674,98	13487,53	238,20	13,80	10,24	74,80	89,05	3,23	20,04	53,43	92,61	3,12	2481,30	1832,59	2248,44	20636,69
6-7	311094,01	83537,69	16345,59	211,17	14,08	9,99	153,50	104,45	2,90	14,53	59,04	89,92	3,18	2508,17	1910,08	1911,90	19550,41
7-8	354607,05	57069,58	12128,90	144,96	7,14	6,69	79,39	62,44	1,92	13,38	49,06	74,93	2,23	1812,22	1487,96	1886,71	16614,63
8-9	329053,73	70581,71	14073,27	233,13	8,88	16,43	65,72	93,25	1,78	13,32	66,61	79,04	4,00	1910,75	1530,20	1656,31	17384,55
9-10	322215,52	83239,38	13656,98	188,64	13,44	9,11	68,52	65,05	2,55	9,54	52,04	90,20	3,04	1783,61	1437,99	1608,85	19405,90
10-11	312805,32	103618,11	18297,39	268,44	35,01	8,87	143,79	74,70	2,53	15,87	46,69	78,43	3,27	2919,23	1277,31	1699,35	20004,67
11-12	220839,54	166473,84	31887,83	374,75	72,94	20,12	190,14	145,88	3,07	43,26	95,57	79,48	7,04	2898,89	1818,91	1564,39	16976,86
12-13	221684,39	161505,96	29171,47	335,49	116,80	16,40	177,93	298,21	4,66	36,78	139,17	68,59	6,46	3197,32	1737,57	2057,65	16128,23
13-14	232747,25	152127,13	32128,63	628,13	157,66	23,02	234,23	165,17	6,05	47,55	130,13	69,07	5,51	2694,19	1899,90	1541,54	18793,79
14-15	225123,92	163392,86	32680,19	1604,44	110,93	26,52	231,60	167,75	7,01	40,04	97,40	69,26	4,87	3026,52	2286,80	1590,91	21401,52
15-16	222416,40	151098,61	29953,38	1974,81	50,91	23,04	229,37	139,34	8,52	32,69	96,46	73,95	4,82	3029,47	2237,94	1543,41	21034,30
16-17	222357,14	164849,62	32112,24	1646,08	56,39	25,24	224,49	161,12	8,02	30,08	123,52	74,11	5,37	3175,62	2296,46	1493,02	19468,31
17-18	221085,70	168640,83	31109,72	1623,91	57,31	21,83	233,62	163,76	8,51	28,38	125,55	75,33	5,46	3036,57	2257,64	1413,76	19459,61
18-19	227884,70	150792,35	26225,68	1073,77	57,38	19,13	250,27	284,15	7,51	25,14	109,29	69,95	4,37	2930,60	2396,72	2366,12	21557,38
Média	257351,87	132845,49	24823,47	649,08	49,50	18,21	190,34	159,08	4,94	27,28	94,59	94,20	4,91	2929,71	2076,92	1779,65	18408,12
SD	48069,69	38647,84	7439,93	602,86	40,53	6,38	111,99	69,48	2,75	11,38	30,62	29,70	1,44	632,34	455,64	335,10	2704,36

As concentrações médias de Cd e Ni nos sedimentos de fundo, no perfil de profundidade amostrado na estação de Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê, foram de 4,94±2,75 e 27,28±11,38 µg g^{-1}, respectivamente, sendo similares as concentrações determinadas na estação de amostragem de Biritiba.

Os metais pesados Cu e Co apresentaram concentrações médias de 49,50±40,53 e 18,21±6,38 µg g^{-1}. O elemento normalizador Sc, apresentou concentração média de 4,41±1,94 µg g^{-1}.

Os metais pesados Zn, Cr e Pb apresentaram concentrações médias de 159,08±69,48, 190,34±111,99 µg g^{-1} e 94,59±30,62 µg g^{-1}, respectivamente, sendo bastante elevadas em comparação com a estação de amostragem de Biritiba, demonstrando uma possível contribuição antrópica para esses metais.

Concentrações médias elevadas de Ca e Mg, também foram observadas, sendo de 2929,71±632,34 e 2076,92±455,64 µg g^{-1}, respectivamente. Já para os elementos químicos Na e K as concentrações médias de 1779,65±335,10 e 18408,
12±2704,36 µg g^{-1}, respectivamente, se mostraram inferiores em relação à estação de amostragem anterior.

Os elementos de origem geogênica Si, Al, Fe, Mn e Sr apresentaram concentrações médias 257351,87±48069,69, 132845,49±38647,84, 24823,47±7439,93, 649,08±602,86 e 94,20±29,70 µg g^{-1}

A figura 18 ilustra a distribuição das concentrações dos principais metais pesados ao longo dos perfis de profundidade, nos sedimentos de fundo para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes, na bacia de drenagem do alto rio Tietê.

Os padrões de distribuição para Co e Cd se mostraram homogêneos. O mesmo não ocorre para o Cu, que apresentou elevadas concentrações entre 11 e 15 cm, com um máximo de 157,66 µg g^{-1} a 14 cm de profundidade e o Cr com 573,99 µg g^{-1} a 5 cm de profundidade.

Fato interessante foi que Zn, Pb e Ni apresentaram padrões de distribuição bastante similares, com concentrações mais elevadas nos sedimentos mais superficiais e a partir dos 12 cm de profundidade.

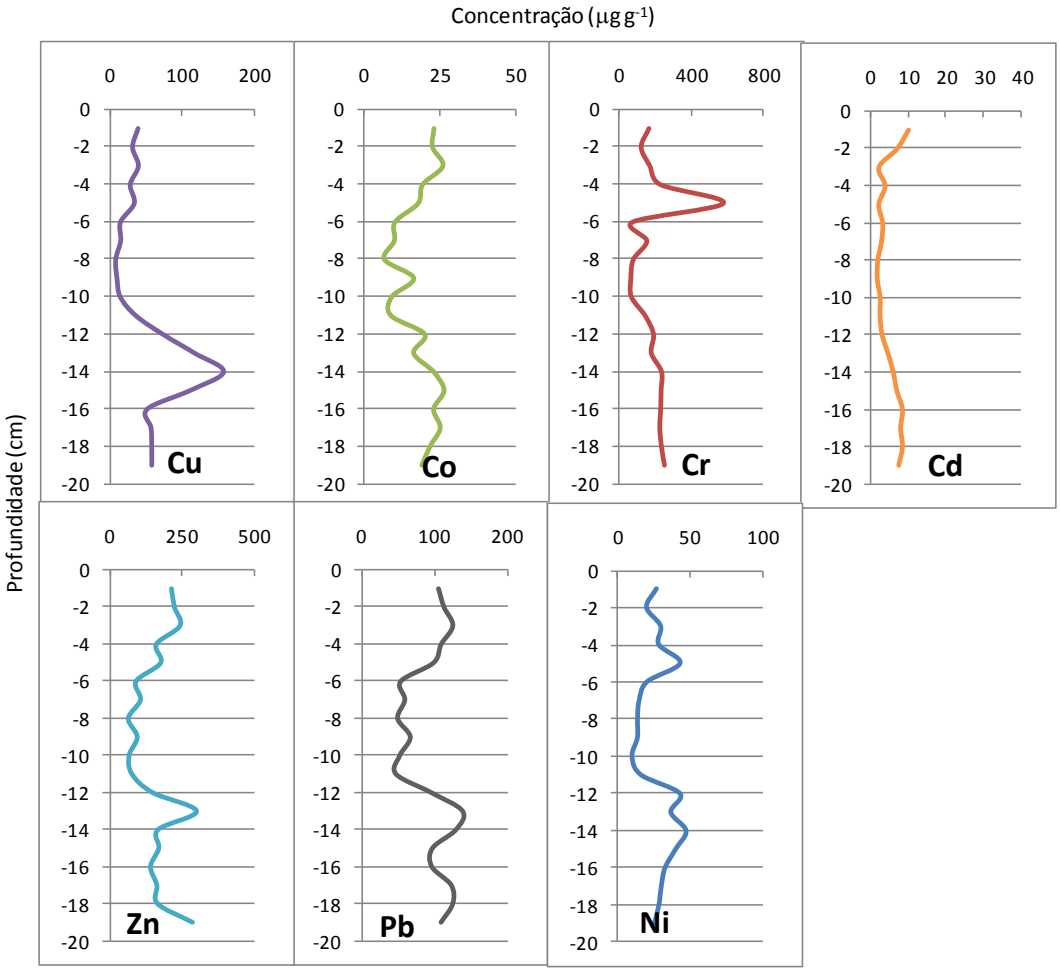

Figura 18. Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê

A Tabela 10 apresenta as concentrações totais dos metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem de Pirapora, na bacia de drenagem do alto Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios-padrão.

Tabela 10. Concentrações totais de metais pesados e demais espécies químicas nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de Pirapora, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores e respectivos desvios-padrão

Pirapora	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	K
prof (cm)									$\mu g\ g^{-1}$								
0-1	299464,67	105361,46	48027,74	576,36	159,24	34,03	112,54	410,89	6,45	69,93	61,56	160,71	9,32	8237,83	6783,99	2734,37	29436,35
1-2	296835,58	107868,67	47682,08	535,96	149,83	27,16	111,64	379,27	5,16	55,99	62,11	166,24	9,14	7685,79	6530,39	2785,89	35292,59
2-3	289316,47	105425,72	44261,74	522,23	209,89	19,57	127,74	480,70	5,18	82,05	62,28	155,66	8,71	8915,70	6516,23	2930,77	27594,75
3-4	292834,40	122442,41	47017,30	533,29	255,12	25,85	147,77	263,44	5,18	76,96	81,90	163,48	9,09	10523,58	6792,86	2641,60	29592,90
4-5	276464,53	119744,89	49021,90	542,66	236,19	27,55	134,04	572,08	6,00	75,11	68,84	159,70	8,01	9975,23	6948,82	2292,42	28134,86
5-6	272113,54	103119,48	39659,59	453,35	206,92	19,18	117,02	502,85	4,11	69,27	64,15	139,78	8,10	8697,07	6953,22	2604,31	24600,83
6-7	244653,80	101483,60	35136,62	424,38	224,34	12,34	129,01	593,55	1,96	62,43	65,26	127,73	8,35	8497,05	7083,99	2958,76	20991,37
7-8	239279,99	97909,82	35217,45	431,73	176,88	13,73	107,89	448,44	3,90	50,29	61,16	123,52	9,00	7920,77	7129,03	2855,35	20940,61
8-9	240660,29	94954,50	35949,22	450,33	178,55	17,06	111,30	439,35	5,41	55,89	38,76	125,56	9,13	7999,73	6962,42	2671,00	20783,56
9-10	252438,12	102164,59	36178,77	447,83	225,44	15,26	135,65	571,50	3,72	71,55	60,41	130,86	7,99	9294,00	6947,02	2720,36	20860,77
10-11	261085,72	120767,50	41866,87	461,00	248,89	11,30	143,20	632,72	5,37	71,33	59,83	135,76	8,17	9340,67	6835,00	2736,53	22757,49
11-12	270615,71	122799,46	47528,65	522,89	192,20	23,31	141,92	562,67	5,78	60,91	64,18	149,58	9,12	7633,25	6648,73	2810,94	27321,48
12-13	290107,59	100497,91	42551,49	507,27	138,50	21,99	95,91	322,65	5,01	46,55	68,14	153,33	9,80	7664,37	6136,34	2735,72	27745,81
13-14	256963,11	113574,83	43622,78	522,61	178,95	19,17	122,90	428,61	5,35	56,29	76,01	133,95	8,69	8283,05	5282,40	2112,33	23688,61
14-15	247453,47	131464,27	49381,35	377,63	106,11	16,36	108,29	326,90	4,42	36,87	64,25	105,09	8,64	3270,20	4207,91	1384,44	23934,61
15-16	213167,03	121704,47	45633,93	332,33	83,24	20,41	92,61	288,16	5,06	38,08	45,78	88,10	9,87	2033,94	3763,43	1054,49	21100,41
16-17	235634,39	134850,51	50657,43	355,45	90,02	22,03	103,30	316,47	3,96	41,96	59,91	94,96	9,30	1994,97	3680,12	830,79	22646,98
17-18	249731,09	135811,34	49979,32	348,80	89,32	18,78	105,74	297,03	6,22	35,80	64,84	95,65	7,52	1975,58	3597,15	872,63	24054,12
18-19	216219,45	114979,11	42981,38	303,20	74,55	16,54	85,83	253,36	3,72	33,44	54,96	81,94	9,15	1715,86	2969,29	771,45	20371,45
19-20	268331,90	144673,53	53610,37	379,87	101,31	19,34	111,65	354,81	3,83	39,92	71,11	106,35	8,29	2358,74	3903,84	1050,65	25479,16
20-21	257081,56	148828,82	54214,95	420,14	134,01	20,67	120,34	449,71	5,18	43,60	59,95	111,98	8,37	2606,57	4270,90	1183,72	24999,38
21-22	245507,45	135079,67	49600,22	383,58	113,03	15,69	104,61	433,43	2,61	45,16	62,80	108,83	8,00	2623,41	4090,42	1333,80	23127,32
22-23	266657,86	136592,34	51615,96	405,58	98,08	20,53	102,97	779,99	5,57	44,92	60,84	118,19	8,19	2810,15	4048,12	1516,22	25044,34
Média	260113,81	118352,12	45278,14	445,15	159,59	19,91	116,26	439,50	4,75	54,97	62,57	127,69	8,69	6176,41	5568,77	2069,07	24804,34
SD	24020,73	15927,84	5819,91	77,04	58,23	5,27	16,69	134,02	1,12	15,00	8,68	25,67	0,62	3204,26	1486,94	820,63	3678,09

Para a estação de amostragem de Pirapora, os valores das concentrações médias de Cu e Zn foram 159,59±58,23 µg g^{-1} e 439,50±134,02 µg g^{-1}, respectivamente, sendo superiores as concentrações determinadas nas estações anteriores, indicando possível contribuição antrópica proveniente da região metropolitana de São Paulo (RMSP). O mesmo ocorre para o Ni que apresentou concentração média, para os sedimentos de fundo de Pirapora, de 54,97±15,00 µg g^{-1}. Elevadas concentrações desses metais também foram observadas por Silva et al., (2002), Silvério (2003) e Bevilacqua et al. (2009) podendo ser explicada pela influência da contribuição antrópica, proveniente da grande São Paulo.

Os valores das concentrações médias de Co e Cd foram de 19,91±5,27, e 4,75±1,12 µg g^{-1}, respectivamente. As concentrações médias de Cr e Pb, na estação de Pirapora, foram 116,26±16,69, e 62,57±8,68 µg g^{-1}, respectivamente, sendo que concentrações médias similares foram verificadas por Silva et al. (2002) e Bevilacqua et al. (2009) para a mesma região de amostragem. O elemento normalizador Sc apresentou concentrações médias de 8,69±0,62 µg g^{-1}.

Foi possível observar que as concentrações médias dos metais pesados, determinados nos sedimentos de fundo amostrados ao longo da bacia do alto rio Tietê, aumentaram da nascente em direção a estação de amostragem de Pirapora, evidenciando uma possível contribuição antrópica para esta área de estudo.

As concentrações médias das espécies químicas Ca, Mg, Na e K, foram de 6176,41±3204,26, 5568,77±1486,94, 2069,07±820,63, e 24804,34±3678,09 µg g^{-1}, respectivamente.

Para as espécies químicas de origem geogênica Si, Al, Fe, Mn, Sr as concentrações médias das espécies químicas foram de 260113,81±24020,73, 118352,12±15927,84, 45278,14±5819,91, 445,15±77,04 e 127,69±25,67 µg g^{-1}, respectivamente.

A figura 19 ilustra a distribuição das concentrações dos principais metais pesados ao longo dos perfis de profundidades, nos sedimentos de fundo para a estação de amostragem de Pirapora, na bacia de drenagem do alto rio Tietê.

Os metais pesados Co, Cr, Cd e Ni, apresentaram uma distribuição homogênea, ao longo do perfil de sedimento amostrado, na estação de Pirapora. Porém, os metais Cu, Pb e Zn apresentaram grande variabilidade ao longo de todo

perfil, principalmente o Zn que apresentou uma concentração elevada de 779,99 µg g^{-1}, a 23 cm de profundidade.

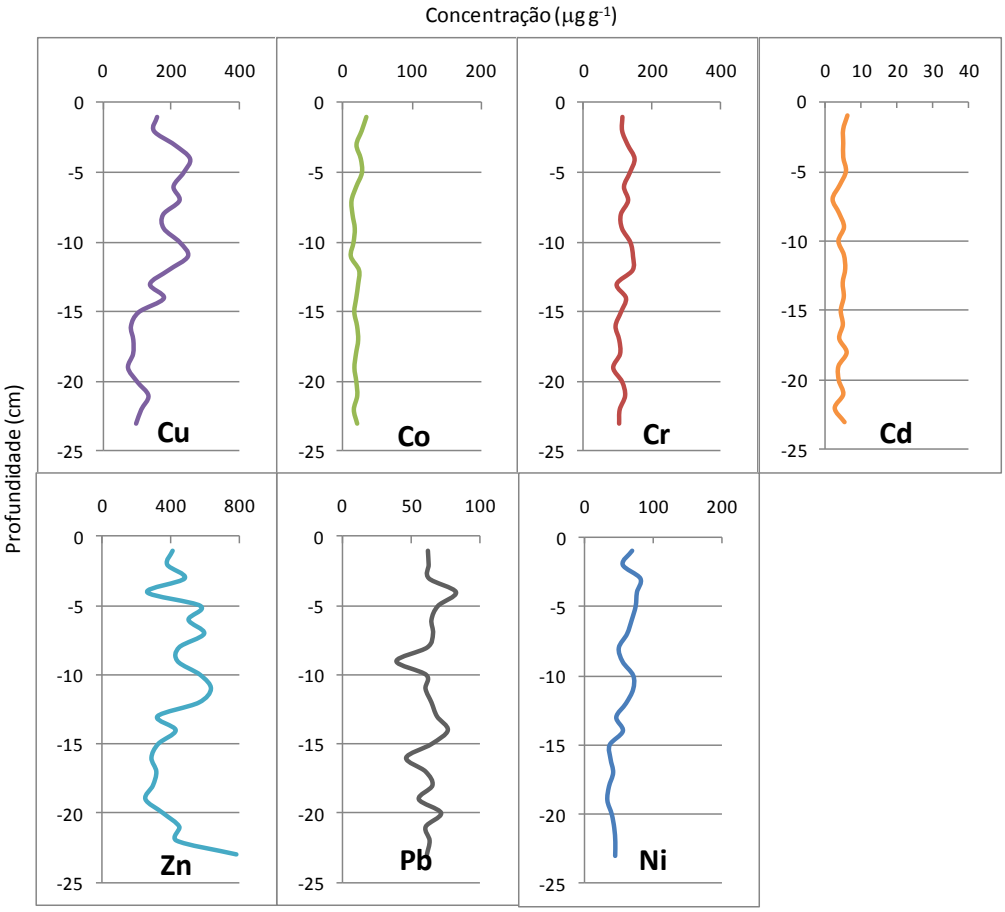

Figura 19. Concentrações totais dos principais metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Pirapora, na bacia do alto rio Tietê

5.4 Caracterização química dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê

Os resultados das composições químicas das amostras dos sedimentos de fundo analisados ao longo da bacia do alto rio Tietê, em perfis de profundidade, para as estações de amostragens (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora), foram obtidos conforme o item 4.5.7.

As concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica, com respectivas médias e desvios-padrão, expressos em termos de porcentuais, para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba podem ser observados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Ponte Nova, na bacia do alto rio Tietê.

Ponte Nova	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	M.Org
prof (cm)					(%)				
0-1	52,89	27,82	3,05	0,03	0,48	0,18	0,21	1,62	10,70
1-2	50,59	28,39	2,90	0,02	0,44	0,19	0,20	1,59	10,61
2-3	54,05	30,54	3,00	0,02	0,44	0,19	0,21	1,47	9,58
3-4	53,17	30,01	3,06	0,02	0,46	0,20	0,22	1,43	8,60
4-5	52,78	28,91	2,86	0,02	0,43	0,19	0,21	1,42	8,36
5-6	53,88	28,00	2,30	0,01	0,36	0,14	0,17	1,02	8,15
6-7	52,55	29,47	3,05	0,02	0,40	0,18	0,19	1,30	7,87
7-8	50,49	27,67	2,95	0,02	0,38	0,17	0,25	1,19	7,68
8-9	52,99	30,05	3,41	0,02	0,41	0,18	0,20	1,30	8,09
9-10	55,03	31,92	3,51	0,02	0,42	0,19	0,21	1,34	7,44
10-11	50,72	29,75	3,31	0,02	0,41	0,18	0,21	1,20	7,20
11-12	51,16	30,28	3,39	0,01	0,41	0,19	0,22	1,52	5,74
12-13	51,65	30,33	3,39	0,01	0,37	0,19	0,19	1,38	5,60
13-14	51,92	31,36	3,44	0,01	0,37	0,19	0,20	1,42	5,40
14-15	48,95	28,35	3,46	0,01	0,36	0,18	0,20	1,32	5,58
15-16	50,10	29,32	3,43	0,01	0,38	0,19	0,20	1,27	5,61
16-17	51,69	29,01	3,39	0,01	0,35	0,18	0,19	1,23	5,23
17-18	50,79	30,24	3,62	0,01	0,38	0,19	0,22	1,20	5,07
18-19	50,22	30,59	3,56	0,01	0,40	0,19	0,22	1,19	5,01
19-20	49,14	30,13	3,73	0,01	0,44	0,20	0,26	1,16	4,81
20-21	47,80	29,22	3,52	0,01	0,36	0,19	0,20	1,15	4,84
21-22	50,45	30,08	3,64	0,01	0,39	0,20	0,22	1,22	4,71
22-23	49,95	30,38	3,68	0,01	0,40	0,17	0,22	1,18	4,57
23-24	49,23	29,52	3,35	0,01	0,42	0,15	0,21	1,09	4,52
24-25	49,10	30,47	3,42	0,01	0,42	0,14	0,20	1,08	4,58
25-26	50,51	30,01	3,51	0,01	0,35	0,16	0,18	1,06	4,67
26-27	56,03	32,07	3,77	0,01	0,44	0,17	0,23	1,08	4,81
27-28	51,62	28,28	3,39	0,01	0,38	0,16	0,21	1,09	4,72
28-29	57,33	31,80	3,78	0,01	0,47	0,17	0,23	1,11	4,63
média	51,61	29,79	3,34	0,01	0,40	0,18	0,21	1,26	6,36
SD	2,21	1,19	0,33	0,00	0,04	0,02	0,02	0,16	1,93

Tabela 12. Concentração dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Biritiba, na bacia do alto rio Tietê.

Biritiba	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	M.Org
prof (cm)					(%)				
0-1	84,77	7,22	0,22	0,01	0,10	0,05	0,20	2,88	0,31
1-2	83,25	8,36	0,31	0,01	0,12	0,07	0,26	3,23	0,40
2-3	79,51	9,73	0,75	0,02	0,15	0,11	0,30	3,36	2,83
3-4	67,19	8,62	0,93	0,06	0,50	0,13	0,24	3,51	6,03
4-5	63,75	22,84	1,42	0,07	0,28	0,27	0,19	2,70	8,09
5-6	60,32	21,06	2,23	0,05	0,24	0,26	0,37	4,02	6,67
6-7	44,30	30,74	3,31	0,05	0,19	0,19	0,15	1,70	6,60
7-8	53,40	28,84	3,39	0,06	0,24	0,27	0,25	3,08	10,93
8-9	60,64	20,63	2,04	0,05	0,23	0,27	0,50	5,80	9,80
9-10	48,20	21,76	1,92	0,06	0,23	0,29	0,37	4,88	10,26
10-11	49,62	23,95	1,99	0,06	0,27	0,34	0,43	4,96	10,58
11-12	47,93	23,52	2,11	0,07	0,21	0,33	0,37	4,87	10,72
12-13	47,08	15,27	1,03	0,03	0,20	0,24	0,53	5,28	4,58
13-14	49,13	25,51	1,85	0,05	0,26	0,31	0,43	4,91	10,38
14-15	42,33	24,70	2,34	0,07	0,19	0,30	0,27	3,57	11,84
15-16	44,54	27,01	2,33	0,07	0,19	0,28	0,23	3,27	12,31
16-17	43,62	27,73	2,62	0,06	0,26	0,34	0,35	3,66	14,42
17-18	46,65	30,83	3,09	0,07	0,24	0,30	0,19	2,50	15,51
18-19	43,19	27,86	2,80	0,07	0,19	0,25	0,19	2,56	12,22
19-20	47,85	14,05	1,01	0,04	0,13	0,21	0,46	4,64	5,73
20-21	55,36	6,92	0,33	0,01	0,08	0,07	0,35	3,77	1,55
21-22	82,68	9,05	0,37	0,01	0,10	0,09	0,37	3,82	0,88
22-23	86,67	7,11	0,38	0,01	0,10	0,08	0,35	3,30	1,61
23-24	87,01	4,62	0,19	0,01	0,07	0,04	0,25	2,62	0,58
24-25	87,61	4,52	0,17	0,01	0,07	0,04	0,24	2,57	0,35
25-26	84,22	5,44	0,18	0,01	0,06	0,04	0,20	2,39	0,66
26-27	86,59	6,72	0,33	0,01	0,08	0,06	0,24	3,02	2,43
27-28	79,94	5,74	0,68	0,01	0,14	0,10	0,27	3,19	8,72
28-29	83,16	5,85	0,57	0,01	0,09	0,10	0,33	3,44	4,58
29-30	78,43	5,79	0,55	0,01	0,08	0,11	0,31	3,63	3,42
média	63,96	16,07	1,38	0,04	0,18	0,19	0,31	3,57	6,50
SD	17,45	9,52	1,06	0,03	0,09	0,11	0,10	0,98	4,74

Foi possível observar que a estação de amostragem de Ponte Nova houve um predomínio de SiO_2, Al_2O_3, com concentrações médias de 51,61±2,21, 29,79±1,19 %, respectivamente. Concentrações similares foram verificadas na estação de amostragem de Biritiba que apresentou 63,96±17,45% de SiO_2 e 16,07±9,57% Al_2O_3. O predomínio de SiO_2 é justificado pelos sedimentos serem constituídos por frações de areias (grossa, fina e média fina) que possuem a predominância de quartzo. As concentrações de Al_2O_3 podem ser originarias de minerais primários como a gibsita (Al_2O_3).

As presenças de K_2O e Fe_2O_3 também foram verificadas nos sedimentos de fundo amostrados em Ponte Nova (1,26±0,16% e 3,34±0,33%) e Biritiba

(3,57±1,06 e 1,38±1,06 %), associados à presença de minerais como: feldspato e ilita identificados na analise por difração por raio X.

As concentrações médias de matéria orgânica, para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba, foram de 6,36±1,93 e 6,50±4,74%.

As distribuições dos principais óxidos e matéria orgânica determinados nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba, na bacia do alto rio Tietê, podem ser observadas na Figura 20.

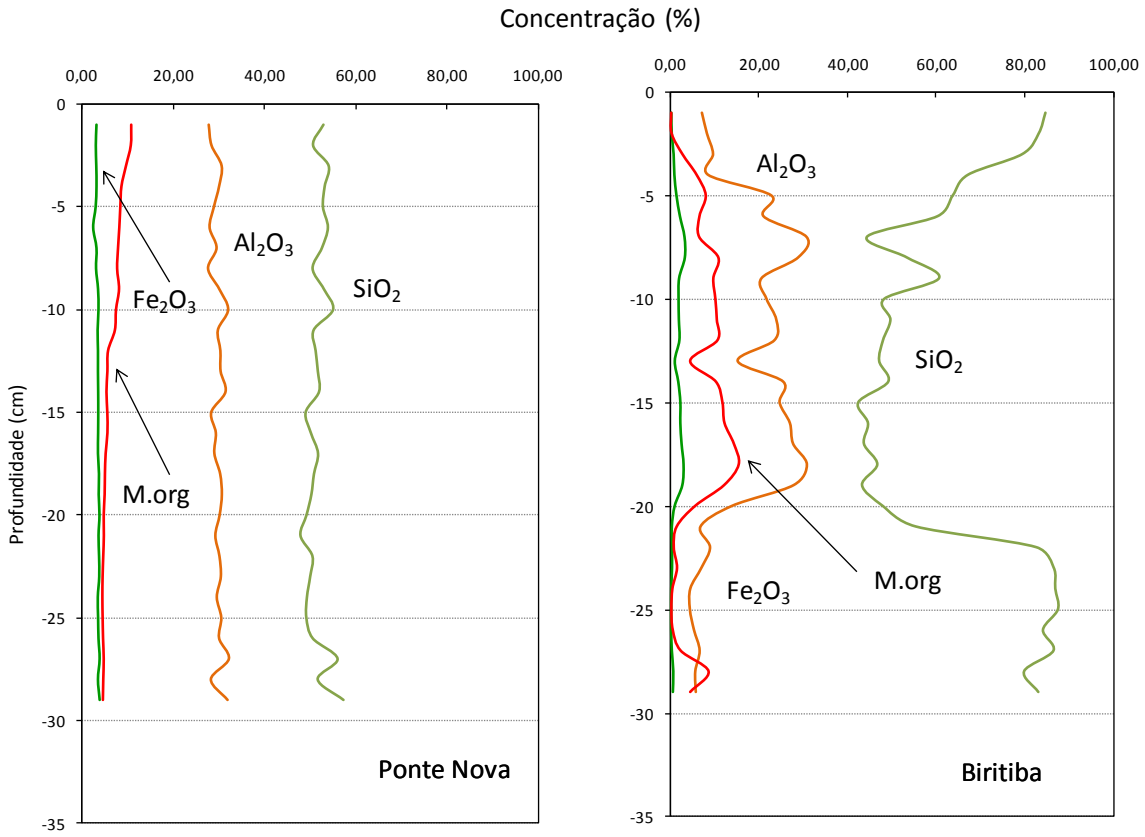

Figura 20. Distribuição dos principais óxidos e matéria orgânica determinados nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, para as estações de Ponte Nova e Biritiba, na bacia do alto rio Tietê

Foi possível observar que as distribuições desses óxidos e matéria orgânica para a estação de amostragem de Ponte Nova, se mostraram homogêneos ao longo do perfil estudado com um enriquecimento da matéria orgânica em superficie.

Enquanto que para a estação de amostragem de Biritiba as concentrações porcentuais de SiO_2 e Al_2O_3, variaram ao longo do perfil de profundidade, demonstrando uma heterogeneidade na deposição desses sedimentos. Também foi

possível verificar variabilidade da matéria orgânica, em perfil de profundidade, sendo que esta se mostrou inversamente proporcional a distribuição de SiO_2.

As composições químicas das amostras dos sedimentos de fundo analisados ao longo da bacia do alto Tietê, em perfil de profundidade, para as estações de amostragens de Mogi das Cruzes e Pirapora, expressas em termos percentuais de óxidos totais e matéria orgânica, podem ser observados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13. Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê.

Mogi das Cruzes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	M.Org
prof (cm)					(%)				
0-1	46,99	27,21	3,67	0,05	0,55	0,46	0,31	1,90	6,77
1-2	48,76	29,72	3,56	0,04	0,49	0,45	0,19	1,64	9,62
2-3	47,44	30,86	3,72	0,05	0,48	0,42	0,20	1,67	5,19
3-4	53,46	30,18	3,55	0,05	0,47	0,42	0,23	1,81	5,79
4-5	49,23	27,07	3,30	0,05	0,57	0,42	0,32	2,77	4,24
5-6	67,86	15,06	1,74	0,03	0,35	0,30	0,30	2,49	3,21
6-7	66,59	15,79	2,10	0,03	0,35	0,32	0,26	2,36	5,00
7-8	75,90	10,79	1,56	0,02	0,25	0,25	0,25	2,00	1,96
8-9	70,43	13,34	1,81	0,03	0,27	0,25	0,22	2,09	2,27
9-10	68,97	15,73	1,76	0,02	0,25	0,24	0,22	2,34	2,66
10-11	66,95	19,58	2,35	0,03	0,41	0,21	0,23	2,41	5,18
11-12	47,27	31,46	4,10	0,05	0,41	0,30	0,21	2,05	5,48
12-13	47,45	30,52	3,75	0,04	0,45	0,29	0,28	1,94	5,21
13-14	49,82	28,75	4,13	0,08	0,38	0,31	0,21	2,26	7,03
14-15	48,19	30,88	4,20	0,21	0,42	0,38	0,21	2,58	10,54
15-16	47,61	28,56	3,85	0,25	0,42	0,37	0,21	2,53	12,20
16-17	47,59	31,15	4,13	0,21	0,44	0,38	0,20	2,35	11,55
17-18	47,32	31,87	4,00	0,21	0,42	0,37	0,19	2,34	11,58
18-19	48,78	28,50	3,37	0,14	0,41	0,40	0,32	2,60	12,21
média	55,08	25,11	3,19	0,08	0,41	0,34	0,24	2,22	6,72
SD	10,29	7,30	0,96	0,08	0,09	0,08	0,05	0,33	3,50

Tabela 14. Concentrações dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para a estação de amostragem em Pirapora, na bacia do alto rio Tietê

Pirapora	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	M.Org
prof (cm)					(%)				
0-1	64,10	19,91	6,18	0,07	1,15	1,12	0,37	3,55	4,06
1-2	63,54	20,39	6,13	0,07	1,08	1,08	0,38	4,25	3,51
2-3	61,93	19,92	5,69	0,07	1,25	1,08	0,40	3,32	4,16
3-4	62,68	23,14	6,05	0,07	1,47	1,13	0,36	3,56	5,34
4-5	59,17	22,63	6,31	0,07	1,40	1,15	0,31	3,39	5,03
5-6	58,24	19,49	5,10	0,06	1,22	1,15	0,35	2,96	5,61
6-7	52,37	19,18	4,52	0,05	1,19	1,17	0,40	2,53	6,25
7-8	51,22	18,50	4,53	0,06	1,11	1,18	0,38	2,52	5,23
8-9	51,51	17,95	4,62	0,06	1,12	1,15	0,36	2,50	5,16
9-10	54,03	19,31	4,65	0,06	1,30	1,15	0,37	2,51	6,05
10-11	55,88	22,82	5,39	0,06	1,31	1,13	0,37	2,74	6,29
11-12	57,92	23,21	6,11	0,07	1,07	1,10	0,38	3,29	5,87
12-13	62,09	18,99	5,47	0,07	1,07	1,02	0,37	3,34	2,95
13-14	55,00	21,46	5,61	0,07	1,16	0,88	0,28	2,85	4,64
14-15	52,97	24,85	6,35	0,05	0,46	0,70	0,19	2,88	2,98
15-16	45,63	23,00	5,87	0,04	0,28	0,62	0,14	2,54	2,66
16-17	50,44	25,49	6,52	0,05	0,28	0,61	0,11	2,73	2,67
17-18	53,45	25,67	6,43	0,05	0,28	0,60	0,12	2,90	2,34
18-19	46,28	21,73	5,53	0,04	0,24	0,49	0,10	2,45	2,22
19-20	57,43	27,34	6,90	0,05	0,33	0,65	0,14	3,07	2,66
20-21	55,03	28,13	6,97	0,05	0,36	0,71	0,16	3,01	3,38
21-22	52,55	25,53	6,38	0,05	0,37	0,68	0,18	2,79	3,69
22-23	57,08	25,81	6,64	0,05	0,39	0,67	0,20	3,02	3,38
média	55,68	22,37	5,82	0,06	0,86	0,92	0,28	2,99	4,18
SD	5,14	3,01	0,75	0,01	0,45	0,25	0,11	0,44	1,36

Na estação de amostragem de Mogi das Cruzes ocorreu o predomínio de SiO_2, Al_2O_3, com concentrações de 55,08±10,29, 25,11±7,30%, respectivamente. Concentrações similares foram observadas para a estação de amostragem de Pirapora, onde as concentrações encontradas foram de 55,68±5,14, 22,37±3,01%, respectivamente. Como nas estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba, as estações de amostragem de Mogi das Cruzes e Pirapora, apresentaram altos teores de SiO_2 que podem ser justificados pelos sedimentos serem constituídos principalmente por areias. Os sedimentos também tiveram concentrações de óxidos de alumínio (>20%) que podem ser originários de minerais primários como a gibsita (Al_2O_3).

Foi possível observar a para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes concentrações médias de K_2O e Fe_2O_3 foram iguais a 2,22±0,33 e 3,19±0,96%, respectivamente. O mesmo o ocorre para a estação de amostragem de Pirapora onde houve a presença de K_2O (2,99±0,44%) e Fe_2O_3 (5,82±0,75%).

A concentração média de matéria orgânica, para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes foi de 6,72±3,50%, sendo que ao longo do perfil as concentrações mostraram-se elevadas nos sedimentos mais profundos, a partir dos 14 cm. Já para a estação de amostragem de Pirapora as concentrações de matéria orgânica se distribuíram homogeneamente apresentando uma concentração média de 4,18±1,36%.

A Figura 21 ilustra a distribuição média dos óxidos principais e matéria orgânica nos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na bacia de drenagem do alto rio Tietê, para as estações de amostragem de Mogi das Cruzes e Pirapora.

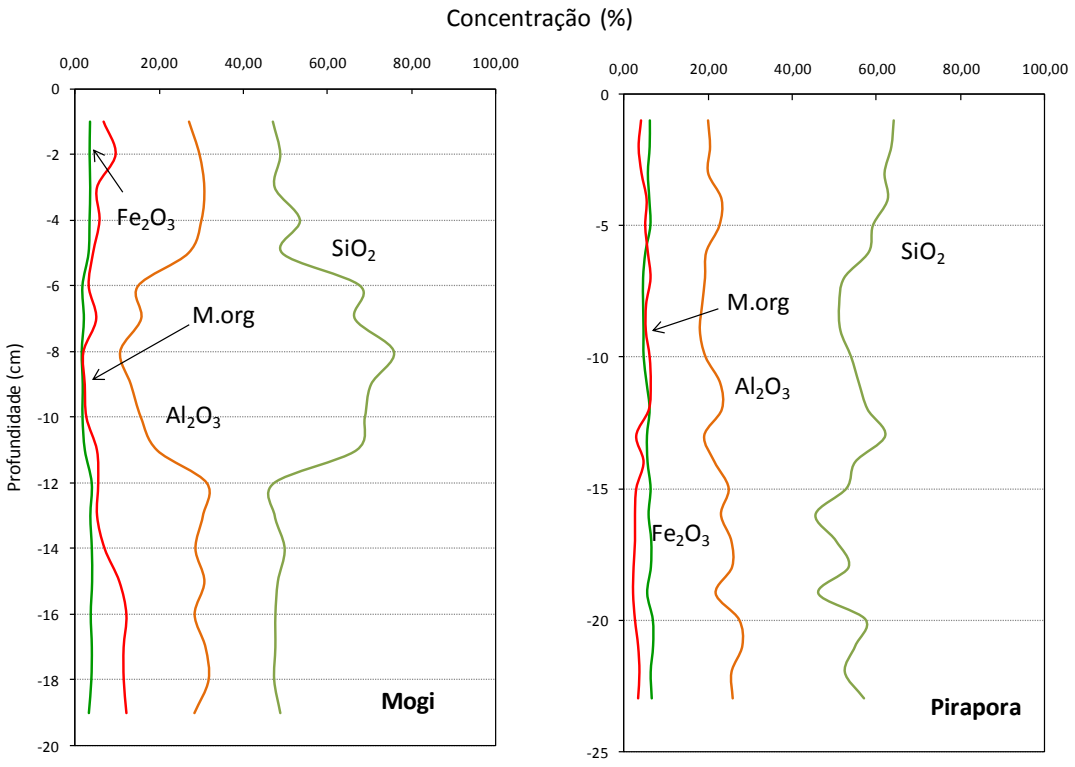

Figura 21. Distribuição dos principais óxidos e matéria orgânica determinados nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, para as estações de Mogi das Cruzes e Pirapora, no alto rio Tietê

Foi possível observar, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes, que as concentrações porcentuais SiO_2 se apresentam heterogêneas, ao longo do perfil

de profundidade, variando principalmente do 5 aos 12 cm de profundidade. Já a distribuição de Al_2O_3 também foi heterogênea, porém inversamente proporcional ao do SiO_2. A distribuição porcentual da matéria orgânica e o Fe_2O_3, ao longo do perfil estudado, foram homogêneas.

Em relação à estação de amostragem de Pirapora, as concentrações porcentuais de SiO_2 se mostraram variáveis ao longo do perfil de profundidade. Já a distribuição porcentual do Al_2O_3, em perfil de profundidade, se mostrou mais homogênea em relação à estação de amostragem de Mogi das Cruzes. A distribuição porcentual da matéria orgânica e o Fe_2O_3, também foram homogêneas.

5.5 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em sedimentos fluviais em função da concentração total

5.5.1 Utilização dos valores-guia de referência VP, VI, PEL e TEL

A partir das extrações totais dos metais pesados nos sedimentos de fundo do alto rio Tietê, estabelecida no item 4.5.6, foi possível determinar as concentrações médias relativas aos perfis de profundidade, amostrados nas quatro estações do alto rio Tietê e compará-las com os valores-guia, propostos no item 4.5.8.1., VI e VP estabelecidos pela CETESB (2005) e os valores-guia PEL e TEL estabelecidos pelo CCME (2001).

A Figura 22 apresenta a distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados, em cada perfil de sedimento de fundo ao longo da bacia de drenagem do alto rio Tietê, nas respectivas estações de amostragem, em comparação com os valores-guia VI e VP.

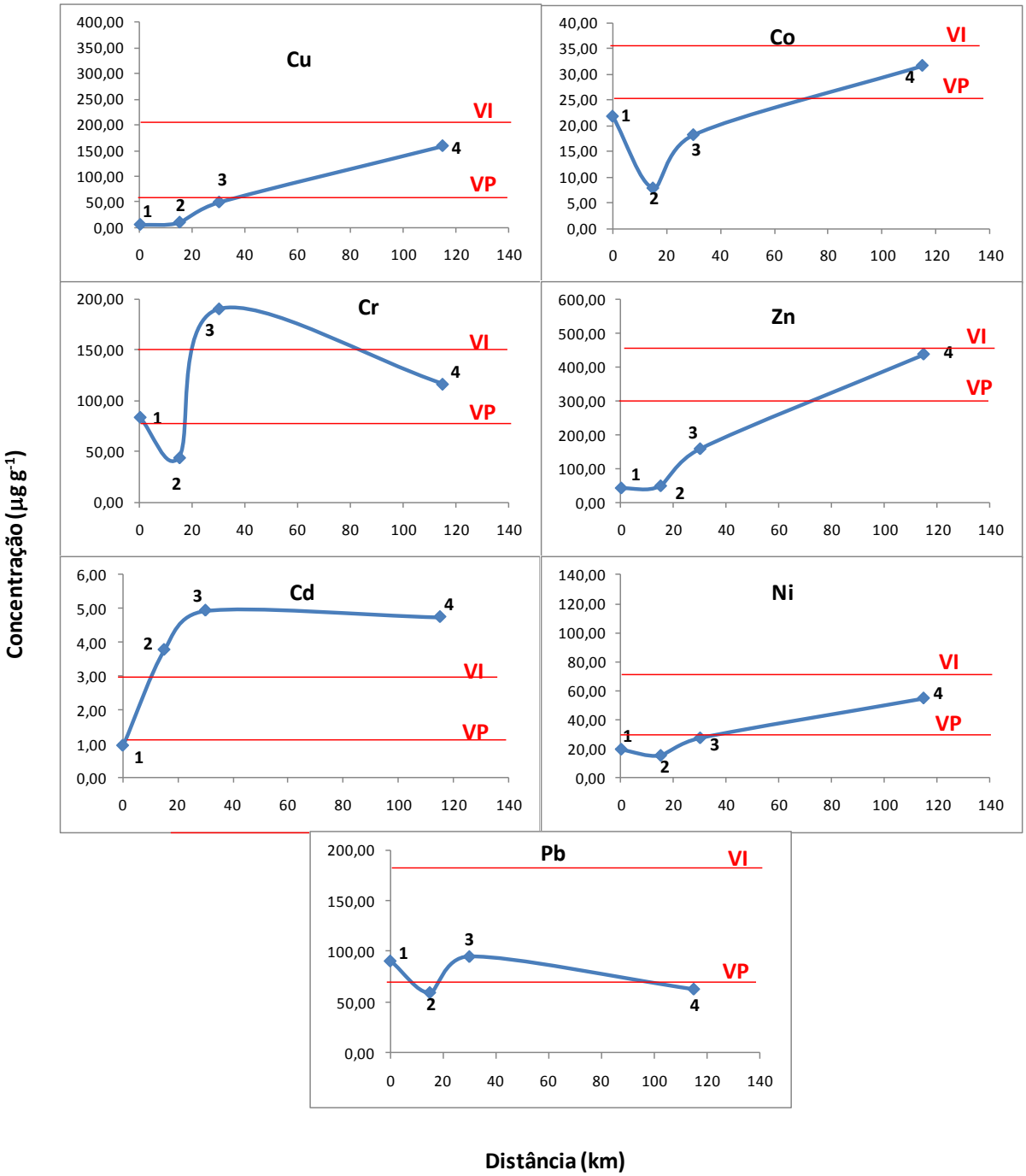

Figura 22. Distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados extraídos em cada perfil de sedimentos de fundo em suas respectivas estações de amostragem: 1- Ponte Nova, 2- Biritiba, 3- Mogi das Cruzes, 4- Pirapora, em comparação com os valores-guia VI e VP

As concentrações médias de Cu, determinadas para os perfis de sedimentos de fundo, referentes às estações de Ponte Nova (5,62 µg g^{-1}), Biritiba (10,08 µg g^{-1}) e Mogi das Cruzes (49,50 µg g^{-1}), apresentaram-se abaixo do valor de prevenção VP (60,0 µg g^{-1}), indicando que os sedimentos não possuem toxicidade para o referido metal. Para a estação de amostragem de Pirapora foi observada uma concentração

média de Cu de 159,90 $\mu g\ g^{-1}$, sendo acima do valor-guia VP, indicando que o sedimento possui toxicidade podendo provocar riscos potenciais a saúde humana. A presença de Cu pode estar associada ao uso de algicidas aquáticos comumente empregados no controle de algas nos reservatórios, principalmente na forma de $CuSO_4$, como verificado por Silva et al. (2002) em estudo do complexo fluvial Tietê - Pinheiros, junto à represa Billings em São Paulo.

As concentrações médias de Co observadas para as estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes se mostraram abaixo do valor-guia VP (25 $\mu g\ g^{-1}$) apresentando valores de concentrações médias de 21,80, 7,85, 18,21 $\mu g\ g^{-1}$, respectivamente. O mesmo ocorreu para a estação de amostragem de Pirapora onde a concentração média de Co foi de 19,91 $\mu g\ g^{-1}$.

De acordo com esse critério, a concentração de Zn não apresentou risco de toxicidade para as estações de amostragem de Ponte Nova (42,84 $\mu g\ g^{-1}$), Biritiba (49,31 $\mu g\ g^{-1}$) e Mogi das Cruzes (159,08 $\mu g\ g^{-1}$), pois suas concentrações médias foram abaixo do valor-guia estabelecido para VP (300,00 $\mu g\ g^{-1}$). Por outro lado, foi observada uma concentração média de 439,50 $\mu g\ g^{-1}$ na estação de amostragem de Pirapora, sendo bastante próximo ao valor-guia VI (450,0 $\mu g\ g^{-1}$).

A concentração média de Cr determinada, na estação de Ponte Nova (83,74±7,67 $\mu g\ g^{-1}$), mostrou-se acima do valor VP (75,0 $\mu g\ g^{-1}$). Já a estação de amostragem de Biritiba apresentou concentração média de 43,92 $\mu g\ g^{-1}$, abaixo do valor-guia VP. As estações de amostragem de Mogi das Cruzes (190,34 $\mu g\ g^{-1}$) e Pirapora (116,26 $\mu g\ g^{-}1$) tiveram concentrações médias superiores ao valor-guia VI (150$\mu g\ g^{-1}$).

Próxima a nascente, na estação de amostragem de Ponte Nova, o valor médio da concentração de Cd foi de 0,95 $\mu g\ g^{-1}$ sendo muito próximo ao valor-guia VP (1,3 $\mu g\ g^{-1}$). Para as estações de Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora as concentrações médias de Cd foram de 3,78, 4,92 e 4,75 $\mu g\ g^{-1}$, respectivamente, estando acima do valor estabelecido para VI (3 $\mu g\ g^{-1}$).

As estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes, apresentaram concentrações médias de Ni de 19,40, 15,12 e 27,28 $\mu g\ g^{-1}$, respectivamente, sendo abaixo do valor-guia VP (30,0 $\mu g\ g^{-1}$). Para a estação de

amostragem de Pirapora a concentração média de Ni foi de 54,97μg g^{-1}, acima do valor-guia VP.

As concentrações médias de Pb, nas estações de Ponte Nova e Mogi das Cruzes, foram de 90,22 e 94,59 μg g^{-1}, respectivamente, superiores ao valor-guia VP (72 μg g^{-1}), apresentando possível risco de toxicidade ao meio aquático. Diferentemente, as estações de amostragem de Biritiba e Pirapora apresentaram concentrações médias de 59,13 e 62,57μg g^{-1}, respectivamente, sendo abaixo do valor-guia VP.

A Figura 23 apresenta a distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados, em cada perfil de sedimento de fundo ao longo da bacia de drenagem do alto rio Tietê, nas respectivas estações de amostragem, em comparação com os valores-guia PEL e TEL.

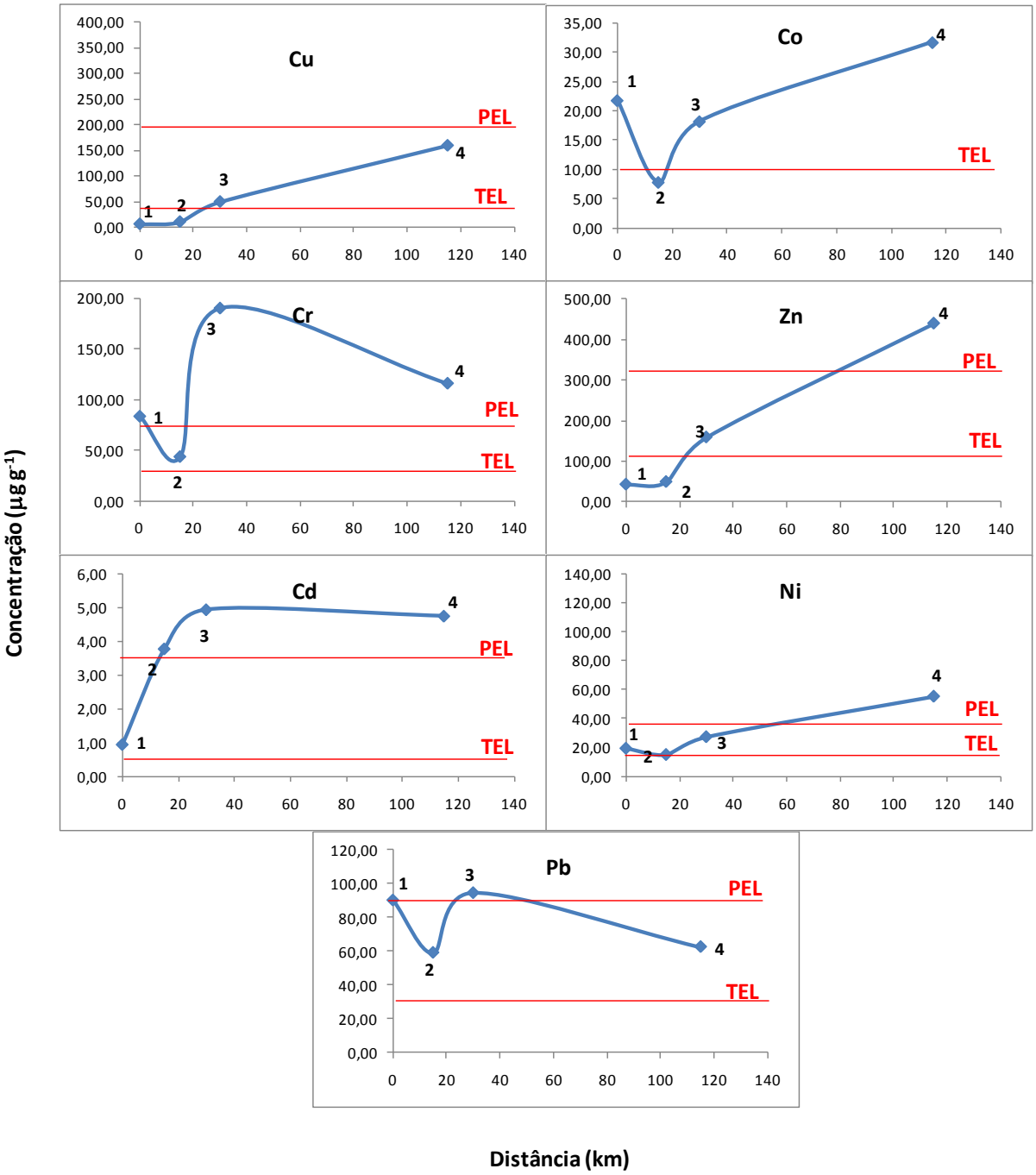

Figura 23. Distribuição espacial das concentrações médias dos principais metais pesados extraídos em cada perfil de sedimentos de fundo em suas respectivas estações de amostragem: 1- Ponte Nova, 2- Biritiba, 3- Mogi das Cruzes, 4- Pirapora, em comparação com os valores guias TEL e PEL

Conforme observado na Figura 23, as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba apresentaram concentrações médias de Cu de 5,62 e 10,08 µg g^{-1}, respectivamente, sendo abaixo do valor-guia TEL (37,7 µg g^{-1}), abaixo do qual não ocorre efeito significativo para os organismos aquáticos. Para as estações de amostragem, Mogi das Cruzes e Pirapora, as concentrações médias de Cu, foram

de 49,50 e 159,59 μg g^{-1}, respectivamente, estando acima do valor-guia TEL, podendo apresentar efeitos adversos ao meio aquático.

As concentrações médias de Co foram elevadas nas estações de amostragens de Ponte Nova (21,80 μg g^{-1}), Mogi das Cruzes (18,21 μg g^{-1}) e Pirapora (19,91μg g^{-1}) estando acima do valor-guia TEL (10,0 μg g^{-1}) indicando, de acordo com o critério utilizado, possibilidade de efeito adverso à biota. A estação de amostragem de Biritiba apresentou concentração média de 7,85 μg g^{-1}, estando abaixo do valor TEL.

A estação de Ponte Nova apresentou concentrações médias de Cr de 83,74 μg g^{-1}, sendo esta concentração próxima ao valor-guia PEL (90,0 μg g^{-1}), indicando possível efeito adverso à biota aquática. A estação de amostragem de Biritiba apresentou concentração média de 7,85 μg g^{-1}, estando acima do valor-guia TEL (37,3 μg g^{-1}). Concentrações médias de Cr, acima do valor-guia PEL (90 μg g^{-1}), foram observadas nas estações de Mogi das Cruzes (190,34 μg g^{-1}) e Pirapora (116,26 μg g^{-1}), indicando provável efeito tóxico a comunidade aquática.

As concentrações médias de Zn verificadas nas estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba foram de 42,84 e 49,31 μg g^{-1}, respectivamente, estando abaixo do valor-guia TEL (123,1 μg g^{-1}). A estação de Mogi das Cruzes apresentou concentração média de Zn de 159,08 μg g^{-1} estando acima do valor-guia TEL. A concentração média de Zn, determinada na estação de amostragem de Pirapora foi de 439,50 μg g^{-1}, estando acima do valor-guia PEL (315,0 μg g^{-1}), indicando efeito de toxicidade para o ecossistema aquático.

A concentração média de Cd na estação de Ponte Nova foi de 0,95 μg g^{-1}, superior ao valor-guia TEL (0,6 μg g^{-1}), já as estações de amostragem de Biritiba (3,78 μg g^{-1}), Mogi das Cruzes (4,94 μg g^{-1}) e Pirapora (4,75 μg g^{-}1) mostraram-se superiores ao valor-guia PEL (3,5 μg g^{-1}), indicando provável efeito tóxico desse metal, de acordo com o critério utilizado.

As concentrações médias de Ni observadas nas estações de amostragem de Ponte Nova e Mogi das Cruzes foram de 19,40 e 27,28 μg g^{-1}, respectivamente, sendo acima do valor-guia TEL (18 μg g^{-1}). A estação de amostragem de Biritiba apresentou concentração média de 15,12 μg g^{-1} estando abaixo do valor-guia TEL. Já a estação de amostragem de Pirapora teve um valor médio de 54,97 μg g^{-1}

estando acima do valor-guia PEL (35,9 $\mu g\ g^{-1}$), indicando provável efeito tóxico deste metal, de acordo com o critério utilizado.

Em termos de Pb, concentrações médias muito elevadas puderam ser verificadas em toda a bacia do alto rio Tietê. As estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba e Pirapora apresentaram concentrações médias de 90,22, 59,13 e 62,57 $\mu g\ g^{-}1$, respectivamente, estando acima do valor-guia TEL (35,0 $\mu g\ g^{-1}$). A estação de Mogi das Cruzes apresentou concentração média de 94,59 $\mu g\ g^{-1}$, sendo superior ao valor-guia PEL (91,3 $\mu g\ g^{-1}$), indicando provável efeito tóxico desse metal.

De uma forma geral, a comparação entre os valores-guia VP, VI, TEL e PEL, mostraram resultados similares de toxicidade de metais pesados, com excessão do Pb, isto ocorre pois tais valores-guia foram originados de banco de dados diferentes. Porém eles dão uma idéia sobre possível toxicidade de metais pesados, porém não apresentaram um resultado confiável, pois não levam em consideração o fundo geoquímico natural, podendo superestimar ou subestimar essa toxicidade.

5.5.2 Determinação do fundo geoquímico natural: critérios globais e regionais

Os valores do fundo geoquímico natural regional, para a bacia do alto rio Tietê, foram obtidos a partir da extração total, utilizando os testemunhos mais profundos ao longo do perfil amostrado, em cada estação de amostragem. Os valores determinados para o fundo geoquímico natural regional, propostos no item 4.5.8.2, assim como os valores globais descritos na literatura estão presentes na tabela 15.

Tabela 15. Valores de referência regionais para a bacia do alto Tietê e valores globais

Valores de Referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sc
	($\mu g\ g^{-1}$)							
Alto Tietê	5,00	13,00	60,00	30,00	2,00	17,00	50,00	3,00
Folhelho[a]	45,0	19,0	90,0	95,0	0,3	68,0	20,0	13,0
Sedimentos Fluviais[b]	40,0	16,0	74,0	65,0	0,1	40,0	17,0	14,0
Crosta[c]	25,0	10,0	35,0	71,0	0,1	20,0	20,0	11,0

[a]Turekian & Wedepohl (1961), [b]Martin & Meybeck (1979) e [c]McLennan (1995)

Podem ser verificados para Cu, Zn, Ni e Sc que os valores de referência adotados como regionais se mostraram inferiores aos valores globais comumente usados na literatura, enquanto que para Cd e Pb as concentrações se mostraram superiores aos valores de fundo geoquímico natural global.

O valor de fundo geoquímico natural regional para o Co foi superior a média da crosta, porém abaixo dos valores globais referentes aos folhelhos e sedimentos fluviais. O mesmo ocorreu para o fundo geoquímico regional do Cr, onde os valores de fundo geoquímicos globais referentes aos folhelhos e sedimentos fluviais se mostraram superiores ao regional, e este, inferior ao estabelecido para a crosta.

De uma forma geral, foi possível observar que, quando comparado o fundo geoquímico natural regional com os valores globais, ocorre uma discrepância nas concentrações, refletindo a diversidade da componente de formação litólica, indicando a importância da determinação do fundo geoquímico natural na área de estudo.

5.5.3 Determinação dos fatores de enriquecimento para metais pesados na bacia do alto rio Tietê

A Figura 24 ilustra a variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento (EF) calculados a partir dos fundos geoquímicos naturais: regional e global (crosta, sedimentos fluviais e folhelhos) (McLennan, 1995, Martin & Meybeck, 1979, Turekian & Wedepohl, 1961), para os principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb), de acordo com o item 4.5.8.3. Tais comparações foram representadas em termos das concentrações médias do perfil de profundidade dos sedimentos amostrados em cada estação (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora), ao longo da bacia do alto rio Tietê.

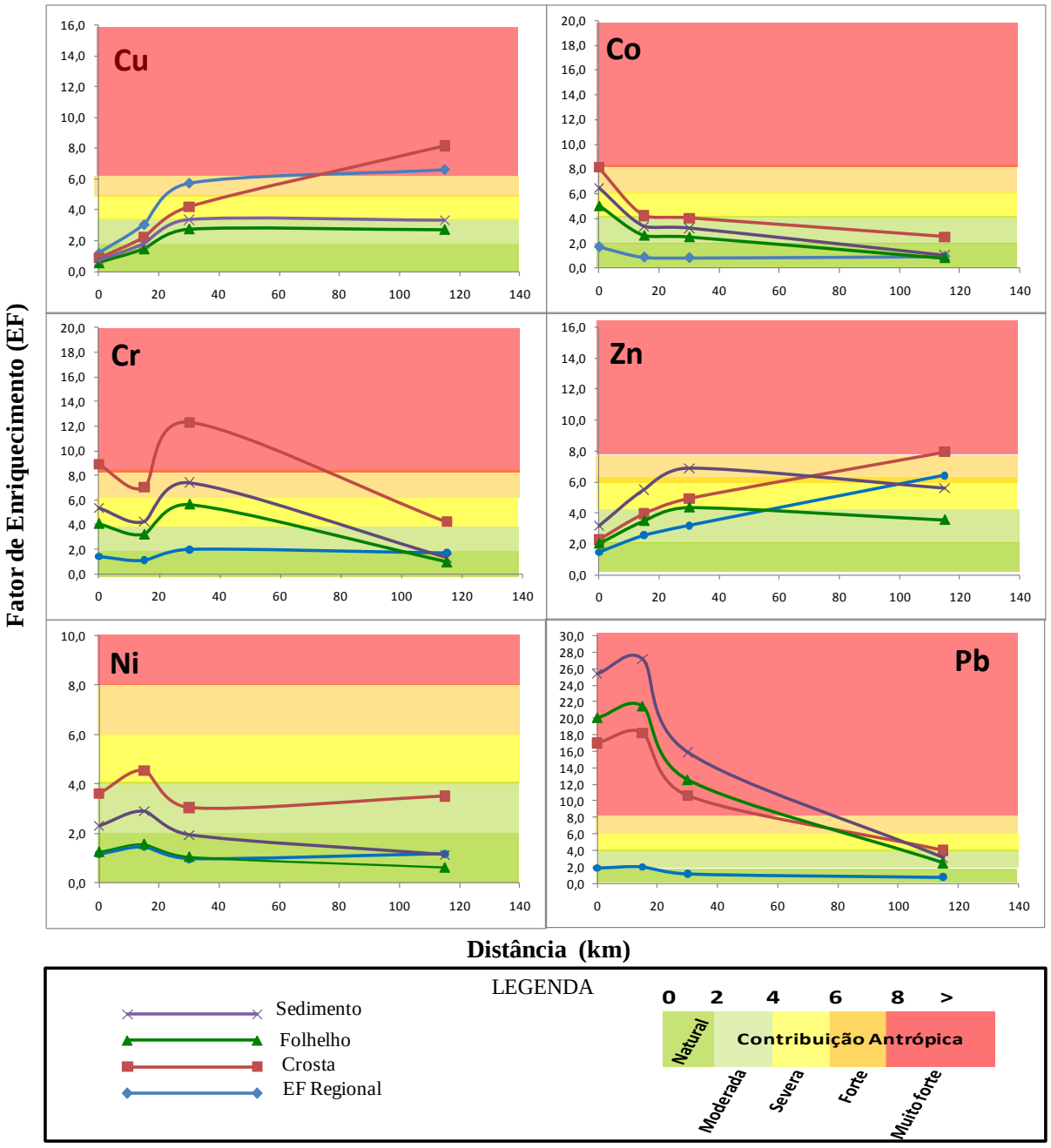

Figura 24. Variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento (EF), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para as concentrações médias dos metais pesados, presentes nos perfis de sedimento, na bacia do alto rio Tietê

Foi possível observar que os valores de EF calculados para Cu, na estação de amostragem de Ponte Nova, tendo como base os diferentes fundos geoquímicos, mostraram-se similares e dentro do campo da variabilidade natural. Já para a estação em Biritiba, ficou evidente a divergência de informações com respeito ao

grau de contribuição antrópica, pois os valores de EF classificaram como contribuição antrópica moderada de Cu, quando utilizado os fundos geoquímicos referentes aos sedimentos fluviais, crosta e regional; e dentro da variabilidade natural quando utilizado como base o folhelho. Para Mogi das Cruzes a contribuição de Cu foi classificada como moderada a severa, quando utilizados os fundos geoquímicos globais e classificado como forte para o fundo geoquímico regional. Em Pirapora os fundos geoquímicos regional e crosta apresentaram contribuição antrópica de Cu muito forte, sendo esta contribuição subestimada quando utilizados os outros critérios globais adotados.

Para a estação de amostragem de Ponte Nova, os valores de EF calculados para Co, tendo como base o fundo geoquímico regional, mostraram-se dentro da variabilidade natural, porém foram classificados como contribuição antrópica severa a muito forte quando utilizado os fundos geoquímicos globais. As estações de amostragem de Biritiba e Mogi das Cruzes se mostraram similares e dentro do campo da variabilidade natural quando utilizado o fundo geoquímico regional, porém com classificações de moderada a severa para os fundos geoquímicos globais. Em Pirapora, o EF calculado para Co mostrou-se dentro da variabilidade natural, quando utilizado os diferentes fundos geoquímicos e classificado como contribuição antrópica moderada quando calculado com o valor de referência da crosta terrestre.

O EF estimado para o Cr, em Ponte Nova, utilizando o fundo geoquímico regional, se mostrou dentro da variabilidade natural, porém sendo classificado como contribuição antrópica moderada a muito forte quando utilizados os fundos geoquímicos globais. O mesmo comportamento foi verificado para as estações de amostragem de Biritiba e Mogi das Cruzes. Para a estação de amostragem em Pirapora, os valores de EF calculados tendo como base os diferentes fundos geoquímicos se mostraram similares e dentro da variabilidade natural, exceto para o cálculo considerando o valor de referência da crosta, que apresentou uma contribuição antrópica de Cr severa.

Para a estação de amostragem de Ponte Nova, o EF do Zn calculado a partir do fundo geoquímico regional se apresentou dentro da variabilidade natural, porém quando utilizado os fundos geoquímicos globais, o grau de contribuição antrópica foi classificado como moderado, sendo esta contribuição superestimada. Para Biritiba, quando utilizado os fundos geoquímicos naturais referentes à crosta, folhelhos e regional, a contribuição antrópica de Zn foi classificada como moderada, porém

quando utilizado o fundo geoquímico dos sedimentos fluviais se mostrou como severa contribuição. Para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes, a contribuição antrópica de Zn, foi classificada como moderada quando utilizado o fundo geoquímico regional e superestimada para os critérios globais adotados. Em Pirapora o grau de contribuição antrópica de Zn foi classificado como forte, tanto para o fundo geoquímico regional quanto para a crosta, sendo que para os demais critérios globais adotados, a classificação foi de moderada a severa.

Foi possível verificar que, para a estação de amostragem de Ponte Nova, os EF calculados para Ni, a partir do fundo geoquímico regional e folhelho, mostraram-se dentro da variabilidade natural, sendo superestimados para os demais critérios globais adotados. O mesmo ocorreu para as estações de Biritiba e Mogi das Cruzes. Já em Pirapora, apenas o EF calculado tendo como base a crosta, classificou o grau de contribuição como moderado, sendo que para os demais critérios adotados o Ni se mostrou dentro da variabilidade natural.

Para as estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes as classificações do grau de contribuição antrópica de Pb, tendo como base o critério regional, foram classificados dentro da variabilidade natural, porém quando utilizados os fundos geoquímicos globais, os graus de contribuições antrópica foram classificados como muito forte, para as três estações de amostragem. Em Pirapora, o EF calculado para o Pb, utilizando o fundo geoquímico regional, mostrou-se dentro da variabilidade natural enquanto que para os demais fundos geoquímicos, a contribuição antrópica foi classificada como moderada.

Pode ser observada na Figura 25 a variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento estimados a partir dos fundos geoquímicos: regional e global (crosta, folhelhos e sedimentos fluviais) para o Cd. Tal comparação é representada pelo perfil médio em cada estação de amostragem (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora), ao longo da bacia do alto rio Tietê.

Diferentemente dos metais apresentados anteriormente, o Cd apresenta valores de fator de enriquecimento extremamente elevados quando calculados utilizando os fundos geoquímicos globais, porém dentro da variabilidade natural quando utilizado o critério regional, para as quatro estações de amostragem.

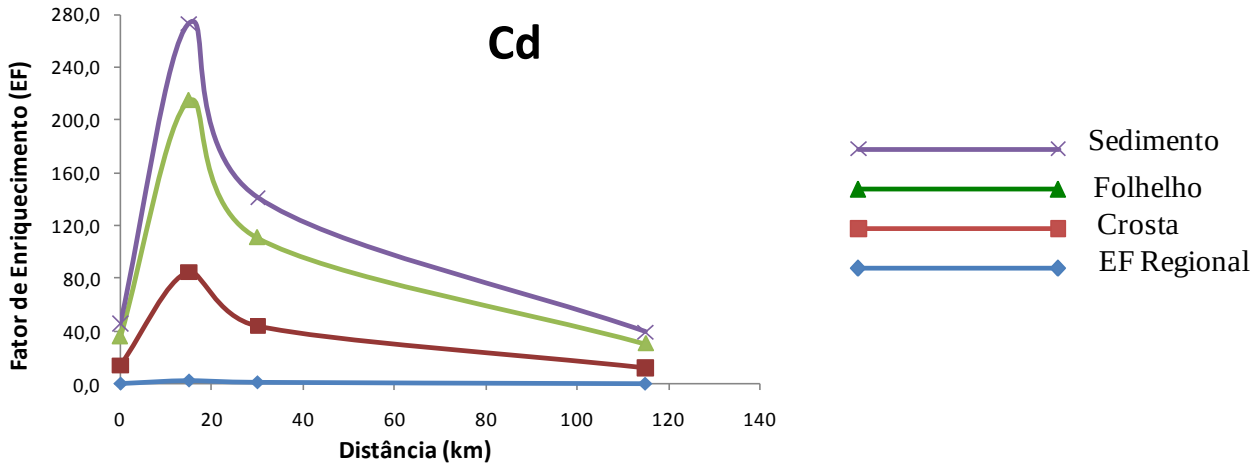

Figura 25. Variabilidade espacial dos fatores de enriquecimento (EF), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para o Cd nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê

De uma forma geral, pode ser verificado que os valores de EF calculados a partir dos critérios globais (crosta, folhelhos e sedimentos fluviais) se mostraram superestimados ou subestimados em relação àqueles calculados de acordo com o fundo geoquímico natural regional, para todos os metais estudados, devido ao fato das concentrações desses metais serem distintas entre os critérios adotados, isso ocorre, pois os critérios globais foram determinados através de médias mundiais, e o regional pelos solos da própria bacia de estudo. Por este motivo, para a bacia do alto rio Tietê, ficou evidenciado que o critério regional se mostrou mais adequado para classificação do grau de contribuição antrópica.

A Figura 26 ilustra a distribuição dos fatores de enriquecimento (EF) calculados para os principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb), ao longo dos perfis de profundidade, para as estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora, na bacia do alto rio Tietê,de acordo com o item 4.5.8.3.

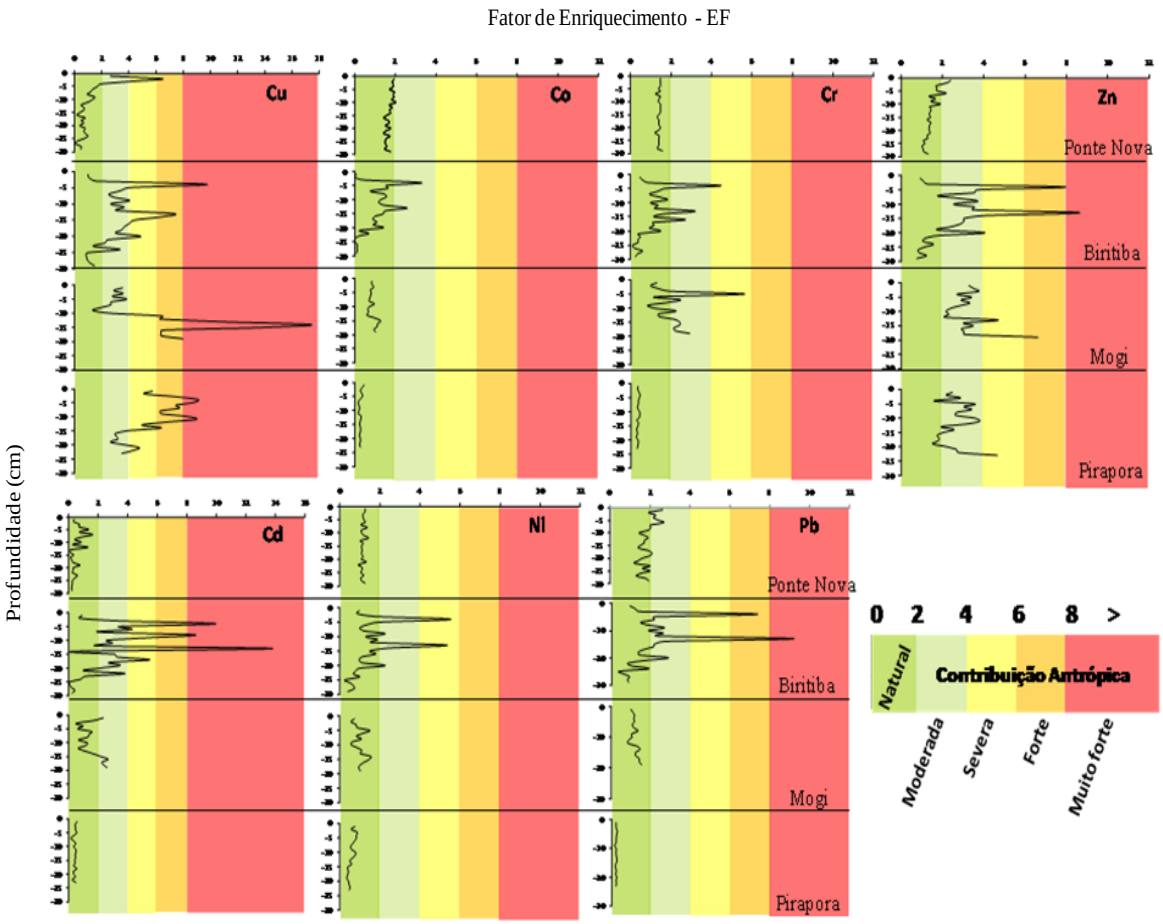

Figura 26. Distribuição dos fatores de enriquecimento calculados para os principais metais pesados, ao longo dos perfis de profundidade, nas estações de amostragem do alto rio Tietê (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora)

A classificação utilizada para a verificação da contribuição dos fatores naturais e antrópicos sobre a presença de metais pesados em sedimentos fluviais, conhecida como EF, permitiu uma melhor avaliação em função das subdivisões propostas para a influência antrópica (moderada, severa, forte e muito forte), a qual permitiu verificar a distribuição desses metais nos perfis de profundidade ao longo da bacia do alto rio Tietê, com base no fundo geoquímico natural regional.

Para a estação de amostragem em Ponte Nova, junto às nascentes do rio Tietê, foi possível verificar, para a maioria dos metais pesados estudados, a predominância da contribuição natural litólica ao longo do perfil de profundidade, com exceção para o Cu que nos sedimentos mais superficiais (0 - 5 cm) se mostrou com contribuição antrópica, classificada como forte (EF > 6), provavelmente associada ao uso de algicidas no controle de algas no reservatório.

Com relação à estação de Biritiba, foi possível observar que a contribuição natural para a presença dos metais pesados estudados nos sedimentos amostrados

ocorreu somente em profundidade, estando os sedimentos mais superficiais comprometidos com as contribuições antrópicas, moderada para Co e Cr, severa para Ni, forte e muito forte para Cu, Zn, Cd e Pb, dentro de um perfil de distribuição bastante heterogêneo, mostrando uma remobilização em profundidade associada às freqüentes inundações na região.

A estação de Mogi das Cruzes apresentou baixos valores de EF para Co, Cd, Ni e Pb, indicando contribuições naturais, no entanto Cu, Cr e Zn se apresentaram classificadas de severas a muito forte, associadas principalmente aos esgotos domésticos. Contribuições elevadas de Cr também foram encontradas por Mortatti et al, (2010), para a mesma estação de amostragem.

Os resultados observados para Pirapora enfatizaram, de uma forma geral, contribuição natural para a maioria dos metais pesados estudados, com exceção de Zn e Cu, os quais mostraram possíveis contribuições antrópicas de moderada a severa, respectivamente, associadas principalmente aos esgotos domésticos.

5.5.4 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os metais pesados na bacia do rio Tietê

A Figura 27 ilustra a variabilidade espacial dos índices de geo-acumulação (Igeo), calculados a partir dos fundos geoquímicos naturais: regional e global (crosta, sedimentos fluviais e folhelhos) (McLennan, 1995, Martin & Meybeck, 1979, Turekian & Wedepohl, 1961), para os principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb), proposto no item 4.5.8.4. Tais comparações foram representadas em termos das concentrações médias do perfil de profundidade dos sedimentos amostrados em cada estação (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora), ao longo da bacia do alto rio Tietê.

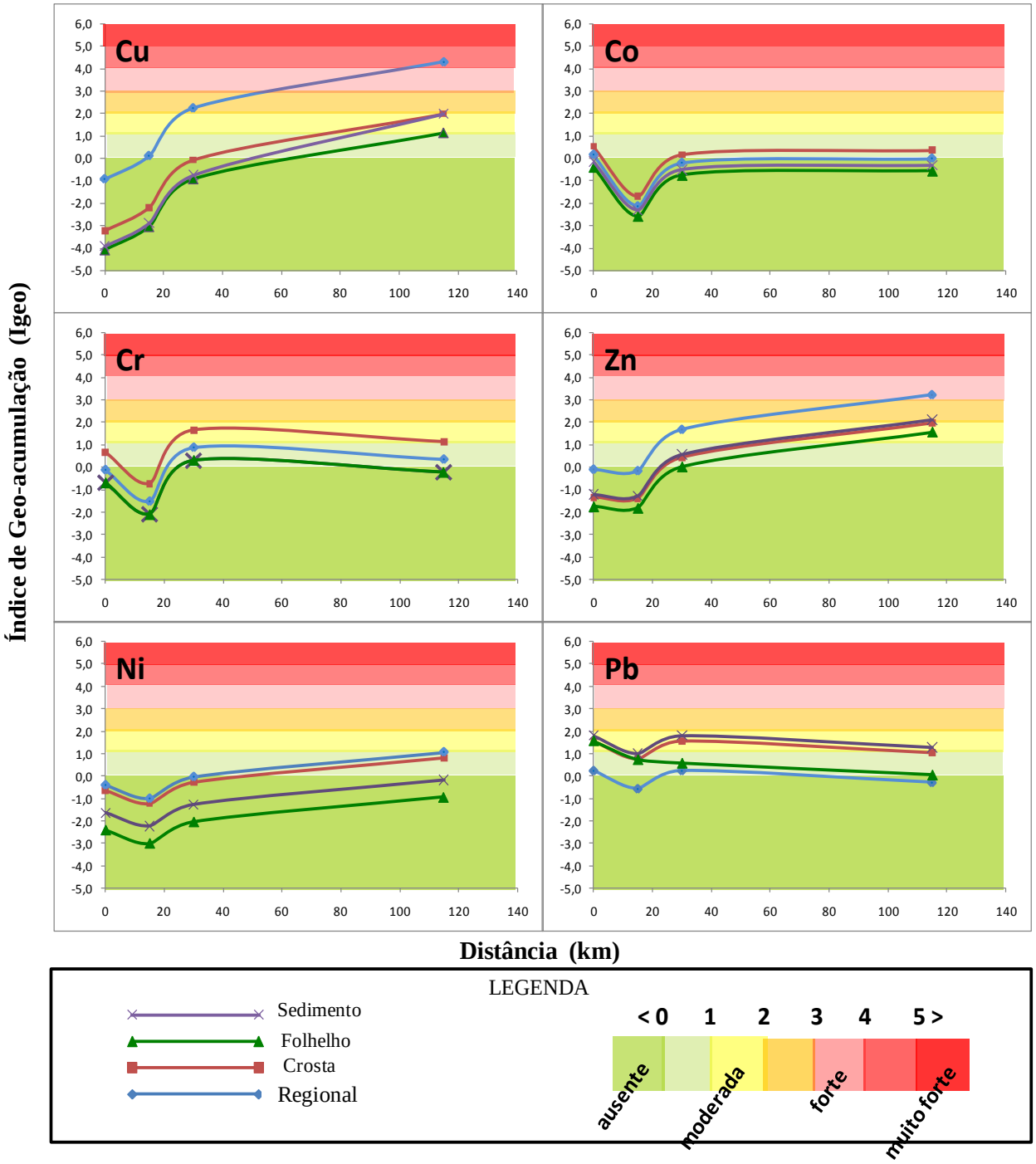

Figura 27. Variabilidade espacial dos índices de Geo-acumulação (Igeo), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para os principais metais pesados nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê

Para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba os valores de Igeo calculados para o Cu, tendo como base os diferentes fundos geoquímicos naturais, se mostraram similares e dentro da classe de ausência de poluição, enquanto que para Mogi das Cruzes ficou evidenciada a divergência de classificações com respeito ao Igeo, sendo poluição moderada de Cu quando utilizado o fundo geoquímico regional e ausente quando utilizado os critérios globais. Em Pirapora a classe de poluição foi considerada forte quando utilizado o fundo geoquímico regional e de ausente a moderada quando utilizado os critérios globais.

Para o Co, as estações Ponte Nova e Biritiba foram classificadas como ausente poluição, sendo similares para todos os critérios adotados. As estações de amostragem de Mogi das Cruzes e Pirapora foram classificadas como moderada quando utilizado o fundo geoquímico referente à crosta e ausente para os demais valores de referência.

Para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba, os valores de Igeo calculados para Cr, utilizando os diferentes fundos geoquímicos naturais, se mostraram similares e dentro da classe de ausência de poluição, porém quando utilizado o fundo geoquímico referente à crosta a classificação foi moderada. O mesmo ocorreu para Mogi das Cruzes e Pirapora, classificadas como moderada poluição antrópica de Cr quando utilizados os fundos geoquímicos referentes à crosta e regional, sendo que para os demais fundos geoquímicosestudados estas estações não apresentaram poluição do referido metal.

Para as estações de amostragem de Ponte Nova e Biritiba que os valores de Igeo calculados para Zn, a partir dos diferentes fundos geoquímicos, se mostraram similares e dentro da classe de poluição ausente. Já para Mogi das Cruzes quando utilizado o fundo geoquímico natural regional, a poluição de Zn foi classificada como moderada, sendo esta classificação subestimada quando utilizados os critérios globais. Para Pirapora, ao utilizar o critério regional, a poluição de Zn é classificada como forte e novamente subestimada, quando utilizado os critérios globais.

Nas estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes os valores de Igeo calculados para Ni se mostraram similares e dentro da classificação ausente, tendo como base os diferentes fundos geoquímicos, exceto para Pirapora, que foi classificada como poluição moderada de Ni, quando utilizado o fundo geoquímico regional, sendo que para os critérios globais a classificação foi ausente.

Para Ponte Nova a poluição de Pb foi classificada como moderada quando utilizado o fundo geoquímico regional e os critérios globais. Já a em Biritiba ocorreu moderada poluição de Pb, independente do fundo geoquímico global utilizado, porém sendo classificada como ausente quando utilizado o critério regional. Em Mogi das Cruzes e Pirapora a classificação da poluição do Pb foi ausente quando utilizado os fundos geoquímicos regional e folhelhos, porém estas estações foram classificadas como poluição moderada de Pb quando utilizado os outros critérios globais adotados.

Pode ser observada na Figura 28 a variabilidade espacial dos índices de geo-acumulação, estimados a partir dos fundos geoquímicos: regional e global (crosta, folhelhos e sedimentos fluviais) para o Cd. Tal comparação é representada pelo perfil médio em cada estação de amostragem (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora), ao longo da bacia do alto rio Tietê.

Diferentemente dos metais apresentados anteriormente, o Cd apresentou valores de Igeo elevados quando calculados utilizando os fundos geoquímicos globais, porém dentro da classificação ausente, para Ponte Nova e Biritiba, e para as demais estações de amostragem a classificação foi moderada, quando utilizado o critério regional.

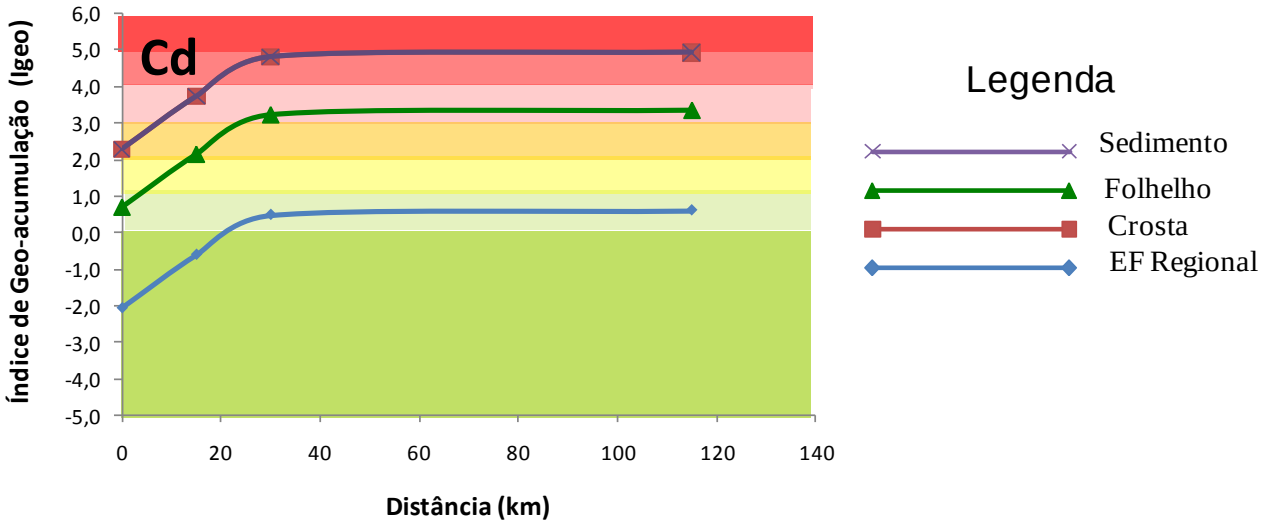

Figura 28. Variabilidade espacial dos índices de Geo-acumulação (Igeo), estimados a partir do fundo geoquímico natural regional, composição média da crosta terrestre, composição média dos folhelhos e composição média dos sedimentos, para o Cd nas quatro estações de amostragem na bacia do alto rio Tietê

De uma forma similar ao observado nos critérios de EF, os índices de geo-acumulação calculados a partir dos critérios globais (crosta, folhelhos e sedimentos fluviais) se mostraram superestimados ou subestimados em relação àqueles calculados de acordo com o fundo geoquímico natural regional, para todos os metais estudados, devido ao fato das concentrações desses metais serem distintas entre os critérios adotados. Para a bacia do alto rio Tietê, ficou evidenciado que o critério regional se mostrou mais adequado para determinação das classes de poluição.

A Figura 29 ilustra os índices de geo-acumulação (Igeo) e classes de poluição calculados, utilizando o fundo geoquímico regional, para os principais metais pesados (Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb) dos sedimentos de fundo, ao longo dos perfis de profundidade, para as estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora na bacia do alto rio Tietê, de acordo com o proposto no item 4.5.8.4.

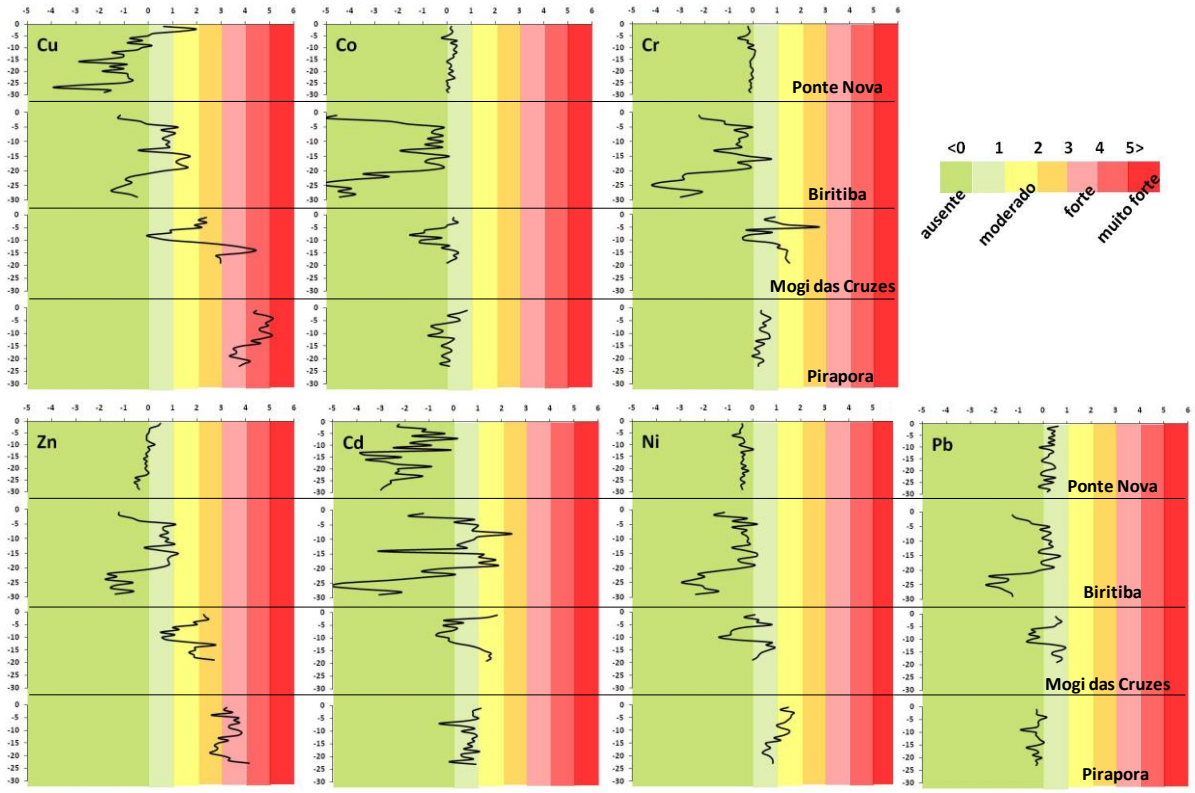

Figura 29. Índices de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados, ao longo dos perfis de profundidade, nas estações de amostragem do alto rio Tietê (Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora)

Para a estação de Ponte Nova, junto às nascentes do rio Tietê, foi possível verificar para a maioria dos metais pesados estudados, baixos valores de Igeo, mostrando de uma maneira geral a classe de ausência de poluição, ao longo do perfil de profundidade, com exceção para o Cu, que nos sedimentos mais superficiais, apresentou uma classe de poluição já considerada moderada (Igeo entre 1 e 2), enquanto que em profundidade, nenhuma poluição foi observada.

Com relação à estação de Biritiba, o mesmo comportamento foi observado, sem qualquer poluição para Co, Cr, Zn, Ni e Pb, enquanto que para Cu e Cd, os valores de Igeo foram 1-2, o que significou um grau de poluição também moderado, dentro de um perfil de distribuição bastante heterogêneo, mostrando uma remobilização constante em profundidade.

A estação de Mogi das Cruzes apresentou baixos valores de Igeo para Co, Ni e Pb, indicando nenhum tipo de poluição, no entanto Cr, Zn e Cd se apresentaram dentro das classes de poluição de moderada a forte (Igeo 2-3). Os índices verificados para Cu se mostraram preocupantes, dentro da classe de poluição considerada forte (Igeo 3-4), associadas principalmente aos esgotos domésticos e com variabilidade ao longo do perfil, indicando possível remobilização desses sedimentos, principalmente devido às inundações freqüentes na região, como comentado anteriormente.

Os resultados apresentados para Pirapora se mostraram de uma forma geral, moderados para a maioria dos metais pesados estudados, mas preocupantes com relação ao Cu e Zn, os quais apresentaram elevados índices (Igeo 3-4) dentro da classe de poluição considerada forte, oriunda de possíveis contribuições antrópicas associadas principalmente aos esgotos domésticos.

5.6 Avaliação dos critérios de toxicidade de metais pesados em função da biodisponibilidade

5.6.1 Extração sequencial e distribuição dos metais pesados entre as principais frações geoquímicas

A realização da extração seqüencial seletiva, descrita no item 4.5.9.1, permitiu avaliar a distribuição dos principais metais pesados, nos sedimentos de fundo do

alto rio Tietê, em quatro frações geoquímicas distintas (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e Fração S4: matéria orgânica). A soma dessas quatro frações compuseram a fase considerada biodisponível, enquanto que a diferença entre o total extraído na fusão e a fase biodisponível representou a fase residual.

Os resultados detalhados das concentrações dos principais metais pesados nas fases biodisponível, frações S1 a S4, e residual para todas as amostras de sedimentos de fundo nas quatro estações de amostragem do alto Tietê encontram-se na Tabela 1A a 16A (Apêndice A).

A Figura 30 ilustra a distribuição dos principais metais pesados nas principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) para os sedimentos de fundo da estação de Ponte Nova, ao longo da bacia do alto rio Tietê. As porcentagens de distribuição dos metais foram determinadas utilizando a concentração média do perfil de sedimentos de fundo amostrados.

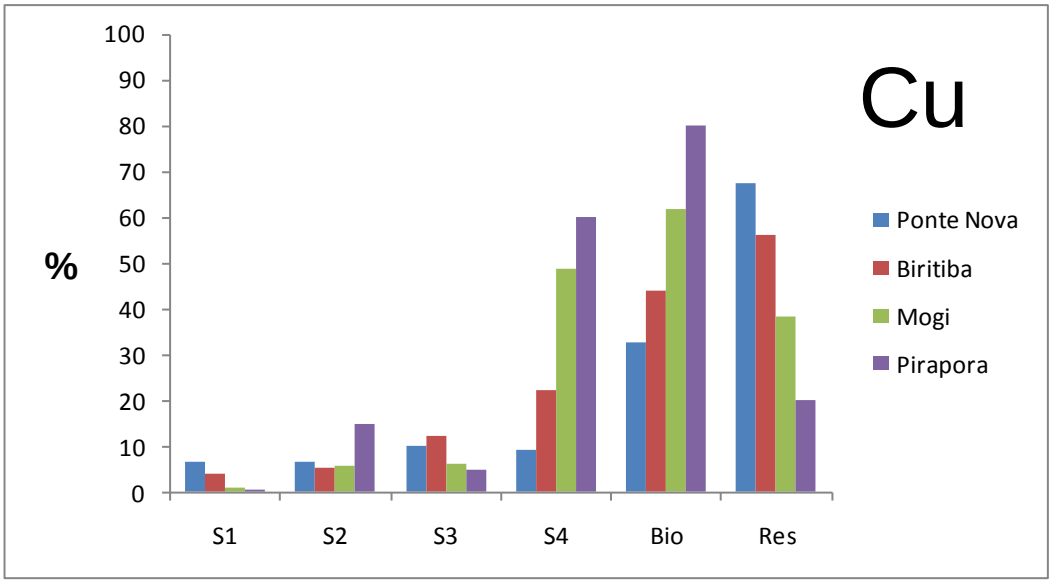

Figura 30. Distribuição de Cu nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Pode ser verificado que o Cu, para a estação de Ponte Nova, mostrou-se mais concentrado na fase residual (67%), e menos concentrado na fase biodisponível (33%). Nesta fase a porcentagem de Cu foi de 7% associado à fração

solúvel+trocável (S1), 7% a fração de ácidos solúveis ou carbonatos (S2), 10% a fração óxidos de Fe e Mn (S3) e 9% a fração da matéria orgânica.

Para a estação de amostragem de Biritiba, os resultados observados para Cu foram similares, se mostrando também mais concentrados na fase residual (56%) e em menor concentração na fase biodisponível (44%), sendo que nesta fase, o Cu se mostrou principalmente associado às frações da matéria orgânica (23%) e óxidos de Fe e Mn (12%).

Diferentemente, em Mogi das Cruzes, 38% do Cu total extraído representou à fase residual e 62% a biodisponível, sendo que nesta fase 49% do Cu se mostrou associado à fração de matéria orgânica (S4). O mesmo foi observado para a estação de amostragem de Pirapora, onde apenas 20% do Cu foram verificados na fase residual e 80% na fase biodisponível, estando nesta fase associado principalmente à fração S4 correspondente a matéria orgânica (60%). Tais resultados se mostraram similares aos obtidos por Bevilacqua et al., (2009) e Silva et al., (2002), em estudos correlatos na mesma região, estando possivelmente associados aos efluentes urbanos, uma fez que a fração relativa aos óxidos de Fe e Mn, para ambas as estações de amostragem, foi bastante baixa (<10%).

Tal ocorrência para Cu, principalmente ligada à matéria orgânica, é explicada por Jackson (1978) dentro da interação com a matéria orgânica por adsorção e principalmente por complexação, formando humato-complexos.

A Figura 31 ilustra a partição de Co dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

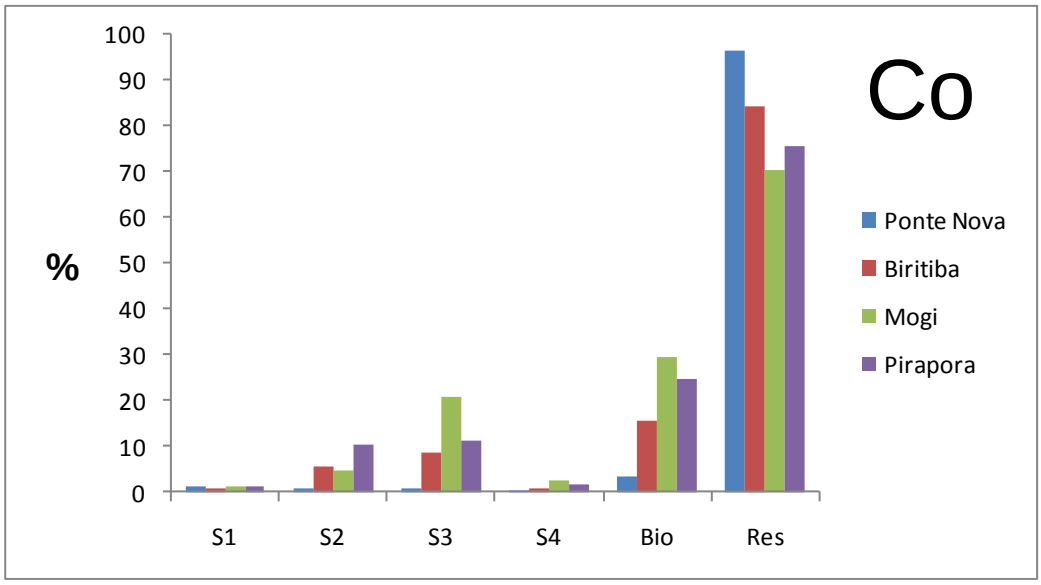

Figura 31. Distribuição de Co nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Foi possível verificar que o Co na bacia do alto rio Tietê se mostrou, de uma forma geral, mais concentrado na fase residual, portanto menos móvel, em todas as estações de amostragem.

Para Ponte Nova, a fase residual apresentou um valor expressivo de Co na fase residual (97%), sendo que apenas 3% desse metal encontram-se na fase biodisponível, associados principalmente a fração S1 (solúvel+trocável).

Foi possível verificar que 84% do Co extraídos dos sedimentos amostrados na estação de Biritiba, se mostraram associados à fase residual e somente 16% na fase biodisponível. Nessa fase, o Co esteve se mostrou principalmente associado aos óxidos de Fe e Mn e ácidos solúveis.

Já para a estação de Mogi das Cruzes a presença de Co na fase residual (70%) decresceu em relação às estações anteriores, aumentando na fase biodisponível (30%), sendo que o Co mostrou-se associados principalmente aos óxidos de Fe e Mn.

Em Pirapora, 75% do total de Co analisado encontram-se na fase residual e 25 % na fase biodisponível, com predomínio similar ao observado em Biritiba, para os óxidos de Fe e Mn.

A Figura 32 ilustra a partição de Cr dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê.

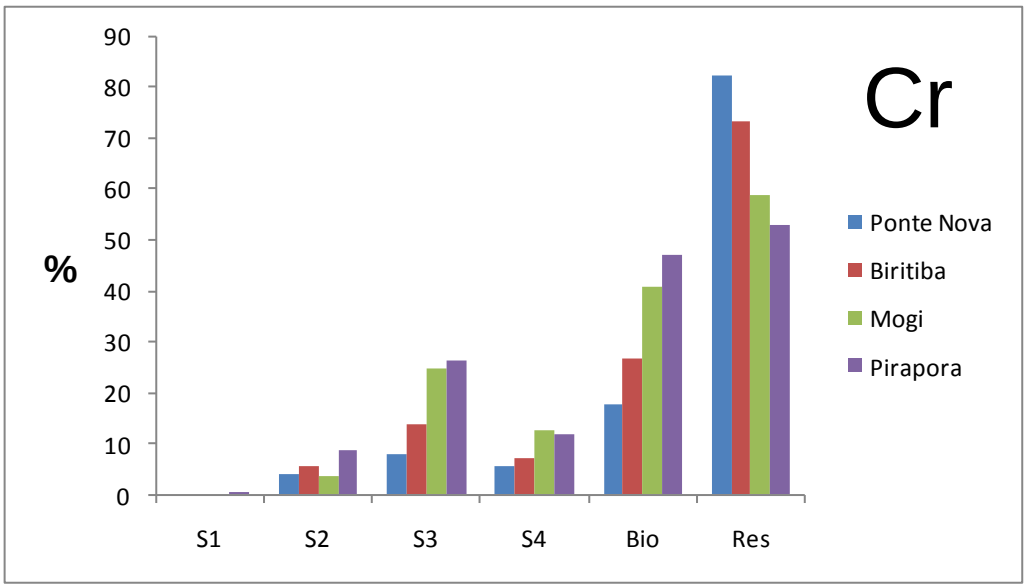

Figura 32. Distribuição de Cr nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Para a estação de amostragem de Ponte Nova, o Cr apresentou-se ligado principalmente a fase residual (82%), sendo que apenas 18% se mostram na fase biodisponível. Onde foi possível observar um predomínio de ligações com os óxidos de Fe e Mn (46%).

Comportamento similar pode ser observado para a estação de Biritiba, onde o Cr se mostrou principalmente ligado à fase residual (73%) e 27% na fase biodisponível. Da mesma forma associado principalmente aos e óxidos de Fe e Mn.

Na estação de amostragem de Mogi das Cruzes o Cr mostrou-se distribuído na fase residual (59%) e na fase biodisponível (41%), estando associados principalmente aos óxidos de Fe e Mn.

A estação de Pirapora apresentou-se similar a Mogi das Cruzes, sendo que 53%, do total de Cr extraído, foram determinados na fase residual e 47% na fase biodisponível, estando principalmente associados aos óxidos de Fe e Mn, diferentemente ao verificado por Silva et al., (2002), onde a fração predominante foi a matéria orgânica, sendo ainda diferente ao obtido por Bevilacqua et al., (2009),

onde as frações ácido solúvel e matéria orgânica foram de 36 e 42%, respectivamente.

A Figura 33 ilustra a partição de Zn dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê.

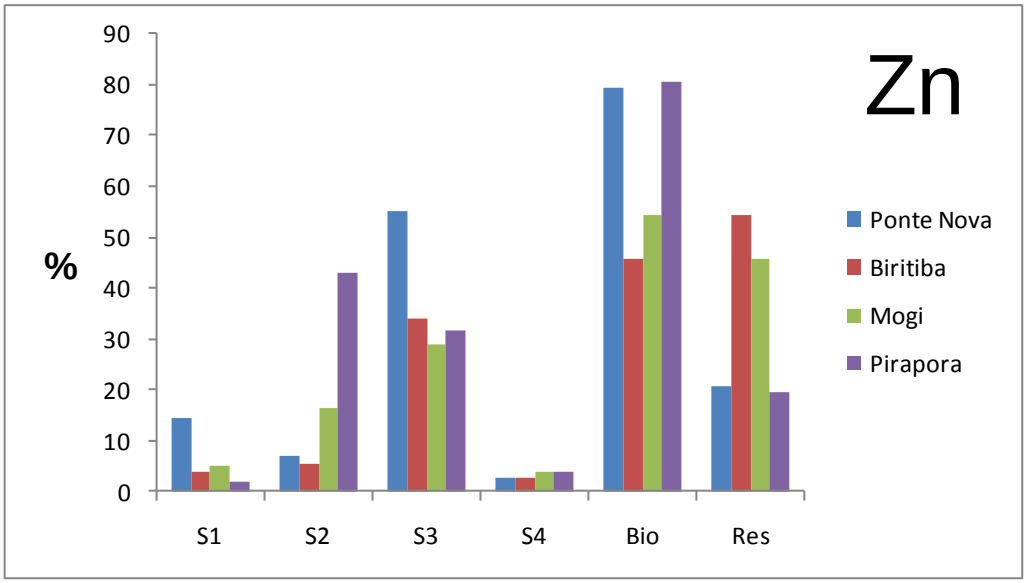

Figura 33. Distribuição de Zn nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Foi possível verificar que a Ponte Nova o Zn mostrou-se associado principalmente na fase biodisponível (79%), estando principalmente associados aos óxidos de Fe e Mn (29%).

Para a estação de amostragem de Biritiba, 54% do Zn mostraram-se associado à fase residual (54%), e 46% a fase biodisponível, estando principalmente associados a fração S3 (34%), ou seja, aos óxidos de Fe e Mn.

Comportamento similar pode ser observado para a estação de Mogi das Cruzes, onde 46% do total de Zn extraído estiveram na fase residual e 54% na fase biodisponível, estando principalmente associado à fração dos óxidos de Fe e Mn.

Para a estação de amostragem de Pirapora 20% do Zn encontram-se na fase residual e 80% na fase biodisponível, sendo que nessa fase as concentrações de Zn encontram-se associadas principalmente as frações S2 (43%) correspondente ácidos solúveis ou carbonatos e S3 (32%) na fração de óxidos de Fe e Mn.

Resultados similares foram observados por Silva et al., (2002) e Bevilacqua et al., (2009), para a mesma região de estudo.

De uma forma geral, o Zn se mostrou preocupante, para toda a bacia do alto rio Tietê, face à facilidade de incorporação na biota, devido ao alto grau de biodisponibilidade verificado nessa região.

A Figura 34 ilustra a partição de Cd dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê.

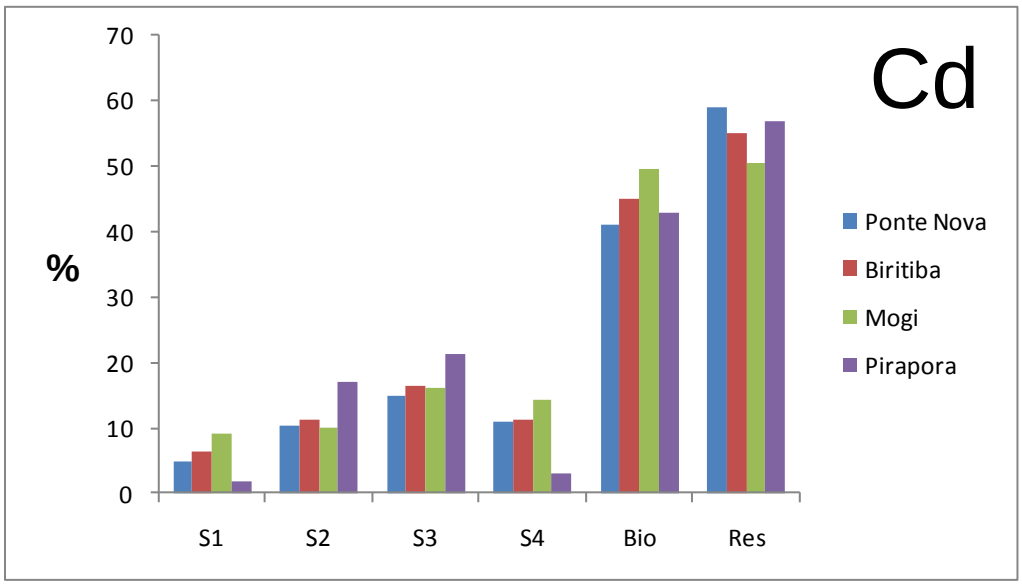

Figura 34. Distribuição de Cd nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Para a estação de amostragem de Ponte o Cd se mostrou distribuído entre as fases biodisponível (41%) e residual (59%). Sendo que todas as frações geoquímicas apresentaram o Cd, sendo 5% na fração solúvel + trocável (S1), 10% na fração ácido solúvel e carbonatos (S2), 15% na fração associados aos óxidos de Fe e Mn e 11% associado à matéria orgânica. Tais distribuições também foram observadas por Silva et al., (2002) ao estudar a represa Billings, próxima a região de estudo.

Comportamento similar foi verificado para Biritiba, onde o Cd mostrou-se igualmente distribuído entre as fases biodisponível (45%) e residual (55%), estando principalmente associado aos óxidos de Fe e Mn (16%).

O Cd, em Mogi das Cruzes, também se mostrou igualmente dividido entre a fase biodisponível (50%) e residual (50%), sendo que na fase biodisponível o Cd se mostrou principalmente associado aos óxidos de Fe e Mn (16%) e matéria orgânica (14%), caso similar foi verificado por Silva et al., (2002), no reservatório Billings, próximo a área de estudo.

Para a estação de amostragem de Pirapora a fase biodisponível (47%) foi similar a residual (57%), com uma distribuição de Cd associados principalmente as frações S2 (17%) e S3 (21%), sendo similar aos valores determinados por Silva et al., (2002), para a mesma região de estudo.

De forma geral o Cd, na bacia do alto rio Tietê, se mostrou igualmente dividido entre as fases biodisponível e residual, tendo sua maior concentração nas frações dos óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica, mostrando que dessa forma esse metal pode ser altamente suscetível à degradação e disponibilidade ao meio fluvial. A Figura 35 ilustra a partição de Ni dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê.

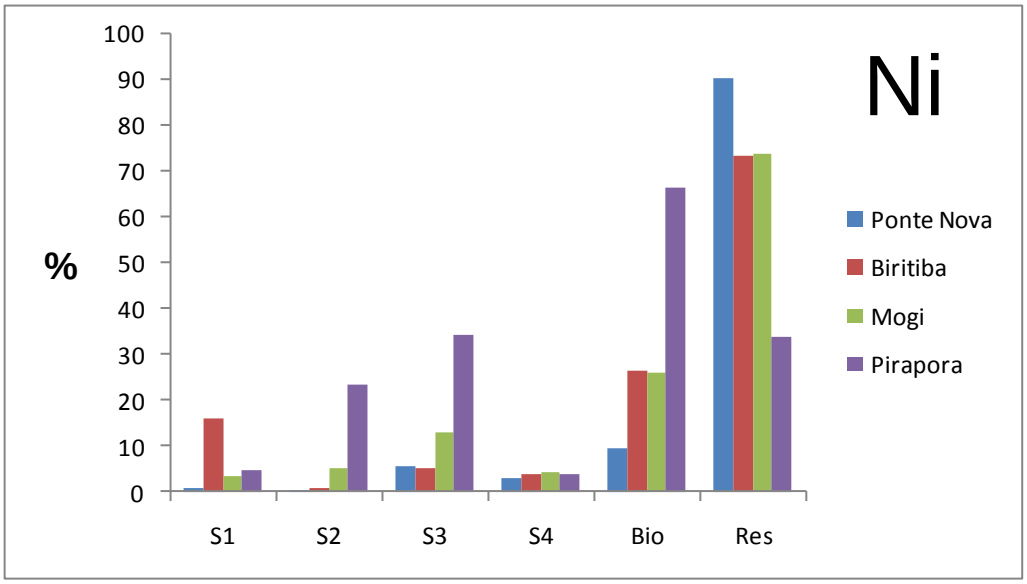

Figura 35. Distribuição de Ni nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Foi possível verificar que o Ni, para a estação de amostragem de Ponte Nova, esta associado principalmente a fase residual (90%), sendo que apenas 10% representam a fase biodisponível, estando nessa fase associado principalmente as frações dos ácidos solúvel ou carbonatos (S2).

Comportamento similar pode ser observado para a estação de amostragem de Biritiba, onde o Ni também se mostrou associado, principalmente a fase residual (74%) e apenas 26% esta esteve associado à fase biodisponível. Estando principalmente associado à fração solúvel+ trocável (16%).

Valores similares de biodisponibilidade de Ni foram observados na estação de Mogi das Cruzes, sendo 26% na fase biodisponível e 74% na fase residual. Porém apresentando-se principalmente associados à fração dos óxidos de Fe e Mn (13%).

Em Pirapora evidenciou-se resultados elevados de biodisponibilidade de Ni (66%) sendo que apenas 34% na estão fase residual. Estando associados principalmente aos óxidos de Fe e Mn. Tal biodisponibilidade também foi verificada por Silva et al., (2002) e Bevilacqua et al., (2009). As elevadas concentrações de Ni verificadas nessa região, associadas à elevada porcentagem de biodisponibilidade já se mostram preocupantes com respeito à possível toxicidade de metal pesado.

A Figura 36 ilustra a partição de Pb dentre as principais frações biodisponíveis (S1, S2, S3 e S4) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê.

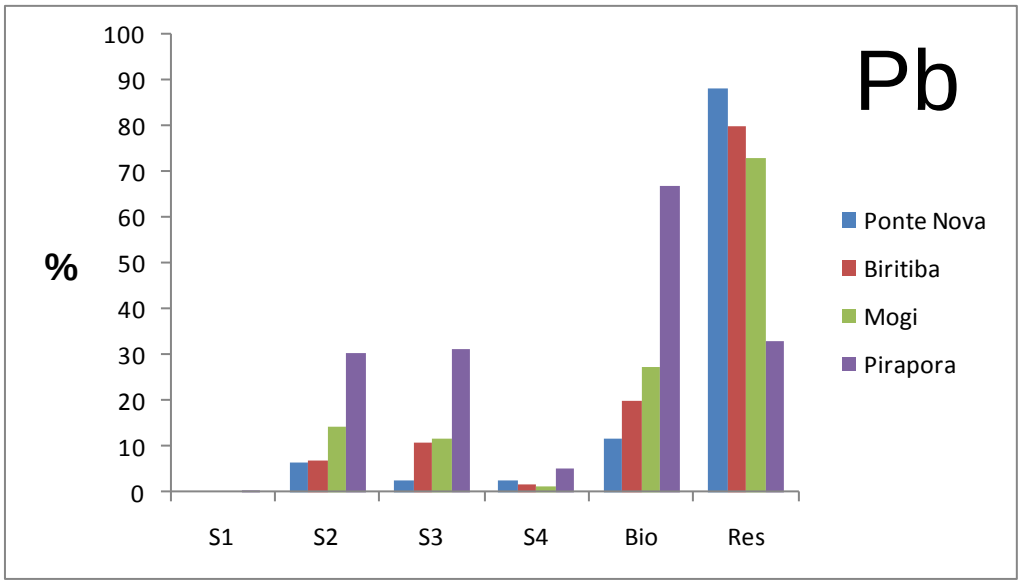

Figura 36. Distribuição de Pb nas principais frações biodisponíveis (fração S1: solúvel e trocável; fração S2: ácido solúvel ou carbonatos; fração S3: óxidos de Fe e Mn e fração S4: matéria orgânica) e fases geoquímicas (biodisponível e residual) nos sedimentos de fundo, em seus perfis médios, na bacia do alto rio Tietê

Pode ser verificado que para a estação de amostragem de Ponte Nova o Pb encontrou-se associado principalmente a fase residual (88%) sendo que apenas 12% esta associado a fase biodisponível. Nesta fase o Pb esta associados principalmente as frações ácido solúvel+ carbonatos (6%) .

O mesmo é verificado em Biritiba onde 80% do Pb esta associado a fase residual e 20% na fase biodisponível, distribuído nessa fase em 7% na fração dos ácidos solúvel + carbonatos (S2), 11% na fração dos óxidos de Fe e Mn (S3).

Na estação de amostragem de Mogi das Cruzes a diferença entre as fases residual (73%) e biodisponível (27%) começa a diminuir, sendo que para a fase biodisponível o Pb foi extraído principalmente nas frações S2 (14%) e S3 (12%).

Para Pirapora houve uma inversão, pois o Pb mostrou-se principalmente associado a fase biodisponível (67%) e apenas 33% na fase residual. Na fase biodisponível o Pb esta associado principalmente aos ácidos solúvel ou carbonatos (30%) e óxidos de Fe e Mn (31%). Tais valores foram preocupantes pela facilidade de entrada desse metal pesado na biota, possivelmente associado com efluentes urbanos, domésticos e industriais. Valores de distribuição similares, entre as fase biodisponível e residual foram observados por Silva et al., (2002) e Bevilacqua et al., (2009), para a mesma região de estudo.

5.6.2 Determinação de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) com extração simultânea de metais pesados (SEM)

Utilizando o método dos sulfetos volatilizados após ataque ácido a frio (AVS) e extração simultânea de metais pesados (SEM) e os critérios de biodisponibilidade, propostos no item 4.5.9.2 foi possível determinar a biodisponibilidade de metais pesados nos sedimento de fundo para as estações de amostragem de Ponte Nova, Biritiba, Mogi das Cruzes e Pirapora, em perfil de profundidade e avaliar qual o melhor critério de biodisponibilidade a ser adotado.

A Tabela 16 apresenta os resultados das concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e os três critérios utilizados, referentes à estação de Ponte Nova, próxima as nascentes do rio Tietê, incluindo as concentrações ao longo do perfil e os respectivos desvios padrão.

Uma melhor discussão dos resultados de AVS e SEM obtidos para os sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para estação de amostragem de Ponte Nova ao longo da bacia do alto rio Tietê, pode ser realizada pela análise direta da Figura 37, na qual são apresentados os diferentes critérios propostos.

Tabela 16. Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Ponte Nova, na bacia do alto Tietê.

Ponte Nova	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	C	SEM	AVS	SEM/AVS	SEM-AVS	(SEM-AVS)/C_{org}
prof (cm)				(μmol g^{-1})				(%)	(μmol g^{-1})			(μmol g^{-1})	(μmol g C^{-1})
0-1	0,021	0,019	0,014	0,395	0,003	0,004	0,011	6,29	0,47	0,10	4,67	0,37	5,84
1-2	0,018	0,011	0,014	0,541	0,003	0,004	0,018	6,24	0,61	0,10	6,08	0,51	8,14
2-3	0,015	0,006	0,013	0,457	0,003	0,003	0,022	5,64	0,52	0,10	5,20	0,42	7,44
3-4	0,021	0,008	0,041	0,581	0,003	0,027	0,025	5,06	0,71	0,10	7,06	0,61	11,97
4-5	0,024	0,006	0,026	0,597	0,005	0,004	0,040	4,92	0,70	0,10	7,02	0,60	12,24
5-6	0,016	0,006	0,017	0,569	0,003	0,003	0,033	4,79	0,65	0,10	6,47	0,55	11,41
6-7	0,021	0,015	0,013	0,548	0,007	0,010	0,021	4,63	0,64	0,10	6,36	0,54	11,56
7-8	0,009	0,006	0,016	0,320	0,003	0,026	0,012	4,52	0,39	0,10	3,91	0,29	6,44
8-9	0,039	0,008	0,027	0,507	0,003	0,003	0,035	4,76	0,62	0,10	6,23	0,52	11,00
9-10	0,055	0,000	0,020	0,674	0,004	0,009	0,034	4,38	0,80	0,10	7,95	0,70	15,89
10-11	0,027	0,010	0,026	0,329	0,003	0,003	0,018	4,24	0,42	0,10	4,16	0,32	7,47
11-12	0,004	0,008	0,036	0,547	0,006	0,003	0,027	3,38	0,63	0,10	6,32	0,53	15,75
12-13	0,003	0,010	0,039	0,458	0,003	0,006	0,023	3,29	0,54	0,10	5,43	0,44	13,43
13-14	0,009	0,006	0,021	0,308	0,003	0,019	0,020	3,18	0,39	0,10	3,86	0,29	9,00
14-15	0,002	0,026	0,036	0,475	0,003	0,004	0,022	3,28	0,57	0,10	5,68	0,47	14,27
15-16	0,012	0,006	0,031	0,377	0,003	0,004	0,019	3,30	0,45	0,10	4,53	0,35	10,69
16-17	0,017	0,012	0,035	0,590	0,004	0,004	0,025	3,07	0,69	0,10	6,87	0,59	19,11
17-18	0,017	0,006	0,036	0,331	0,003	0,014	0,024	2,98	0,43	0,30	1,44	0,13	4,38
18-19	0,019	0,007	0,043	0,552	0,004	0,013	0,022	2,95	0,66	0,30	2,20	0,36	12,19
19-20	0,002	0,007	0,014	0,283	0,003	0,006	0,015	2,83	0,33	0,10	3,30	0,23	8,11
20-21	0,003	0,006	0,037	0,456	0,003	0,004	0,019	2,85	0,53	0,20	2,64	0,33	11,55
21-22	0,001	0,013	0,024	0,335	0,003	0,006	0,012	2,77	0,39	0,10	3,94	0,29	10,62
22-23	0,003	0,006	0,047	0,533	0,003	0,004	0,025	2,69	0,62	0,10	6,21	0,52	19,37
23-24	0,000	0,005	0,047	0,353	0,003	0,003	0,009	2,66	0,42	0,10	4,20	0,32	12,01
24-25	0,010	0,005	0,016	0,329	0,003	0,003	0,023	2,69	0,39	0,20	1,94	0,19	7,01
25-26	0,003	0,021	0,033	0,341	0,003	0,003	0,015	2,75	0,42	0,10	4,19	0,32	11,63
26-27	0,002	0,010	0,019	0,230	0,003	0,008	0,019	2,83	0,29	0,10	2,92	0,19	6,80
27-28	0,021	0,005	0,037	0,366	0,003	0,003	0,018	2,77	0,45	0,10	4,52	0,35	12,70
28-29	0,019	0,009	0,027	0,374	0,003	0,004	0,020	2,73	0,46	0,10	4,56	0,36	13,07
média	0,014	0,009	0,028	0,440	0,003	0,007	0,022	3,74	0,52	0,12	4,82	0,40	11,07
SD	0,012	0,005	0,011	0,117	0,001	0,007	0,007	1,14	0,13	0,06	1,68	0,14	3,70

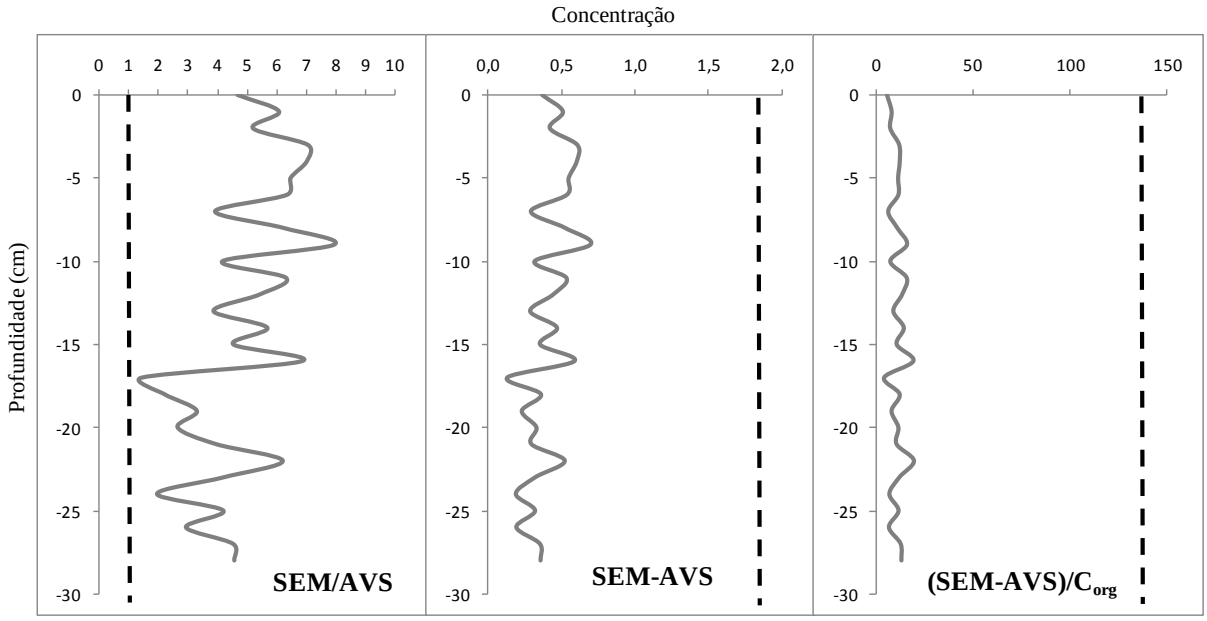

Figura 37. Relacionamento SEM e AVS, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Ponte Nova, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos e seus limites

Para a estação de amostragem de Ponte Nova foi possível observar que a utilização do critério SEM/AVS mostrou valores superiores a 1, sendo que ao longo do perfil a média obtida foi de 4,82±1,68 $\mu mol.g^{-1}$, o que configurou um potencial de biodisponibilidade de metais pesados. Tal ocorrência se mostrou influenciada pelas baixas concentrações dos metais extraídos e principalmente do enxofre volatilizado.

Foi possível observar que os valores calculados utilizando o critério SEM-AVS apresentaram, ao longo do perfil, uma concentração média de 0,40±0,14 $\mu mol.g^{-1}$, inferior ao limite de 1,7, demonstrando uma não biodiponibilidade de metais pesado nos sedimentos de Ponte Nova.

A utilização do critério (SEM-AVS)/C_{org} configurou, ao longo do perfil de sedimento, uma concentração média de 11,07±3,70 $\mu mol.g^{-1}$, inferior ao índice limite de 130, demonstrando uma não biodisponibilidade de metais pesados. Esse critério tem como vantagem, considerar a normalização da matéria orgânica, o que o critério anterior não proporciona. Dessa forma o critério (SEM-AVS)/C_{org} é o mais recomendado.

A Tabela 17 apresenta os resultados das concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e os três critérios utilizados, referentes à estação de Biritiba, próxima as nascentes do rio Tietê, incluindo as concentrações ao longo do perfil e os respectivos desvios padrão.

Uma melhor discussão dos resultados de AVS e SEM obtidos para os sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para estação de amostragem de Biritiba ao longo da bacia do alto rio Tietê, pode ser realizada pela análise direta da Figura 37, na qual são apresentados os diferentes critérios propostos.

Tabela 17. Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Biritiba, na bacia do alto Tietê.

Biritiba	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	C	SEM	AVS	SEM/AVS	SEM-AVS	(SEM-AVS)/C_{org}
prof (cm)				(μmol g^{-1})				(%)	(μmol g^{-1})			(μmol g^{-1})	(μmol g C^{-1})
0-1	0,003	0,007	0,014	0,072	0,003	0,013	0,021	0,18	0,13	0,10	1,32	0,03	17,81
1-2	0,001	0,005	0,011	0,075	0,003	0,011	0,013	0,24	0,12	0,10	1,17	0,02	7,40
2-3	0,029	0,021	0,013	0,051	0,010	0,024	0,032	1,67	0,18	0,10	1,79	0,08	4,74
3-4	0,029	0,017	0,012	0,018	0,006	0,012	0,012	3,55	0,11	0,10	1,07	0,01	0,19
4-5	0,082	0,016	0,016	0,110	0,011	0,015	0,011	4,76	0,26	0,10	2,61	0,16	3,39
5-6	0,058	0,013	0,017	0,058	0,010	0,024	0,010	3,93	0,19	0,10	1,91	0,09	2,31
6-7	0,056	0,024	0,015	0,023	0,010	0,002	0,018	3,88	0,15	0,10	1,47	0,05	1,21
7-8	0,086	0,054	0,020	0,148	0,028	0,031	0,015	6,43	0,38	0,10	3,82	0,28	4,39
8-9	0,084	0,030	0,023	0,078	0,011	0,005	0,014	5,76	0,25	0,10	2,47	0,15	2,55
9-10	0,057	0,013	0,023	0,048	0,010	0,005	0,014	6,03	0,17	0,10	1,70	0,07	1,16
10-11	0,075	0,042	0,021	0,009	0,008	0,010	0,013	6,22	0,18	0,10	1,78	0,08	1,26
11-12	0,080	0,015	0,018	0,039	0,007	0,005	0,012	6,30	0,18	0,10	1,76	0,08	1,21
12-13	0,051	0,011	0,015	0,022	0,008	0,009	0,011	2,69	0,13	0,10	1,27	0,03	1,01
13-14	0,023	0,006	0,015	0,025	0,008	0,014	0,012	6,10	0,10	0,10	1,03	0,00	0,05
14-15	0,067	0,007	0,017	0,011	0,013	0,013	0,015	6,97	0,14	0,10	1,43	0,04	0,62
15-16	0,115	0,015	0,021	0,096	0,011	0,012	0,014	7,24	0,28	0,10	2,84	0,18	2,53
16-17	0,110	0,036	0,020	0,146	0,018	0,006	0,016	8,48	0,35	0,10	3,53	0,25	2,98
17-18	0,118	0,049	0,024	0,149	0,012	0,009	0,016	9,13	0,37	0,10	3,75	0,27	3,01
18-19	0,100	0,010	0,019	0,080	0,019	0,021	0,014	7,19	0,26	0,10	2,63	0,16	2,26
19-20	0,011	0,006	0,013	0,034	0,004	0,016	0,029	3,37	0,11	0,10	1,13	0,01	0,40
20-21	0,015	0,007	0,017	0,048	0,003	0,014	0,024	0,91	0,13	0,10	1,28	0,03	3,04
21-22	0,008	0,023	0,016	0,040	0,006	0,011	0,022	0,52	0,13	0,10	1,26	0,03	5,03
22-23	0,011	0,011	0,018	0,037	0,003	0,007	0,024	0,95	0,11	0,10	1,10	0,01	1,04
23-24	0,002	0,012	0,016	0,046	0,003	0,006	0,026	0,34	0,11	0,10	1,11	0,01	3,10
24-25	0,005	0,014	0,014	0,053	0,003	0,007	0,018	0,21	0,11	0,10	1,14	0,01	6,55
25-26	0,006	0,005	0,011	0,012	0,003	0,007	0,009	0,39	0,05	0,10	0,53	-0,05	-12,11
26-27	0,009	0,007	0,013	0,016	0,003	0,006	0,021	1,43	0,08	0,10	0,75	-0,02	-1,71
27-28	0,001	0,007	0,014	0,031	0,003	0,015	0,022	5,13	0,09	0,10	0,93	-0,01	-0,13
28-29	0,017	0,007	0,013	0,037	0,003	0,004	0,016	2,69	0,10	0,10	0,97	0,00	-0,11
29-30	0,025	0,007	0,013	0,021	0,003	0,007	0,015	2,01	0,09	0,10	0,91	-0,01	-0,43
média	0,045	0,017	0,016	0,054	0,008	0,011	0,017	3,82	0,17	0,10	1,68	0,07	2,16
SD	0,039	0,013	0,004	0,041	0,006	0,007	0,006	2,79	0,09	0,00	0,89	0,09	4,44

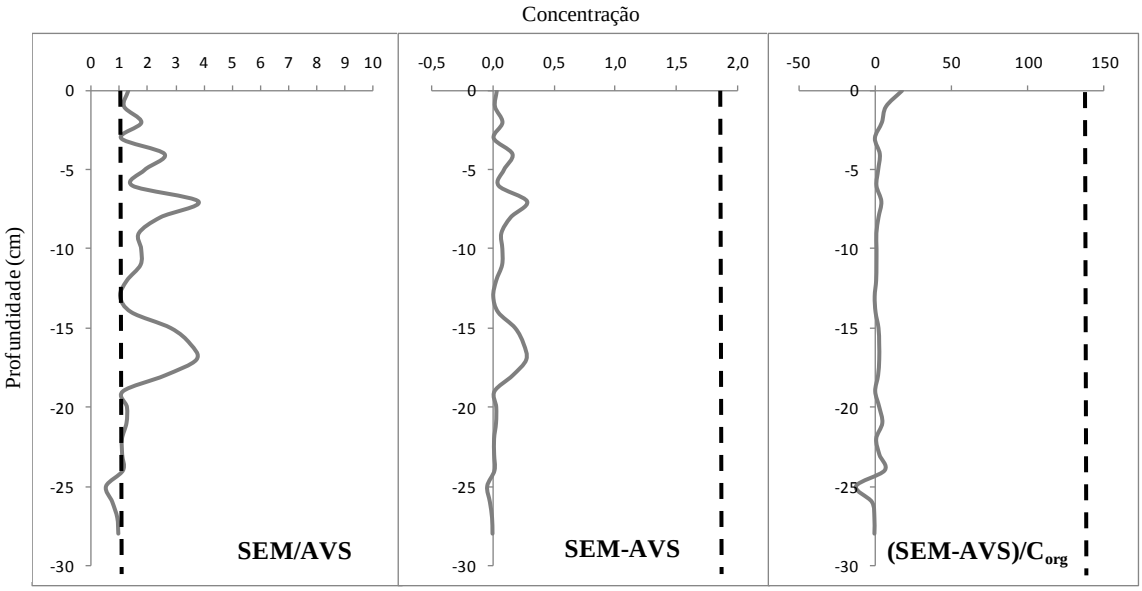

Figura 38. Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Biritiba, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos e seus limites

Foi possível verificar, para a estação de amostragem de Biritiba, que a utilização do critério SEM/AVS mostrou valores superiores a 1, ao longo do perfil de sedimento amostrado, sendo que a média obtida foi de 1,68±0,89 μmol.g^{-1}, o que configurou um potencial de biodisponibilidade de metais pesados. O mesmo observado em Ponte Nova, ocorreu para esta estação, onde as concentrações baixas de SEM e AVS configuraram, para este critério, potencial de biodiponibilidade de metais, o que não foi o observado para os demais critérios

O critério de avaliação de SEM-AVS apresentou valor médio de 0,07±0,09 μmol.g^{-1}, ao longo de todo perfil amostrado, sendo inferior ao índice limite de 1,7, mostrando uma não biodisponibilidade.

O mesmo ocorreu quando se utilizou a normalização da matéria orgânica, sendo que ao longo do perfil, o valor médio foi de 2,16±4,44 μmol.g^{-1}, sendo muito inferior ao índice limite de não biodisponibilidade de 130, mas com a vantagem de se considerar a normalização da matéria orgânica, como discutido anteriormente.

A Tabela 18 apresenta os resultados das concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e os três critérios utilizados, referentes à estação de Mogi das Cruzes, incluindo as concentrações ao longo do perfil e os respectivos desvios padrão.

Uma melhor discussão dos resultados de AVS e SEM obtidos para os sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para estação de amostragem de Mogi das Cruzes ao longo da bacia do alto rio Tietê, pode ser realizada pela análise direta da Figura 39, na qual são apresentados os diferentes critérios propostos.

Tabela 18. Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Mogi das Cruzes, na bacia do alto Tietê.

Mogi	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	C	SEM	AVS	SEM/AVS	SEM-AVS	(SEM-AVS)/C_{org}
prof (cm)				(μmol g^{-1})				(%)	(μmol g^{-1})			(μmol g^{-1})	(μmol g C^{-1})
0-1	0,182	0,029	0,158	0,574	0,019	0,053	0,051	3,98	1,07	2,60	0,41	-1,53	-38,53
1-2	0,184	0,058	0,107	0,501	0,013	0,050	0,087	5,66	1,00	1,39	0,72	-0,39	-6,87
2-3	0,039	0,003	0,018	0,402	0,005	0,029	0,044	3,06	0,54	0,74	0,73	-0,20	-6,59
3-4	0,095	0,040	0,114	0,303	0,008	0,025	0,031	3,40	0,62	0,21	2,94	0,41	11,96
4-5	0,078	0,021	0,216	0,517	0,005	0,039	0,035	2,49	0,91	5,48	0,17	-4,57	-183,19
5-6	0,070	0,016	0,113	0,397	0,006	0,036	0,029	1,89	0,67	3,79	0,18	-3,12	-165,36
6-7	0,018	0,025	0,043	0,122	0,006	0,034	0,036	2,94	0,28	7,11	0,04	-6,83	-232,09
7-8	0,028	0,018	0,103	0,138	0,004	0,009	0,031	1,15	0,33	10,86	0,03	-10,53	-914,73
8-9	0,029	0,010	0,097	0,215	0,004	0,023	0,011	1,34	0,39	8,09	0,05	-7,70	-576,90
9-10	0,046	0,018	0,038	0,195	0,005	0,001	0,019	1,57	0,32	0,50	0,64	-0,18	-11,38
10-11	0,058	0,007	0,030	0,211	0,000	0,014	0,012	3,05	0,33	0,20	1,66	0,13	4,32
11-12	0,181	0,007	0,083	0,141	0,006	0,026	0,034	3,22	0,48	1,80	0,27	-1,32	-41,03
12-13	0,754	0,049	0,155	0,133	0,009	0,061	0,086	3,07	1,25	3,04	0,41	-1,79	-58,52
13-14	0,751	0,061	0,232	0,144	0,018	0,096	0,074	4,14	1,38	2,80	0,49	-1,42	-34,45
14-15	0,455	0,090	0,329	0,209	0,044	0,055	0,099	6,20	1,28	4,00	0,32	-2,72	-43,86
15-16	0,389	0,055	0,419	0,165	0,036	0,039	0,109	7,18	1,21	2,37	0,51	-1,16	-16,14
16-17	0,432	0,062	0,415	0,125	0,028	0,080	0,126	6,79	1,27	0,90	1,41	0,37	5,42
17-18	0,284	0,064	0,266	0,042	0,019	0,038	0,099	6,81	0,81	0,10	8,13	0,71	10,47
18-19	0,514	0,068	0,557	0,044	0,029	0,049	0,168	7,18	1,43	0,10	14,28	1,33	18,49
média	0,241	0,037	0,184	0,241	0,014	0,040	0,062	3,95	0,82	2,95	1,76	-2,13	-119,95
SD	0,241	0,026	0,151	0,161	0,012	0,023	0,044	2,06	0,41	3,03	3,55	3,18	238,26

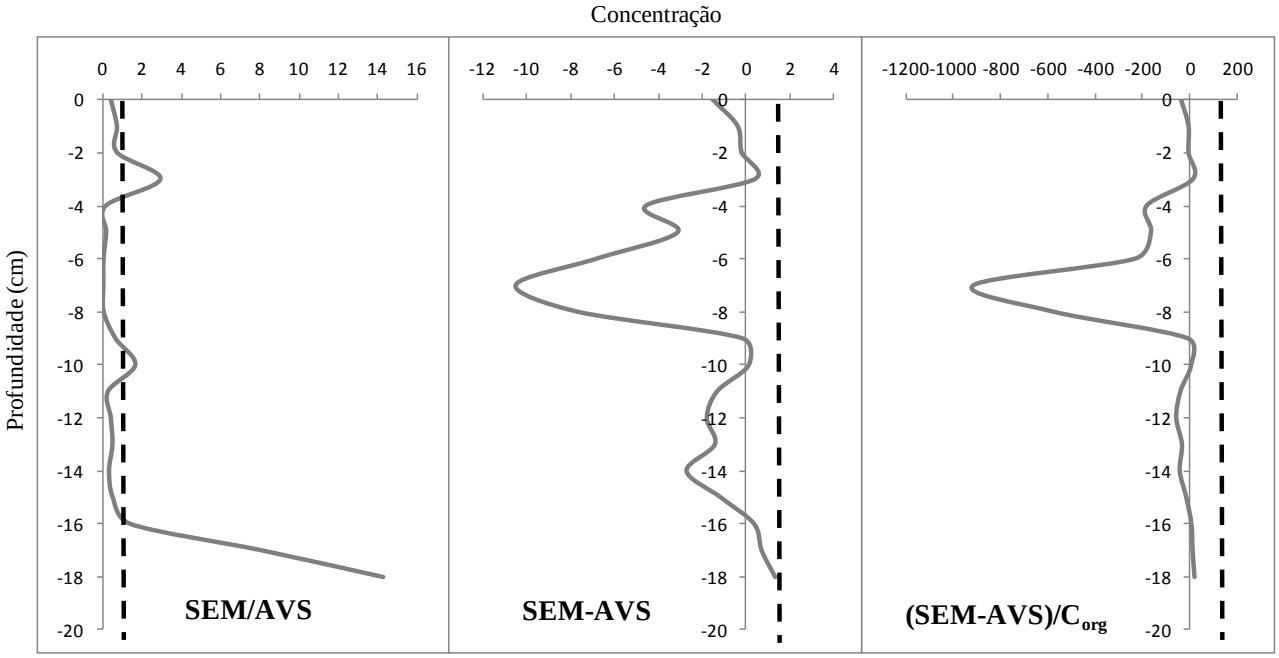

Figura 39. Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes, em perfil de profundidade, utilizando os critérios de avaliação propostos

Para a estação de amostragem de Mogi das Cruzes, utilizando o critério SEM/AVS, o valor médio observado foi de 1,76±3,55 μmol g^{-1}, valor este acima do valor limite 1, indicando um potencial de biodisponibilidade. Isso ocorreu devido ao fato que, a partir dos 17 cm de profundidade os valores de AVS mostraram-se baixos (0,10) como também os valores de SEM, o que configurou um valor de SEM/AVS acima do índice limite.

Ao utilizar o critério SEM-AVS, ao longo do perfil de profundidade da estação de Mogi das Cruzes, o valor médio foi de -2,13±3,18 μmol g^{-1}, sendo abaixo do valor estabelecido de 1,7, caracterizando uma não biodisponibilidade de metais pesados.

O mesmo ocorre para o critério (SEM-AVS)/C_{org} que apresentou um valor médio de -119,95±238,26 μmol g^{-1}, ao longo do perfil de sedimento amostrado, configurando uma não biodisponibilidade.

A Tabela 19 apresenta os resultados das concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e os três critérios utilizados, referentes à estação de Pirapora, incluindo as concentrações ao longo do perfil e os respectivos desvios padrão.

Uma melhor discussão dos resultados de AVS e SEM obtidos para os sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, para estação de amostragem de Pirapora ao longo da bacia do alto rio Tietê, pode ser realizada pela análise direta da Figura 40, na qual são apresentados os diferentes critérios propostos.

Tabela 19. Concentrações dos principais metais pesados, SEM, AVS, teor de carbono orgânico e índices de biodisponibilidade de metais pesados para os sedimentos de fundo, referentes à estação de Pirapora, na bacia do alto Tietê.

Pirapora	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	C	SEM	AVS	SEM/AVS	SEM-AVS	(SEM-AVS)/C_{org}
prof (cm)				(μmol g^{-1})				(%)	(μmol g^{-1})			(μmol g^{-1})	(μmol g C^{-1})
0-1	0,12	0,04	0,20	2,03	0,01	0,29	0,08	2,06	2,77	20,58	0,13	-17,81	-863,39
1-2	0,12	0,04	0,20	2,03	0,01	0,29	0,08	2,06	2,77	21,58	0,13	-18,81	-911,86
2-3	0,11	0,05	0,38	3,56	0,01	0,41	0,13	2,60	4,64	33,25	0,14	-28,61	-1099,65
3-4	0,11	0,05	0,56	5,08	0,01	0,52	0,18	3,14	6,52	44,92	0,15	-38,40	-1223,03
4-5	0,09	0,05	0,50	4,72	0,01	0,49	0,15	3,22	6,00	42,34	0,14	-36,33	-1128,13
5-6	0,07	0,04	0,45	4,35	0,01	0,45	0,12	3,30	5,49	39,75	0,14	-34,26	-1037,86
6-7	0,05	0,04	0,56	5,20	0,01	0,54	0,14	3,19	6,55	39,03	0,17	-32,48	-1018,15
7-8	0,04	0,04	0,68	6,05	0,02	0,62	0,17	3,08	7,61	38,31	0,20	-30,70	-997,02
8-9	0,04	0,05	0,72	6,43	0,02	0,67	0,18	3,32	8,10	47,26	0,17	-39,15	-1179,81
9-10	0,04	0,05	0,77	6,81	0,02	0,72	0,19	3,56	8,59	56,20	0,15	-47,61	-1338,00
10-11	0,05	0,04	0,64	5,47	0,01	0,53	0,16	3,51	6,89	45,99	0,15	-39,09	-1114,80
11-12	0,05	0,03	0,51	4,13	0,01	0,34	0,12	3,46	5,19	35,77	0,15	-30,58	-884,96
12-13	0,07	0,04	0,45	4,06	0,01	0,38	0,12	3,09	5,13	35,16	0,15	-30,02	-970,84
13-14	0,09	0,04	0,39	3,99	0,01	0,42	0,13	2,73	5,07	34,54	0,15	-29,47	-1079,53
14-15	0,47	0,06	0,42	3,68	0,01	0,35	0,19	2,15	5,17	21,73	0,24	-16,56	-770,82
15-16	0,85	0,08	0,45	3,36	0,02	0,27	0,25	1,57	5,28	8,92	0,59	-3,64	-232,66
16-17	0,89	0,06	0,49	3,14	0,02	0,24	0,26	1,47	5,10	4,93	1,03	0,17	11,52
17-18	0,94	0,04	0,53	2,93	0,02	0,20	0,28	1,38	4,92	0,94	5,24	3,98	289,01
18-19	1,03	0,05	0,51	3,95	0,02	0,26	0,27	1,47	6,10	1,16	5,28	4,94	336,10
19-20	1,13	0,07	0,49	4,97	0,02	0,33	0,26	1,56	7,27	1,37	5,31	5,90	377,62
20-21	0,83	0,07	0,47	4,54	0,02	0,30	0,25	1,87	6,48	1,46	4,46	5,03	269,32
21-22	0,52	0,07	0,45	4,11	0,02	0,28	0,24	2,17	5,69	1,54	3,70	4,15	191,36
22-23	0,52	0,07	0,45	4,11	0,02	0,28	0,24	2,17	5,69	2,54	2,24	3,15	145,30
média	0,36	0,05	0,51	4,41	0,01	0,41	0,18	2,57	5,93	26,48	1,32	-20,55	-643,44
SD	0,40	0,01	0,13	1,18	0,00	0,15	0,06	0,79	1,32	18,74	2,02	18,31	617,88

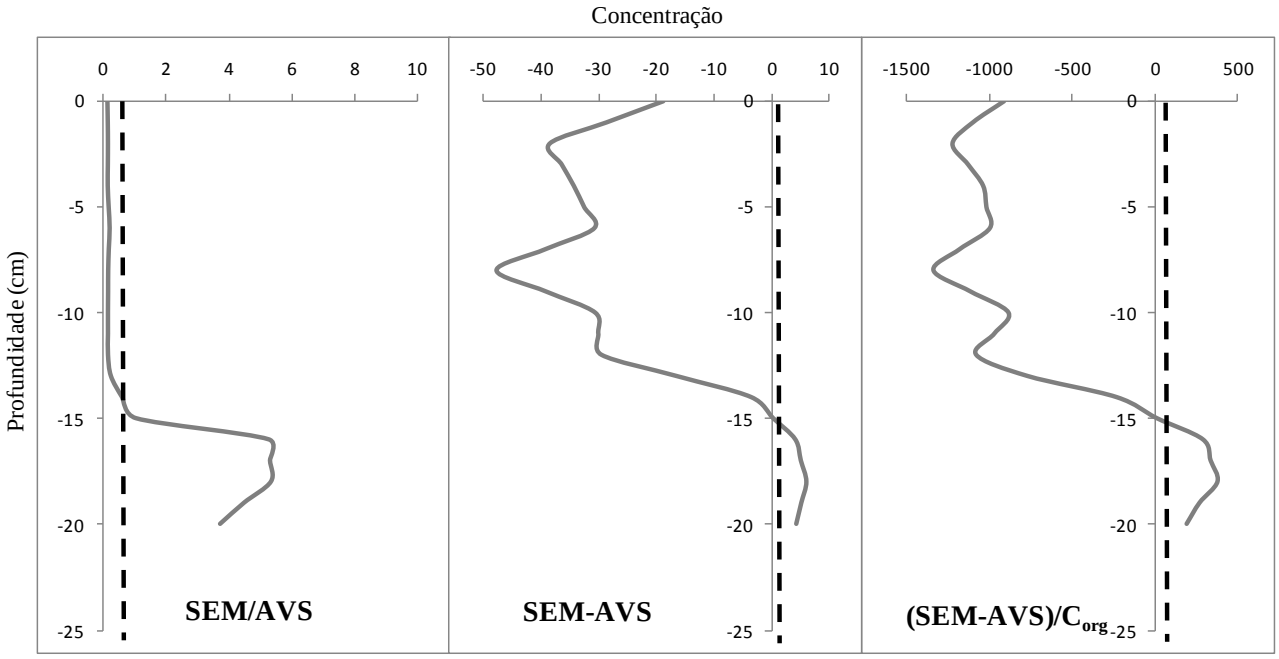

Figura 40. Relacionamento SEM e AVS, determinados nos sedimentos de fundo, na estação de amostragem de Pirapora, em perfil de profundidade, utilizando os critérios propostos

Foi possível verificar, para a estação de amostragem de Pirapora, localizada a jusante região metropolitana de São Paulo, a ocorrência de não biodisponibilidade de metais pesados até os 15 cm e potencial de bidisponibilidade a partir desta profundidade, para os três critérios utilizados,

Neste caso o critério SEM/AVS, apresentou resultados semelhantes aos demais critérios, diferentemente do que ocorre nas três estações anteriores, isso se deveu ao fato, as concentrações de AVS se mostrarem elevadas. Fato este, também observado por Silva et al., (2002) e Silvério (2003), para os sedimentos de fundo presentes na mesma região de estudo.

Paradoxalmente, parece que neste caso, a alta concentração de enxofre, proveniente das águas contaminadas por surfactantes (detergentes), da ordem de 0,5 mg L^{-1}, valor considerado acima da concentração estabelecida pela EPA- Environmental Protection Agency- EUA (BARBOSA et al., 2009), esta contribuindo para a não biodisponibilidade de metais pesados, com a formação de sulfetos metálicos insolúveis nos sedimentos de fundo.

5.7 Origem da matéria orgânica dos sedimentos de fundo na bacia do alto rio Tietê: Aplicação de parâmetros de referência

A Figura 41 ilustra a relação entre $\delta^{13}C$ e a razão C/N das amostras analisadas de solos e sedimentos de fundo ao longo do perfil de amostragem, determinados conforme item 4.5.10, incluindo os parâmetros de referência obtidos na literatura (KRUSCHE et al., 2002; MARTINELLI et al., 1999; EVANGELISTA, 2003), evidenciando a origem da matéria orgânica presentes nos sedimentos para a bacia de drenagem do alto rio Tietê. Os resultados do $\delta^{13}C$ e a razão C/N das amostras analisadas de solos e sedimentos de fundo ao longo do perfil de profundidade, para as quatro estações de amostragem do alto Tietê encontram-se na Tabela 1B a 5B (Apêndice B).

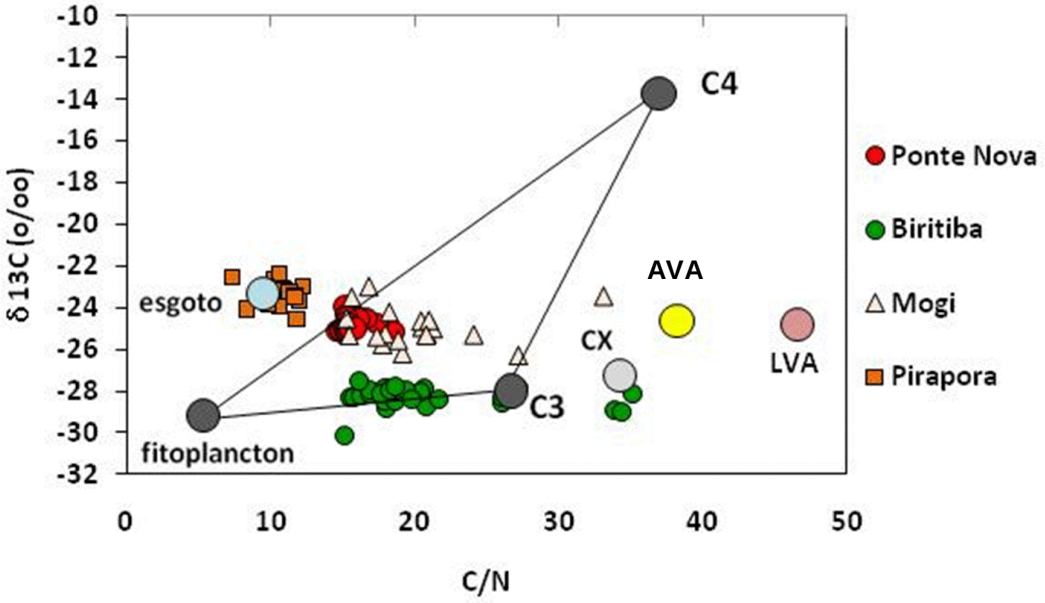

Figura 41. Razão entre $\delta^{13}C$ e C/N dos sedimentos de fundo fluvial e principais parâmetros de referência, para as estações de amostragem da bacia do alto rio Tietê

Foi possível verificar que a matéria orgânica dos sedimentos de fundo da estação de amostragem de Ponte Nova, próxima a nascente, se mostrou de origem litológica via solo (Argissolo vermelho-amarelo), apresentando uma assinatura isotópica de $\delta^{13}C$ de -24 a -25 ‰, porém, com uma razão C/N mais baixa devido à decomposição da matéria orgânica por microrganismos, ao longo do perfil amostrado.

Para a estação de Biritiba ficou evidenciado a origem litológica do material orgânico, via cambissolos, com associação de plantas C3 das florestas do entorno, com um valor de $\delta^{13}C$ de -26 a -30 ‰. Foi possível verificar que em perfil de profundidade (Tabela 3B do Apêndice B), as amostras de matéria orgânicas mais próximas à superfície mostraram uma razão C/N mais baixa, evidenciando a ação de microorganismos na degradação, enquanto nas amostras mais profundas não houve ação de decomposição, com valores de C/N acima de 20, o que corrobora a origem associada às plantas terrestres e erosão do solo.

Os resultados obtidos para Mogi das Cruzes foram similares aos verificados para a estação de Biritiba, com origem litólica e razão C/N mais baixa devido à decomposição da matéria orgânica por microrganismos, ao longo do perfil amostrado. Uma avaliação mais detalhada permitiu observar uma tendência da matéria orgânica dos sedimentos mais superficiais apresentarem valores de $\delta^{13}C$ próximo ao esgoto (-23 ‰), conforme Tabela 4B do Apêndice B, evidenciando uma origem antrópica nesta estação de amostragem.

Já na estação de Pirapora, as origens da matéria orgânica dos sedimentos de fundo se mostraram essencialmente antrópica, indicado pelos valores de $\delta^{13}C$, entre -22 e -23 ‰, próximo ao valor de referência relativo aos esgotos domésticos, o mesmo ocorreu para a razão C/N, reafirmando sua origem antrópica. Tal fato é plenamente justificável pela forte influência que essa estação sofre em função dos efluentes domésticos e industriais oriundos da região metropolitana de São Paulo.

6. CONCLUSÕES

No presente estudo foi possível verificar a distribuição dos principais metais pesados (Co, Cr, Cu, Zn, Cd, Ni e Pb), nos sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, na bacia de drenagem do alto rio Tietê (SP), identificando as ocorrências de origens naturais e antrópica, utilizando os diferentes critérios de toxicidade, fatores de enriquecimentos, classes de poluição, origem e biodisponibilidade, desses metais no ambiente fluvial.

A partir do estudo realizado, ficou evidenciado que apenas a determinação das concentrações totais dos metais pesados, presentes nos sedimentos de fundo, não é suficiente para avaliar o potencial de toxicidade desses metais, sendo necessário compará-los com valores-guia de referências (VGQS).

No entanto, cada VGQS apresenta concentrações de metais pesados referentes a diversas matrizes, solos, sedimentos, rochas, entre outros, tornando as suas aplicações não condizentes com a matriz analisada.

No presente trabalho foram comparados dois desses critérios, VI e VP CETESB (2005) e TEL e PEL (CCME, 2001), cujos resultados foram similares quanto a toxicidade de Cu, Co, Zn, Ni e Cd para a estação de amostragem de Pirapora e conflitantes para Pb, nas estações de amostragem de Mogi das Cruzes e Pirapora, com possível contaminação, quando utilizado o critério TEL e PEL.

Porém as utilizações dos valores guias apenas dão uma idéia da toxicidade de metais pesados em sedimentos de fundo, não sendo confiáveis, pois não levam em consideração o fundo geoquímico natural, por esse motivo, a toxicidade dos metais pesados também foi avaliada em função dos fatores de enriquecimento (EF) e do índice de geo-acumulação (Igeo).

Para ambos os critérios de toxicidade foi verificado que o fundo geoquímico natural regional se mostrou mais adequado do que os globais, pois quando calculados os EF e os índices de geo-acumulação utilizando os valores de fundo geoquímicos globais, estes se mostraram superestimados ou subestimados em relação ao regional, isto ocorre, devido ao fato das concentrações determinadas para os critérios globais são a partir de médias mundiais, já o fundo regional é levado em consideração à formação geogênica da própria bacia de estudo.

Dessa forma, utilizando o fundo geoquímico regional foi possível avaliar a contribuição antrópica utilizando os critérios, fator de enriquecimento (EF) e índice

de geo-acumulação (Igeo), onde se mostraram coerentes entre si, evidenciando contribuição antrópica moderada de Cu nos sedimentos fluviais de Ponte Nova e principalmente contribuição antrópica moderada de Cu e Zn para as demais estações de amostragem, sendo possível verificar que os resultados foram diferentes dos estimados a partir dos valores-guia (VI, VP, TEL e PEL), demonstrando a necessidade do uso do fundo geoquímico natural regional, para determinação de toxicidade.

No presente estudo também foram avaliados os critérios de toxicidade em função da biodisponibilidade, envolvendo a extração sequencial seletiva e o método dos sulfetos volatilizados por ataque ácido a frio (AVS) e extração simultânea de metais pesados (SEM).

A partir da extração sequencial seletiva, foi possível verificar a biodisponibilidade de metais pesados dos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê, evidenciando em quais frações geoquímicas S1 (solúvel+trocável), S2 (ácido solúvel), S3 (óxidos de Fe e Mn) e S4 (orgânica), e fases (biodisponível e residual), o metal se encontra. Para a estação de amostragem de Ponte Nova, o único metal presente principalmente na fase biodisponível foi o Zn, estando associado à fração dos óxidos de Fe e Mn, vale destacar que o Cu que foi o único metal que apresentou contribuição moderada em Ponte Nova, determinado pelo EF e Igeo, esteve ligado principalmente à fase residual. Para as estações de amostragem de Biritiba e Mogi das Cruzes todos os metais se mostraram principalmente associados a fase residual. Já para a estação de amostragem de Pirapora, os metais pesados Cu, Zn, Ni e Pb estavam associados principalmente a fase biodisponível, ligados a fração dos óxidos de Fe e Mn.

Já para o método do AVS e SEM, foi possível observar que os diferentes critérios (SEM / AVS) > 1, (SEM – AVS) > 1,7 e (SEM - AVS) / C_{org} > 130, apresentaram resultados distintos de biodisponibilidade. Verificou-se que o critério (SEM / AVS) > 1, é limitado, quando os valores de AVS e SEM forem baixos. Já o critério (SEM - AVS) / C_{org} > 130 se mostrou mais adequado que os demais por suprir esta limitação e considerar a influência da matéria orgânica na complexação dos metais, que não era considerada nos demais critérios. Conforme observado, para as quatro estações de amostragem, nenhuma apresentou biodisponibilidade de metais pesados. Paradoxalmente, foi possível identificar que os valores elevados de AVS na estação de amostragem de Pirapora, provenientes da contribuição de

surfactantes oriundos da região metropolitana de São Paulo, favoreceram a complexação dos metais aos sedimentos, configuram uma não biodisponibilidade.

De uma forma geral, os diferentes critérios para avaliação de biodisponibilidade de metais pesados, extração sequencial seletiva e sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS), evidenciaram problemas de biodisponibilidade, principalmente de Cu, Zn, Ni e Cu, nos sedimentos mais profundos da estação de amostragem de Pirapora.

Em relação à origem da matéria orgânica dos sedimentos de fundo da bacia do alto rio Tietê, utilizando o método isotópico ($\delta^{13}C$) e a razão C/N em comparação com os parâmetros de referência, permitiu observar que a matéria orgânica dos sedimentos das estações de Ponte Nova, Biritiba e Mogi das Cruzes são de origem litológica e plantas C3 enquanto que para Pirapora, a matéria orgânica é originária essencialmente dos esgotos domésticos oriundos da grande São Paulo.

Foi possível concluir que para a avaliação da distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo, é necessário averiguar todos os critérios de toxicidade e biodisponibilidade, para um mesmo metal, pois este pode ser originário de contribuições antrópicas ou natural, podendo estar ou não biodisponível, como ocorrido na bacia do alto rio Tietê onde apenas a estação de amostragem de Pirapora apresentou resultados preocupantes de contribuição antrópica forte, porém biodisponibilidade de metais pesados apenas nos sedimentos mais profundos, sendo que nos sedimentos superficiais, os metais pesados demonstraram estar complexados aos sedimentos, devido à elevada concentração de AVS proveniente da carga de surfactantes lançados pela grande São Paulo, comprovado pelo método isotópico.

REFERÊNCIAS

AB'SABER, A. N.; Uma revisão do Quaternário Paulista: do presente para o passado. **Revista Brasileira de Geografia**. Rio de Janeiro, v.31, n.4, p.1-51, 1969.

ALLEN H. E.; FU G.; DENG B. Analysis of Acid Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 12, n. 8, p. 1441-1453, 1993.

ALMEIDA, C. A.; ROCHA, O. Estudo comparativo da qualidade dos sedimentos dos reservatórios do rio Tietê (SP). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 141-145, 2006.

ALMEIDA, F. V. **Base técnico-científica para desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes.** 2003. 114 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

AMORIN, M. A.; MOREIRA-TURCQ, P. F.; TURCQ, B. J.; CORDEIRO, R. C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 1, p. 165-172, 2009.

AUCOUR, A. M.; SHEPPARD, S. M. F.; GUYOMAR, O.; WATTELET, J.; Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. **Chemical Geology**. v.159, n.4, p. 87-105, 1999.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003. 340 p.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v. 264, p. 127-139, 2001.

BARBOSA, A. C.; VALÉRIO, C. Formação de espumas e gás sulfídrico (H_2S) no rio Tietê, município de Pirapora do Bom Jesus, e sua relação com o sistema de tratamento das águas do rio Pinheiros. In*:* SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL, 2., 2009, Taubaté, SP. **Recuperação de áreas degradadas, serviços ambientais e sustentabilidade; anais...** Taubaté: IPABHi, 2009. p. 199-206.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova,** São Paulo, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.

BEVILACQUA, J. E. **Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimentos do rio Tietê**. 1996. 56 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

BOUTTON, T. W.; ARCHER, R. A.; MIDWOOD, A. J.; ZITZER, S. F.; BOL, R.; $\delta^{13}C$ values of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. **Geoderma**. v.82, n.3, p. 5-41, 1998.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Projeto Radambrasil**. Folhas 23/24. Rio de Janeiro, 1983. p. 27-247. (Levantamento de Recursos Naturais, 32).

CALVET, R.; BORGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. **International Journal of the Environmental Analytical Chemistry**, Lausanne, v. 19, p. 31-45, 1990.

CAMARA, G. M. S., **Efeito do fotoperiodo e da temperatura no crescimento, florescimneto e maturação de cultivares de soja (Glycine mas (L.) Merrill.** 1991. 266 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1991.

CAMPAGNOLI, F. **Consideração sobre a geologia da Sequência Turvo-Cajati, na região do alto Rio Jacupiranguinha, SP**. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p.93, 1996.

CCME- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Protocol for the derivation of Canadian Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Ottawa, 1995.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**, 1993. São Paulo, 1994. (Séries Relatórios).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria n° 195-2005-E** de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas. São Paulo, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- Lei 344 de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 87, 7 maio 2004. Seção 1, p. 56-57.

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil.**Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; DE BRUIJN, J.; VAN DEN HOOP, M.; VANLEEUWEN, K.; VAN DE PLASSCHE, E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and Metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, London, v. 60, p. 121-143, 2000.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape, SP. **Revista de Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 5, n. 2, p. 24-40, 2008.

DANG, Z.; CONGQIANG, L.; HAIGH, M.J.; Mobility of heavy metals associated with natural weathering of coal mine spoils. **Environmental Pollution**, v.118, p. 419-426, 2002.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. D.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; HICKS, M. B.; MAYR, S. M.; REDMOND, M. S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. **Environmental Toxicology and chemistry**, New York, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

DI TORO, D. M.; HANSEN, D. J.; MCGRATH, J. A.; BERRY, W. J. (em preparação-2000), Predicting the toxicity of metals in sediments using SEM and AVS.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. D.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; CARLSON, A. R.; ANKLEY, G. T. Acid volatile sulphide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 26, p. 96-101, 1992.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa Solos, 1999. 142 p.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciências, 1998. 602 p.

EVANGELISTA, R. A. O.; **Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio no estudo hidrogeoquímico de efluentes urbanos**. Tese doutorado-Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantina**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R.; TUBICK, K. T.; Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**. v.40, p.503-537, 1989.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction form metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, London, v. 2, p. 823-857, 2004.

FÖRSTNER, U. Traceability of sediment analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 23, n. 3, p. 217-236, 2004.

FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Plano da Bacia Hidrográfica do alto Tietê.** Relatório final. São Paulo: FUSP, 2008. 182 p.

GALUSKA, A. Methods of determining geochemical background in environmental studies. (in Polish with English summary). **Problems of Landscape Ecology**, Warsaw, v. 16, n. 1, p. 507-519, 2006.

GARCETTE-LEPECQ, A.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A.; Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube delta (northwestern Black Sea). **Organic Geochemistry**. v.31, n.12, p. 1663-1683, 2000.

GEOBANK. **Mapa de geologia do estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.geobank.sa.cpm.gov.br>. Acesso em: 15 jun. 2010.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 6, p. 451-467, 2002.

GÓMEZ-ÁLVAREZ, A.; VALENZUELA-GARCÍA, J. L.; AGUAYO-SALINAS, S.; MEZA-FIGUEROA, D.; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, J.; OCHOA-ORTEGA, G. Chemical partitioning of sediment contamination by heavy metals in the San Pedro River, Sonora, Mexico. **Chemical Speciation and Bioavailability**, London, v. 19, n. 1, p. 25-35, 2007.

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 2, p. 47-55, 1967.

HANSEN, D. J.; BERRY, W. J.; MAHONY, J. D.; BOOTHMAN, W. S.; DI TORO, D. M.; ROBSON, D. L.; ANKLEY, G. T.; MA, D.; YAN, Q.; PESCH, C. E. Predicting the toxicity of metal-contaminates field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulphide normalizations. **Environmental Toxicology Chemistry**, New York, v. 15, p. 2080-2094, 1996.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H. SANTOS, U. M.; Compositions and fluxes for particulate organic material in the Amazon River. **Limnol. Oceanografic**. v.31, p. 717-738, 1986.

HIRATA, R. C. A.; FERREIRA, L. M. R. Os aqüíferos da bacia hidrográfica do alto Tietê: Disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição. **Revista Brasileira de Geociências,** Rio de Janeiro, v.31, n. 1, p. 43-45, 2001.

HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G. J. Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions IUPAC Technical Report. **Pure Applied Chemistry**, Oxford, v.76, p.415-442, 2004.

HORCKMANS, J., SWENNEN, R., DECKERS, J., MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxemburg. **Catena,** Amsterdam, v. 59, p. 279-304, 2005.

HOWOWITZ, A. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2. ed. New York: Lewis Publishers, p.136, 1991.

HUTCHINSON, G. E. **A treatise on limnology**. New York: John Wiley & Sons, 1957. v. 1, 1015 p.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Censo 2010. http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 15 de maio. 2011.

INSTITUTO FLORESTAL. **Inventário florestal da vegetação natural do estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, Instituto Florestal, Imprensa Oficial, 2005.

JULIANI, C. O Embasamento Pré-Cambriano da Bacia de São Paulo. In: SEMINÁRIO PROBLEMAS GEOLÓGICOS E GEOTÉCNICOS NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAS, ABGE, SBG/SP, 1992. p. 3-20.

KABALA, C.; SINGH, B. H. Fractionation and mobility of copper, lead, and, zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 485-492, 2001.

KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to asses radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, London, v.122, p. 89-100, 1997.

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 22, p. 313-341, 1987.

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Speciation of trace elements in sediments. In: BATLEY, G. E. **Trace element speciation**: analytical methods and problems. Boca Raton: CRC Press, 1989. cap. 8.

KHEBOIAN, C.; BAUER, C. F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 59, p. 1417-1423, 1987.

KRUSCHE, A. V.; MARTINELLI, L. A. ; VICTORIA, R. L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P. L.; BALLESTER, M. V.; TRUMBORE, S. E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). **Water Research**, New York, v. 36, p. 2743-2752, 2002.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2006.

LELEYTER, L.; PROBST, J. L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 73, n. 2, p. 109-128, 1999.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica**: princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: CPRM, 1998.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; SÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C.; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p .256-263, 2006.

MACDONALD, D. D.; IGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 39, n. 1, p. 20-31, 2000.

MAGALEF, R. **Limnología**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983. 1010 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MARINS, R. V.; FILHO, F. J. P.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D.; MARQUES, W. S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova***,* São Paulo, v. 27, n. 5, p. 763-770, 2004.

MARTIN, J. M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 7, p. 173-206, 1979.

MARTINELLI, L. A.; BALLESTER, M. V.; KRUSCHE, A. V.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; BERNARDES, M.; OMETTO, J. P. H. B. Landcover changes and $\delta^{13}C$ composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba river basin (Shoutheast region of Brazil). **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 44, n. 7, p. 1826-1833, 1999.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere – a review. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 249, p. 297-312, 2000.

McLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of the provenance and sedimentary process. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Saint Louis, v. 21, n. 1, p. 169-200, 1989.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E. Uso de resíduos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1997. 1 CD-ROM.

MEYERS, P.; A preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**. v.114, p.289-302, 1994.

MEYERS, P.; ISHIWATARY, R.; Lacustrine organic geochemistry – overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. v.20, n.7, p.867-900. 1993.

MOREIRA, F. R.; MORIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, Washington, DC, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820, 2003.

MORTATTI, J.; BERNARDES, J.L.; PROBST, J.L.; LELEYLER-REINERT, L; Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: Extração seletiva de elementos traço. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 16, n.2, p. 123-141, 2002.

MORTATTI, J.; BONASSI, J. A.; LOPES, R. A.; NOLASCO, M. B. Determinação condutimétrica de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração de metais pesados (SEM) em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP). **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 22, p. 105-113, 2008.

MORTATTI, J.; BORTOLETTO JR. M. J.; OLIVEIRA, H. ; LOPES, R. A. ; PROBST,J. L., Traçadores isotópicos de carbono e nitrogênio em bacias fluviais : casos dos rios Tietê e Piracicaba. **Anais...** International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 2005.

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. **Revista do Instituto de Geociências – USP, Série Cientifica**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 3-11, 2010.

MORTATTI, J. ; LOPES, R.A. ; MORAES, G.M. ; MORTATTI, C.M. ; Origem e distribuição de metais pesados nos sediemntos de fundo do alto rio Tietê : aspectos da normalização geoquímica sucessiva In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 12., , Ouro Preto. **Anais...** Minas Gerais: SBGQ, 2009. 1 CD-ROM. 2009

MOZETO A. A. **Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais pesados**: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. São Paulo: FAPESP, 2001. (Processo N. 00/05296-5).

MOZETO, A. A.; NASCIMENTO, M. R. L. do; SILVA, E. F. A.; FIORAVANTI, M. I. A. **Avaliação da contaminação por metais e metalóides (água, sedimento e peixe) no rio São Francisco em Três Marias (MG- Brasil**): Projeto de pesquisa participativa com a comunidade local. São Carlos: UFSCar, Departamento de Química, 2007. 68 p.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; DEPAULA, F. C. F.; BEVILACQUA, J. E.; PATELLA, E.; JARDIM, W. R. Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some reservoirs in São Paulo State, SE, Brasil. In: MUNAWAR, M. (Ed.). **Sediment quality assessment and management**: insight and progress. Leiden, NE: Backhuys Publishing, 2003. p. 221-239.

MÜLLER, G. Schwermetalle in the sedimenten des rheins-veränderungen seit. **Umschau**, Frankfurt, v. 79, p. 133-149, 1979.

MURRAY, K. S.; CAUVET, D.; LYBEER, M.; THOMAS J.C.; Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, Southeast Michigan. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 7, p. 987-992, 1999.

OLIVEIRA, J. D.; FAVA, F. H.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Estudo da biodisponibilidade de Pb,Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimentos do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: SBQ, 2006.

OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. Genebra, 1998.

OSMOND, C. B.; VALAANE, N.; JOHNS R. B.; A study of food chains in seagrass communities. **Stable isotope ratios. Aust J. mar Freshwat Res**. v.36, p. 117-124, 1981.

OSSANAI, J. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS, 1979, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: Secretaria Especial do Meio Ambiente, 1979. p. 103-128.

PAGNANELLI, F.;MOSCARDINI, E.;GIULIANO, V., TORO, L.; Sequential extraction of heavy metals in river sediments of na abandoned pyrite mining área: pollution detection and affinity series. **Environmental Pollution**. v.132, n.2, p.189-201, 2004.

PARDO, R.; BARRADO, E.; PEREZ, L.; VEJA, M. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river. **Water Research**, New York, v. 24, n. 2, p. 373-379, 1990.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; JÚNIOR, H. A. N.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

QUEVAUVILLER, P.; URE, A.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Improvement of analytical measurements within the BCR-programme: Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, n. 129, p. 129-134, 1993.

RATHA, D. S.; SAHU, B. K.; Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. **Environmental Geology**. v.22, n.3, p.276-285, 1993.

RICCOMINI, C.; GIANNINI, P. C. F.; MANCINI, F. Rios e processes aluviais. In: TEIXEIRA, W.; TAIOLI, F.; FAIRCHILD, T. (Org.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. cap. 10, p. 191-214.

ROBAINA, L. E.; FORMOSO, M. L. L.; PIRES C. A. da F. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 35-47, 2002.

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JUNIOR, H. A. Valores de fundo geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Rem: Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349 p.

SAMUEL, J.; ROUAULT, R.; BESNUS, Y. Analyse multiémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma a couplage inductif**. Analusis**, Paris, v. 13, p. 312-317, 1985.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F. A. O.; Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto alegre:**Gênesis**, p.508, 1999.

SÃO PAULO (Estado). Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Plano Estadual de Recursos Hídricos**: 2004/2007. Resumo. São Paulo: DAEE, 2007. 92 p.

SHUMAM, L. M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. **Soil Science**, New Brunswick, v. 127, p. 10-17, 1979.

SILVA I. S., ABADE G., LICHTIG J., MASINI J.C., Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê – Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, p. 105-116, 2002.

SILVA, L. S.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do Estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova,** São Paulo, v. 25, n. 5, p. 753-756, 1994.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais**: Experimentos de campo e laboratório. 2003. 145 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVÉRIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Valores-guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metalóides em sedimentos. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. (Ed.). **Projeto Qualised**: Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Cubo, 2006. p. 71-89.

TAYLOR, S. R.; MACLENNAN, S. M. The composition and the evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. **Philosophical Transactions of Royal Society of London, Series A**, London, v. 301, n. 1461, p. 381-399, 1981.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI**: enfrentando a escassez. São Carlos: RiMa, 2003. 248 p.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 72, p. 175-192, 1961.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p. 135-151, 1993.

USEPA. **Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**. 2. ed. Duluth, MN, 2000. (EPA/600/R-99/064).

VIETS JUNIOR, F. G. Micronutrient availability, chemistry and availability of micronutrients in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 10, n. 3, p. 174-178, 1962.

WENNING, R. J.; INGERSOLL, C. G. (Ed.). **Use of sediments quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments**. Executive summary booklet of a SETAC Pellston workshop. Fairmont, Montana: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 2002.

WETZEL, R. G. **Limnology**: lake and river ecosystems. 3. ed. New York: Academic Press, 2001. 1006 p.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de Bacias Hidrográficas. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 551-556, 1998.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos.** 2006. 101p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

YAN, J.; HE, Y.; HUANG, H. Characteristics of heavy metals and their evaluation in sediments from middle and lower reaches of the Huaihe River. **Journal of China University of Mining & Technology**, Beijing, v. 17, n. 3, p. 414-417, 2007.

YU, K.-C.; TSAI, L.-J.; CHEN, S.-H.; HO, S.-T. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. **Water Research**, New York, v. 35, n. 17, p. 4086-4094, 2001.

Apêndice A

Apêndice A: Tabela 1A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S1(trocável + solúvel), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Ponte Nova.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	10,46	60,25	28,88	14,94	0,50	0,15	0,00	1,69	0,03	0,10	0,00	1,54	466,09	43,82
1-2	-2	10,97	83,79	38,15	13,71	0,62	0,15	0,00	1,10	0,05	0,05	0,00	2,42	389,53	37,38
2-3	-3	11,48	107,32	47,42	12,48	0,75	0,15	0,00	0,50	0,06	0,00	0,00	3,29	312,97	30,95
3-4	-4	7,73	99,38	47,56	11,95	0,67	0,07	0,00	0,77	0,09	0,07	0,00	3,06	271,02	27,40
4-5	-5	3,98	91,43	47,70	11,43	0,60	0,00	0,00	1,04	0,11	0,15	0,00	2,83	229,08	23,85
5-6	-6	5,46	97,76	54,03	11,92	0,52	0,15	0,00	1,11	0,11	0,16	0,00	2,91	236,13	23,73
6-7	-7	7,70	107,24	63,52	12,67	0,41	0,37	0,00	1,20	0,09	0,18	0,00	3,02	246,70	23,53
7-8	-8	9,93	116,72	73,01	13,41	0,30	0,60	0,00	1,29	0,08	0,20	0,00	3,13	257,28	23,34
8-9	-9	9,07	112,55	67,45	13,17	0,31	0,57	0,00	1,01	0,07	0,15	0,00	2,83	239,25	21,37
9-10	-10	7,77	106,30	59,11	12,81	0,33	0,54	0,00	0,58	0,04	0,07	0,00	2,39	212,21	18,40
10-11	-11	6,47	100,05	50,77	12,44	0,35	0,50	0,00	0,15	0,02	0,00	0,00	1,94	185,17	15,43
11-12	-12	8,60	112,24	58,93	11,46	0,33	0,40	0,00	0,45	0,02	0,13	0,00	2,14	193,81	16,94
12-13	-13	11,79	130,53	71,17	9,97	0,32	0,25	0,00	0,90	0,02	0,31	0,00	2,44	206,77	19,21
13-14	-14	14,98	148,82	83,40	8,49	0,30	0,10	0,00	1,35	0,01	0,50	0,00	2,75	219,74	21,47
14-15	-15	11,98	137,34	80,69	8,23	0,30	0,16	0,00	1,08	0,03	0,37	0,00	2,44	196,61	18,84
15-16	-16	10,48	131,60	79,34	8,10	0,30	0,19	0,00	0,95	0,03	0,31	0,00	2,29	185,05	17,52
16-17	-17	8,23	122,99	77,31	7,91	0,30	0,24	0,00	0,76	0,04	0,22	0,00	2,07	167,71	15,54
17-18	-18	5,98	114,38	75,28	7,71	0,30	0,28	0,00	0,56	0,06	0,13	0,00	1,84	150,37	13,57
18-19	-19	2,98	102,89	72,57	7,46	0,30	0,35	0,00	0,30	0,07	0,00	0,00	1,54	127,25	10,94
19-20	-20	2,73	107,35	73,06	7,33	0,30	0,35	0,00	0,29	0,07	0,00	0,00	1,50	125,37	11,43
20-21	-21	2,48	111,81	73,55	7,21	0,30	0,35	0,00	0,27	0,07	0,00	0,00	1,47	123,49	11,93
21-22	-22	2,24	116,27	74,04	7,08	0,30	0,35	0,00	0,26	0,06	0,00	0,00	1,43	121,61	12,42
22-23	-23	1,99	120,73	74,52	6,96	0,30	0,35	0,00	0,25	0,06	0,00	0,00	1,39	119,73	12,92
23-24	-24	3,61	121,29	68,73	6,71	0,25	0,31	0,00	0,22	0,06	0,18	0,00	1,36	113,70	12,05
24-25	-25	6,04	122,14	60,03	6,34	0,17	0,25	0,00	0,19	0,04	0,44	0,00	1,30	104,65	10,76
25-26	-26	8,46	122,98	51,33	5,97	0,10	0,20	0,00	0,15	0,03	0,70	0,00	1,24	95,60	9,46
26-27	-27	8,59	121,00	54,69	5,98	0,10	0,30	0,00	0,12	0,03	0,52	0,00	1,22	95,23	10,09
27-28	-28	8,78	118,02	59,71	5,98	0,10	0,45	0,00	0,09	0,02	0,26	0,00	1,18	94,68	11,02
28-29	-29	8,96	115,04	64,74	5,98	0,10	0,60	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00	1,15	94,12	11,95
	Média	7,58	112,42	63,13	9,51	0,34	0,30	0,00	0,64	0,05	0,18	0,00	2,07	192,45	18,53
	Desvio Padrão	3,38	16,89	13,52	2,92	0,17	0,16	0,00	0,46	0,03	0,18	0,00	0,70	89,97	8,39

Apêndice A: Tabela 2A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S2 (ácidos solúveis + carbonatos), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Ponte Nova.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	95,11	657,31	816,65	9,46	0,60	0,05	1,59	1,10	0,06	0,00	6,97	1,49	85,65	8,47
1-2	-2	81,50	695,53	1057,22	7,23	0,60	0,05	1,94	1,60	0,10	0,00	6,98	1,25	67,78	6,98
2-3	-3	67,88	733,75	1297,79	4,99	0,60	0,05	2,30	2,10	0,14	0,00	6,99	1,00	49,92	5,49
3-4	-4	90,59	734,60	1424,09	9,70	0,45	0,15	2,64	1,10	0,18	0,00	5,73	0,90	45,83	5,98
4-5	-5	113,30	735,44	1550,39	14,41	0,30	0,25	2,98	0,10	0,22	0,00	4,47	0,80	41,74	6,46
5-6	-6	109,43	724,18	1593,65	11,56	0,30	0,18	3,03	0,08	0,21	0,06	4,35	0,81	38,26	5,30
6-7	-7	103,64	707,27	1658,55	7,27	0,30	0,09	3,10	0,07	0,18	0,15	4,16	0,83	33,04	3,57
7-8	-8	97,84	690,37	1723,45	2,98	0,30	0,00	3,18	0,05	0,15	0,25	3,97	0,84	27,81	1,84
8-9	-9	95,53	711,91	1769,20	2,87	0,30	0,09	3,27	0,03	0,13	0,20	4,35	0,77	26,71	1,68
9-10	-10	92,07	744,21	1837,81	2,70	0,30	0,22	3,40	0,02	0,10	0,12	4,91	0,66	25,05	1,44
10-11	-11	88,60	776,51	1906,42	2,54	0,30	0,35	3,53	0,00	0,06	0,05	5,48	0,55	23,39	1,19
11-12	-12	96,17	824,59	2047,83	2,36	0,28	0,28	3,76	0,00	0,05	0,06	5,73	0,60	21,54	1,75
12-13	-13	107,51	896,71	2259,93	2,11	0,27	0,19	4,10	0,00	0,04	0,08	6,11	0,67	18,76	2,57
13-14	-14	118,86	968,84	2472,03	1,85	0,25	0,10	4,44	0,00	0,02	0,10	6,49	0,75	15,98	3,40
14-15	-15	122,20	1008,71	2551,16	1,79	0,25	0,13	3,41	0,00	0,05	0,12	6,61	0,63	14,97	3,18
15-16	-16	126,37	1058,56	2650,07	1,73	0,25	0,18	2,11	0,00	0,09	0,16	6,76	0,49	13,71	2,92
16-17	-17	127,21	1068,53	2669,85	1,72	0,25	0,19	1,85	0,00	0,10	0,16	6,79	0,46	13,45	2,86
17-18	-18	128,88	1088,47	2709,42	1,69	0,25	0,21	1,33	0,00	0,11	0,17	6,84	0,41	12,94	2,75
18-19	-19	132,22	1128,34	2788,55	1,64	0,25	0,25	0,30	0,00	0,14	0,20	6,96	0,30	11,93	2,54
19-20	-20	127,86	1109,57	2666,48	1,55	0,25	0,22	1,35	0,00	0,13	0,15	6,96	0,27	10,81	2,01
20-21	-21	123,49	1090,80	2544,41	1,47	0,25	0,20	2,41	0,00	0,12	0,10	6,96	0,25	9,69	1,49
21-22	-22	119,13	1072,03	2422,35	1,38	0,25	0,17	3,47	0,00	0,11	0,05	6,96	0,22	8,57	0,97
22-23	-23	114,77	1053,26	2300,28	1,29	0,25	0,15	4,52	0,00	0,10	0,00	6,96	0,20	7,45	0,45
23-24	-24	121,43	1076,24	2382,45	1,44	0,21	0,16	4,70	0,03	0,09	0,00	7,21	0,31	8,08	1,01
24-25	-25	131,42	1110,71	2505,70	1,67	0,15	0,18	4,96	0,06	0,07	0,00	7,59	0,48	9,02	1,85
25-26	-26	141,41	1145,19	2628,96	1,89	0,10	0,20	5,23	0,10	0,05	0,00	7,97	0,65	9,96	2,69
26-27	-27	141,54	1170,15	2662,70	1,76	0,13	0,25	5,23	0,07	0,05	0,03	7,34	0,65	9,46	2,57
27-28	-28	141,74	1207,59	2713,32	1,55	0,19	0,32	5,23	0,04	0,05	0,06	6,41	0,65	8,71	2,41
28-29	-29	141,93	1245,02	2763,94	1,34	0,25	0,40	5,23	0,00	0,05	0,10	5,48	0,65	7,97	2,24
	Média	113,78	939,12	2150,85	3,65	0,29	0,18	3,26	0,23	0,10	0,08	6,22	0,64	23,39	3,04
	Desvio Padrão	19,82	193,13	568,01	3,54	0,12	0,09	1,35	0,53	0,05	0,07	1,13	0,30	19,28	1,98

Apêndice A: Tabela 3A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S3 (óxidos de Fe e Mn), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Ponte Nova.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	651,33	3092,32	3027,59	13,94	1,15	1,34	5,73	5,48	0,08	1,24	3,68	1,54	113,53	21,41
1-2	-2	652,11	2991,20	2699,28	8,94	1,00	0,67	5,23	4,24	0,15	1,00	2,54	0,97	82,22	21,44
2-3	-3	652,89	2890,09	2370,97	3,94	0,85	0,00	4,74	2,99	0,22	0,75	1,40	0,40	50,91	21,46
3-4	-4	673,79	2918,41	2492,38	3,61	0,90	0,00	4,98	2,67	0,28	0,90	2,54	0,40	44,34	21,42
4-5	-5	694,69	2946,73	2613,79	3,28	0,94	0,00	5,22	2,34	0,33	1,04	3,68	0,40	37,77	21,37
5-6	-6	702,06	2955,06	2695,42	3,30	0,88	0,04	5,46	2,36	0,30	1,11	3,07	0,53	36,27	21,36
6-7	-7	713,10	2967,54	2817,86	3,34	0,79	0,09	5,84	2,40	0,25	1,20	2,16	0,74	34,03	21,36
7-8	-8	724,15	2980,03	2940,30	3,38	0,70	0,15	6,21	2,43	0,20	1,29	1,24	0,94	31,79	21,36
8-9	-9	739,48	2986,64	3077,55	3,23	0,72	0,13	6,46	2,34	0,18	1,27	1,53	0,78	30,68	21,37
9-10	-10	762,47	2996,56	3283,42	3,01	0,76	0,12	6,84	2,19	0,13	1,23	1,96	0,54	29,03	21,39
10-11	-11	785,47	3006,47	3489,30	2,79	0,80	0,10	7,22	2,04	0,09	1,19	2,39	0,30	27,38	21,40
11-12	-12	791,11	3052,65	3443,48	2,56	0,75	0,08	7,35	1,89	0,08	1,23	2,21	0,26	24,40	21,42
12-13	-13	799,57	3121,91	3374,76	2,23	0,67	0,07	7,54	1,67	0,05	1,29	1,96	0,20	19,94	21,45
13-14	-14	808,03	3191,17	3306,03	1,90	0,60	0,05	7,74	1,45	0,03	1,35	1,70	0,15	15,48	21,47
14-15	-15	784,72	3209,81	3317,08	1,79	0,52	0,03	7,73	1,42	0,09	1,27	1,94	0,13	14,35	21,45
15-16	-16	773,07	3219,13	3322,61	1,74	0,49	0,03	7,73	1,41	0,12	1,24	2,07	0,13	13,78	21,43
16-17	-17	767,24	3223,79	3325,37	1,72	0,47	0,02	7,72	1,41	0,14	1,22	2,13	0,12	13,49	21,43
17-18	-18	741,01	3244,76	3337,80	1,60	0,38	0,01	7,71	1,37	0,20	1,13	2,41	0,11	12,21	21,40
18-19	-19	714,78	3265,73	3350,23	1,49	0,30	0,00	7,70	1,34	0,26	1,04	2,68	0,10	10,94	21,37
19-20	-20	723,39	3405,68	3462,84	1,43	0,29	0,01	7,95	1,50	0,24	1,07	2,53	0,19	11,06	21,37
20-21	-21	731,99	3545,62	3575,45	1,37	0,27	0,02	8,20	1,66	0,21	1,09	2,39	0,27	11,18	21,37
21-22	-22	740,60	3685,57	3688,07	1,30	0,26	0,04	8,45	1,83	0,19	1,12	2,24	0,36	11,30	21,37
22-23	-23	749,21	3825,52	3800,68	1,24	0,25	0,05	8,69	1,99	0,16	1,14	2,09	0,45	11,43	21,36
23-24	-24	742,15	3780,31	3710,64	1,22	0,20	0,03	8,45	1,85	0,14	1,13	2,31	0,40	11,06	21,38
24-25	-25	731,56	3712,50	3575,60	1,18	0,12	0,02	8,08	1,65	0,11	1,10	2,65	0,32	10,51	21,39
25-26	-26	720,97	3644,69	3440,55	1,15	0,05	0,00	7,72	1,44	0,08	1,08	2,99	0,25	9,96	21,41
26-27	-27	701,09	3622,46	3430,76	1,12	0,07	0,08	7,72	1,82	0,08	1,07	2,79	0,21	9,71	21,41
27-28	-28	671,26	3589,12	3416,08	1,08	0,11	0,19	7,72	2,38	0,07	1,06	2,49	0,15	9,34	21,41
28-29	-29	641,43	3555,78	3401,39	1,05	0,15	0,30	7,72	2,94	0,06	1,05	2,19	0,10	8,96	21,41
	Média	727,06	3263,01	3234,04	2,76	0,53	0,13	7,10	2,15	0,15	1,13	2,34	0,40	25,76	21,40
	Desvio Padrão	46,99	301,43	375,53	2,66	0,32	0,27	1,16	0,90	0,08	0,13	0,57	0,33	23,59	0,03

Apêndice A: Tabela 4A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S4 (matéria orgânica), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Ponte Nova.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	826,61	3261,63	372,97	2,04	1,39	0,70	5,73	1,64	0,08	0,95	4,98	0,40	21,91	9,46
1-2	-2	755,22	3160,71	319,51	1,50	1,75	0,35	5,73	0,85	0,10	0,95	4,49	0,27	19,19	9,47
2-3	-3	683,84	3059,80	266,05	0,95	2,10	0,00	5,74	0,05	0,12	0,95	3,99	0,15	16,47	9,48
3-4	-4	615,22	2802,01	232,90	0,80	1,42	0,00	5,23	0,02	0,18	0,72	3,02	0,17	12,96	8,47
4-5	-5	546,61	2544,23	199,76	0,65	0,75	0,00	4,72	0,00	0,24	0,50	2,04	0,20	9,44	7,45
5-6	-6	526,18	2500,45	196,63	0,61	0,68	0,00	4,69	0,00	0,22	0,60	2,22	0,20	9,19	7,08
6-7	-7	495,53	2434,79	191,94	0,55	0,59	0,00	4,63	0,00	0,18	0,75	2,50	0,20	8,82	6,52
7-8	-8	464,89	2369,13	187,25	0,50	0,50	0,00	4,57	0,00	0,14	0,89	2,78	0,20	8,44	5,96
8-9	-9	542,79	2382,87	189,34	0,47	0,50	0,00	4,61	0,00	0,13	0,80	2,86	0,30	7,83	5,97
9-10	-10	659,65	2403,48	192,48	0,44	0,50	0,00	4,67	0,00	0,10	0,65	2,97	0,45	6,90	5,97
10-11	-11	776,51	2424,09	195,62	0,40	0,50	0,00	4,73	0,00	0,07	0,50	3,09	0,60	5,97	5,97
11-12	-12	686,13	2397,38	175,30	0,38	0,43	0,00	4,73	0,00	0,06	0,57	2,70	0,47	5,85	6,23
12-13	-13	550,56	2357,30	144,83	0,37	0,34	0,00	4,74	0,00	0,04	0,69	2,13	0,29	5,67	6,61
13-14	-14	415,00	2317,22	114,36	0,35	0,25	0,00	4,74	0,00	0,03	0,80	1,55	0,10	5,49	6,99
14-15	-15	384,20	2215,10	103,92	0,30	0,25	0,00	4,50	0,00	0,06	0,66	1,45	0,11	4,62	6,49
15-16	-16	368,79	2164,04	98,69	0,27	0,25	0,00	4,38	0,00	0,07	0,59	1,40	0,11	4,18	6,23
16-17	-17	361,09	2138,51	96,08	0,26	0,25	0,00	4,32	0,00	0,08	0,55	1,37	0,12	3,96	6,11
17-18	-18	322,58	2010,86	83,02	0,26	0,25	0,00	4,29	0,00	0,13	0,38	1,36	0,12	2,86	5,48
18-19	-19	291,78	1908,74	72,57	0,25	0,25	0,00	3,78	0,00	0,16	0,25	1,14	0,15	1,99	4,97
19-20	-20	288,02	1850,12	69,71	0,25	0,25	0,00	3,72	0,00	0,16	0,25	1,21	0,14	1,74	4,97
20-21	-21	284,25	1791,51	66,84	0,25	0,25	0,00	3,65	0,00	0,15	0,25	1,27	0,12	1,49	4,97
21-22	-22	280,49	1732,90	63,97	0,25	0,25	0,00	3,59	0,00	0,15	0,25	1,33	0,11	1,24	4,97
22-23	-23	276,73	1674,28	61,11	0,25	0,25	0,00	3,53	0,00	0,14	0,25	1,39	0,10	0,99	4,97
23-24	-24	289,82	1761,09	60,89	0,25	0,21	0,00	3,73	0,00	0,12	0,28	1,46	0,12	1,37	5,34
24-25	-25	309,47	1891,30	60,57	0,25	0,15	0,00	4,03	0,00	0,09	0,34	1,55	0,16	1,93	5,91
25-26	-26	329,12	2021,51	60,25	0,25	0,10	0,00	4,33	0,00	0,06	0,40	1,64	0,20	2,49	6,47
26-27	-27	319,05	2009,16	61,00	0,25	0,11	0,00	4,27	0,00	0,06	0,37	1,97	0,32	2,24	6,47
27-28	-28	303,95	1990,64	62,12	0,25	0,13	0,00	4,18	0,00	0,05	0,34	2,45	0,51	1,87	6,47
28-29	-29	288,84	1972,11	63,25	0,25	0,15	0,00	4,08	0,00	0,04	0,30	2,94	0,70	1,49	6,47
	Média	456,65	2260,24	140,10	0,48	0,51	0,04	4,47	0,09	0,11	0,54	2,25	0,24	6,16	6,48
	Desvio Padrão	174,89	418,47	85,58	0,41	0,51	0,14	0,61	0,34	0,05	0,24	1,01	0,16	5,50	1,31

Apêndice A: Tabela 5A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S1(trocável + solúvel), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Biritiba.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	2,99	1,55	2,64	3,99	0,25	0,00	0,00	0,60	0,07	0,00	0,00	0,50	41,40	47,38
1-2	-2	9,47	7,50	10,30	8,48	0,25	0,05	0,00	0,65	0,19	0,12	0,00	0,85	75,80	50,62
2-3	-3	15,96	13,46	17,95	12,96	0,25	0,10	0,00	0,70	0,30	0,25	0,00	1,20	110,20	53,85
3-4	-4	14,21	13,27	37,63	14,95	0,28	0,14	0,00	1,94	0,28	0,84	0,00	2,78	301,74	53,71
4-5	-5	12,46	13,08	57,30	16,94	0,31	0,19	0,00	3,18	0,25	1,43	0,00	4,36	493,27	53,56
5-6	-6	10,63	15,97	55,02	15,29	0,31	0,17	0,00	2,96	0,39	1,55	0,00	3,96	438,20	46,91
6-7	-7	7,90	20,32	51,60	12,80	0,30	0,14	0,00	2,63	0,60	1,72	0,00	3,36	355,58	36,93
7-8	-8	5,16	24,66	48,17	10,32	0,29	0,11	0,00	2,29	0,81	1,89	0,00	2,75	272,97	26,95
8-9	-9	6,74	17,42	43,97	10,36	0,28	0,12	0,00	2,17	0,67	1,92	0,00	2,94	281,39	29,92
9-10	-10	9,09	22,90	37,67	10,41	0,26	0,14	0,00	1,98	0,46	1,95	0,00	3,21	294,02	34,38
10-11	-11	11,45	28,38	31,36	10,45	0,25	0,15	0,00	1,79	0,25	1,99	0,00	3,48	306,65	38,83
11-12	-12	14,41	31,54	37,95	10,08	0,25	0,12	0,00	2,00	0,20	1,94	0,00	3,42	303,16	40,01
12-13	-13	18,85	36,28	47,84	9,52	0,25	0,09	0,00	2,32	0,11	1,85	0,00	3,33	297,92	41,78
13-14	-14	23,29	41,02	57,73	8,96	0,25	0,05	0,00	2,63	0,03	1,77	0,00	3,24	292,69	43,55
14-15	-15	19,88	44,69	64,05	10,74	0,26	0,04	0,00	2,61	0,16	1,89	0,00	3,72	332,29	42,57
15-16	-16	17,32	47,45	68,80	12,07	0,26	0,03	0,00	2,59	0,26	1,98	0,00	4,07	361,99	41,84
16-17	-17	14,76	50,21	73,54	13,41	0,26	0,02	0,00	2,56	0,36	2,07	0,00	4,43	391,69	41,11
17-18	-18	13,06	52,04	76,71	14,30	0,26	0,02	0,00	2,55	0,42	2,13	0,00	4,67	411,49	40,62
18-19	-19	9,64	55,72	83,04	16,07	0,27	0,00	0,00	2,52	0,55	2,25	0,00	5,14	451,09	39,64
19-20	-20	10,22	45,14	65,51	13,30	0,26	0,00	0,00	2,12	0,43	2,30	0,00	4,12	356,71	44,90
20-21	-21	10,79	34,57	47,98	10,52	0,26	0,00	0,00	1,73	0,30	2,34	0,00	3,09	262,33	50,15
21-22	-22	11,36	24,00	30,45	7,75	0,25	0,00	0,00	1,34	0,18	2,39	0,00	2,07	167,96	55,40
22-23	-23	11,93	13,42	12,93	4,97	0,25	0,00	0,00	0,94	0,05	2,44	0,00	1,04	73,58	60,65
23-24	-24	11,31	11,56	11,19	4,72	0,25	0,00	0,00	0,83	0,04	2,45	0,00	0,96	62,15	67,86
24-25	-25	10,38	8,76	8,58	4,35	0,25	0,00	0,00	0,66	0,03	2,47	0,00	0,83	44,99	78,66
25-26	-26	9,44	5,96	5,96	3,98	0,25	0,00	0,00	0,50	0,01	2,49	0,00	0,70	27,83	89,46
26-27	-27	9,20	10,44	12,43	3,98	0,25	0,00	0,00	0,65	0,01	2,30	0,00	0,91	51,45	90,84
27-28	-28	8,82	17,15	22,12	3,98	0,25	0,00	0,00	0,87	0,01	2,02	0,00	1,22	86,88	92,90
28-29	-29	8,45	23,87	31,82	3,98	0,25	0,00	0,00	1,09	0,02	1,74	0,00	1,54	122,32	94,97
29-30	-30	8,43	23,80	31,80	3,98	0,25	0,00	0,00	1,00	0,01	1,70	0,00	1,50	122,00	94,97
	Média	11,59	25,20	39,47	9,59	0,26	0,06	0,00	1,75	0,25	1,81	0,00	2,65	239,72	54,16
	Desvio Padrão	4,35	15,30	23,06	4,18	0,02	0,06	0,00	0,84	0,22	0,67	0,00	1,40	142,99	20,37

Apêndice A: Tabela 6A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S2 (ácidos solúveis + carbonatos), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Biritiba.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	54,86	88,78	160,60	2,59	0,25	0,05	0,10	0,95	0,15	0,25	2,29	0,55	3,99	81,30
1-2	-2	60,09	114,20	551,53	4,54	0,25	0,05	0,67	1,10	0,35	0,12	1,97	0,52	18,45	89,52
2-3	-3	65,32	139,62	942,46	6,48	0,25	0,05	1,25	1,25	0,55	0,00	1,65	0,50	32,91	97,74
3-4	-4	110,83	268,18	1268,44	20,06	0,62	0,93	4,52	4,05	0,58	0,40	3,16	0,87	53,20	81,25
4-5	-5	156,33	396,74	1594,42	33,63	1,00	1,81	7,79	6,85	0,60	0,81	4,67	1,25	73,49	64,77
5-6	-6	151,80	405,08	2698,28	34,40	1,03	1,68	7,92	6,66	0,84	0,75	5,23	1,29	75,34	59,91
6-7	-7	145,00	417,59	4354,07	35,55	1,09	1,50	8,12	6,37	1,20	0,66	6,05	1,36	78,10	52,61
7-8	-8	138,20	430,10	6009,86	36,70	1,15	1,32	8,32	6,08	1,55	0,57	6,88	1,43	80,86	45,30
8-9	-9	131,28	414,17	5226,73	35,87	0,92	1,15	7,22	5,54	1,29	0,52	6,41	1,36	76,57	47,29
9-10	-10	120,90	390,28	4052,04	34,61	0,59	0,90	5,58	4,74	0,89	0,43	5,69	1,25	70,15	50,28
10-11	-11	110,51	366,39	2877,34	33,35	0,25	0,65	3,93	3,93	0,49	0,35	4,98	1,14	63,72	53,27
11-12	-12	103,14	347,96	2693,50	31,60	0,25	0,62	3,99	3,93	0,38	0,26	5,00	1,11	64,62	56,41
12-13	-13	92,08	320,33	2417,74	28,96	0,25	0,59	4,07	3,91	0,21	0,13	5,03	1,06	65,99	61,12
13-14	-14	81,02	292,69	2141,99	26,33	0,25	0,56	4,15	3,90	0,04	0,00	5,06	1,01	67,35	65,83
14-15	-15	81,66	322,38	2414,11	27,38	0,30	0,54	4,24	3,51	0,29	0,00	5,00	1,10	68,72	59,01
15-16	-16	82,14	344,65	2618,20	28,17	0,33	0,52	4,31	3,23	0,48	0,00	4,96	1,16	69,76	53,90
16-17	-17	82,62	366,91	2822,29	28,96	0,36	0,51	4,37	2,94	0,66	0,00	4,91	1,22	70,79	48,79
17-18	-18	82,94	381,76	2958,35	29,48	0,38	0,50	4,42	2,74	0,79	0,00	4,88	1,26	71,48	45,39
18-19	-19	83,57	411,44	3230,47	30,54	0,43	0,48	4,50	2,36	1,03	0,00	4,82	1,34	72,86	38,57
19-20	-20	77,72	345,50	2530,62	23,77	0,38	0,37	3,49	1,95	0,81	0,00	4,56	1,13	56,26	50,06
20-21	-21	71,87	279,55	1830,76	17,01	0,34	0,27	2,47	1,55	0,58	0,00	4,30	0,92	39,66	61,55
21-22	-22	66,01	213,60	1130,90	10,24	0,29	0,16	1,46	1,15	0,36	0,00	4,03	0,71	23,06	73,03
22-23	-23	60,16	147,66	431,04	3,48	0,25	0,05	0,45	0,75	0,13	0,00	3,77	0,50	6,46	84,52
23-24	-24	54,56	127,52	353,97	2,99	0,25	0,03	0,35	0,68	0,10	0,00	2,97	0,46	4,85	80,16
24-25	-25	46,17	97,31	238,37	2,24	0,25	0,02	0,20	0,59	0,06	0,00	1,76	0,40	2,42	73,63
25-26	-26	37,77	67,10	122,76	1,49	0,25	0,00	0,05	0,50	0,01	0,00	0,55	0,35	0,00	67,10
26-27	-27	41,88	93,33	213,89	1,62	0,25	0,03	0,22	0,68	0,02	0,00	1,25	0,38	2,74	75,80
27-28	-28	48,04	132,69	350,58	1,80	0,25	0,06	0,49	0,96	0,03	0,00	2,32	0,44	6,84	88,87
28-29	-29	54,20	172,04	487,27	1,99	0,25	0,10	0,75	1,24	0,04	0,00	3,38	0,50	10,94	101,93
29-30	-30	54,00	173,00	480,00	2,00	0,25	0,10	0,70	1,00	0,04	0,00	3,38	0,50	10,90	100,00
	Média	84,89	268,95	1973,42	19,26	0,43	0,52	3,34	2,84	0,48	0,18	4,03	0,90	44,75	66,96
	Desvio Padrão	34,28	123,73	1581,03	13,87	0,29	0,53	2,71	2,03	0,42	0,26	1,60	0,37	30,21	17,79

Apêndice A: Tabela 7A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S3 (óxidos de Fe e Mn), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Biritiba.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	372,57	902,74	588,53	7,48	0,50	0,10	0,95	2,19	0,17	0,00	0,00	0,45	25,44	57,86
1-2	-2	410,68	922,60	1306,53	11,22	0,62	0,22	2,29	2,92	0,44	0,20	0,50	0,40	31,42	61,34
2-3	-3	448,79	942,46	2024,53	14,96	0,75	0,35	3,64	3,64	0,70	0,40	1,00	0,35	37,40	64,82
3-4	-4	541,41	1168,79	2289,05	27,10	1,78	1,30	10,07	8,36	0,80	1,32	0,50	0,45	69,77	47,36
4-5	-5	634,03	1395,12	2553,56	39,24	2,80	2,24	16,50	13,08	0,90	2,24	0,00	0,56	102,14	29,90
5-6	-6	620,04	1396,15	3821,93	38,17	2,69	2,03	16,03	12,67	1,27	2,26	0,00	0,55	100,12	33,46
6-7	-7	599,04	1397,70	5724,47	36,58	2,52	1,70	15,33	12,07	1,81	2,27	0,00	0,53	97,08	38,81
7-8	-8	578,05	1399,24	7627,02	34,98	2,35	1,38	14,62	11,47	2,35	2,29	0,00	0,52	94,05	44,16
8-9	-9	583,87	1446,44	6892,61	31,84	2,10	1,26	13,15	11,34	1,91	2,14	0,30	0,57	86,71	43,57
9-10	-10	592,61	1517,22	5790,99	27,12	1,72	1,08	10,93	11,15	1,27	1,82	0,75	0,66	75,71	42,69
10-11	-11	601,35	1588,01	4689,37	22,40	1,34	0,90	8,71	10,95	0,62	1,49	1,19	0,75	64,72	41,82
11-12	-12	588,75	1549,27	4642,45	22,12	1,36	0,92	8,62	11,13	0,48	1,44	1,44	0,76	71,96	45,03
12-13	-13	569,85	1491,16	4572,09	21,69	1,39	0,97	8,49	11,39	0,27	1,35	1,81	0,79	82,82	49,86
13-14	-14	550,94	1433,06	4501,72	21,27	1,42	1,01	8,36	11,65	0,06	1,27	2,18	0,81	93,68	54,69
14-15	-15	548,21	1396,23	4769,20	21,31	1,57	1,02	8,88	11,14	0,44	1,38	2,68	0,86	86,74	47,85
15-16	-16	546,85	1377,82	4902,93	21,33	1,65	1,02	9,14	10,89	0,63	1,43	2,93	0,89	83,26	44,43
16-17	-17	546,16	1368,62	4969,80	21,34	1,69	1,02	9,27	10,77	0,73	1,46	3,05	0,90	81,53	42,72
17-18	-18	545,82	1364,01	5003,24	21,34	1,71	1,02	9,33	10,70	0,77	1,48	3,12	0,90	80,66	41,86
18-19	-19	540,02	1285,76	5571,63	21,43	2,04	1,02	10,45	9,64	1,57	1,71	4,18	1,02	65,90	27,32
19-20	-20	507,31	1216,63	4424,82	18,06	1,65	0,76	8,22	7,85	1,23	1,34	3,13	0,80	80,99	36,77
20-21	-21	474,59	1147,50	3278,01	14,69	1,27	0,51	5,99	6,06	0,90	0,96	2,09	0,58	96,09	46,23
21-22	-22	441,88	1078,38	2131,20	11,32	0,88	0,25	3,77	4,28	0,56	0,58	1,04	0,37	111,18	55,68
22-23	-23	409,17	1009,25	984,39	7,95	0,50	0,00	1,54	2,49	0,22	0,20	0,00	0,15	126,28	65,13
23-24	-24	372,36	897,34	840,68	7,46	0,50	0,00	1,26	2,06	0,17	0,15	0,00	0,17	99,31	62,14
24-25	-25	317,14	729,49	625,11	6,71	0,50	0,00	0,83	1,43	0,10	0,07	0,00	0,21	58,85	57,66
25-26	-26	261,93	561,63	409,54	5,96	0,50	0,00	0,40	0,80	0,02	0,00	0,00	0,25	18,39	53,18
26-27	-27	316,02	704,64	648,99	6,71	0,37	0,04	0,92	1,70	0,03	0,10	0,00	0,22	19,13	56,42
27-28	-28	397,17	919,14	1008,17	7,83	0,19	0,09	1,70	3,06	0,04	0,25	0,00	0,24	20,26	61,28
28-29	-29	478,32	1133,65	1367,34	8,95	0,00	0,15	2,49	4,43	0,05	0,40	0,00	0,25	21,38	66,13
29-30	-30	450,00	1100,00	1340,00	7,80	0,00	0,10	2,00	4,40	0,05	0,40	0,00	0,25	21,00	66,10
	Média	494,83	1194,67	3310,00	18,88	1,28	0,75	7,13	7,52	0,68	1,08	1,06	0,54	70,13	49,54
	Desvio Padrão	100,64	275,82	2119,66	10,28	0,80	0,63	5,05	4,22	0,63	0,78	1,28	0,26	31,47	10,95

Apêndice A: Tabela 8A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S4 (matéria orgânica), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Biritiba.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	213,97	198,50	11,47	0,75	0,75	0,05	0,45	0,00	0,15	0,20	0,00	0,10	2,49	24,94
1-2	-2	256,58	410,91	74,30	1,42	1,25	0,02	0,82	0,17	0,35	0,25	0,00	0,10	8,98	25,18
2-3	-3	299,19	623,32	137,13	2,09	1,75	0,00	1,20	0,35	0,55	0,30	0,00	0,10	15,46	25,43
3-4	-4	435,47	1386,02	451,60	4,13	2,74	0,00	2,56	1,14	0,58	0,65	0,00	0,17	18,32	22,37
4-5	-5	571,75	2148,73	766,07	6,17	3,74	0,00	3,92	1,93	0,60	1,00	0,00	0,25	21,18	19,31
5-6	-6	579,34	2233,75	894,25	6,20	3,65	0,00	4,18	2,02	0,84	0,99	0,22	0,24	20,47	19,21
6-7	-7	590,74	2361,28	1086,54	6,26	3,52	0,00	4,55	2,16	1,20	0,98	0,54	0,24	19,41	19,07
7-8	-8	602,13	2488,82	1278,82	6,31	3,38	0,00	4,93	2,29	1,55	0,97	0,86	0,23	18,35	18,92
8-9	-9	628,32	2488,87	1150,77	6,47	3,17	0,00	4,88	2,38	1,30	0,98	0,81	0,21	17,50	22,03
9-10	-10	667,61	2488,96	958,70	6,72	2,86	0,00	4,81	2,51	0,91	0,99	0,73	0,18	16,21	26,70
10-11	-11	706,89	2489,05	766,63	6,97	2,54	0,00	4,73	2,64	0,52	1,00	0,65	0,15	14,93	31,36
11-12	-12	692,21	2464,31	778,79	7,00	2,69	0,04	4,65	2,67	0,40	0,97	0,48	0,27	15,13	31,25
12-13	-13	670,19	2427,21	797,03	7,04	2,91	0,10	4,53	2,73	0,22	0,94	0,24	0,47	15,41	31,07
13-14	-14	648,17	2390,12	815,27	7,09	3,14	0,15	4,41	2,79	0,04	0,91	0,00	0,66	15,70	30,89
14-15	-15	685,68	2546,63	902,09	7,06	3,32	0,13	4,84	2,77	0,29	1,09	0,03	0,56	16,06	28,25
15-16	-16	704,44	2624,89	945,50	7,04	3,41	0,11	5,06	2,77	0,42	1,17	0,04	0,51	16,24	26,94
16-17	-17	741,96	2781,41	1032,32	7,01	3,59	0,09	5,50	2,75	0,66	1,35	0,06	0,41	16,60	24,30
17-18	-18	760,72	2859,66	1075,73	7,00	3,68	0,08	5,72	2,75	0,79	1,43	0,08	0,36	16,78	22,99
18-19	-19	798,24	3016,18	1162,54	6,96	3,86	0,05	6,16	2,73	1,03	1,61	0,11	0,27	17,14	20,36
19-20	-20	684,19	2432,41	889,06	5,72	3,14	0,04	4,97	2,20	0,81	1,23	0,08	0,23	14,47	23,97
20-21	-21	570,15	1848,65	615,58	4,48	2,43	0,03	3,78	1,66	0,59	0,85	0,05	0,18	11,80	27,58
21-22	-22	456,10	1264,88	342,09	3,23	1,71	0,01	2,58	1,13	0,37	0,48	0,03	0,14	9,13	31,19
22-23	-23	342,05	681,12	68,61	1,99	0,99	0,00	1,39	0,60	0,15	0,10	0,00	0,10	6,46	34,80
23-24	-24	325,63	574,33	59,41	1,75	0,93	0,00	1,17	0,45	0,12	0,12	0,00	0,20	5,59	35,42
24-25	-25	300,98	414,15	45,61	1,40	0,84	0,00	0,83	0,22	0,06	0,16	0,00	0,35	4,29	36,35
25-26	-26	276,34	253,98	31,81	1,04	0,75	0,00	0,50	0,00	0,01	0,20	0,00	0,50	2,98	37,28
26-27	-27	320,00	468,92	56,30	1,55	0,73	0,00	0,77	0,19	0,02	0,25	0,00	0,40	3,61	35,79
27-28	-28	385,49	791,34	93,04	2,32	0,71	0,00	1,18	0,47	0,03	0,32	0,00	0,25	4,54	33,56
28-29	-29	450,97	1113,76	129,77	3,08	0,70	0,00	1,59	0,75	0,04	0,40	0,00	0,10	5,47	31,32
29-30	-30	450,00	1113,80	129,00	3,00	0,70	0,00	1,20	0,60	0,03	0,40	0,00	0,15	5,50	31,30
	Média	527,18	1712,87	584,86	4,64	2,32	0,03	3,26	1,59	0,49	0,74	0,17	0,27	12,54	27,64
	Desvio Padrão	175,84	943,51	436,75	2,37	1,18	0,04	1,90	1,06	0,42	0,44	0,27	0,15	5,95	5,69

Apêndice A: Tabela 9A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S1(trocável + solúvel), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	11,48	6,49	6,99	34,95	0,25	0,75	0,00	10,34	0,90	0,30	0,00	5,99	723,99	120,83
1-2	-2	10,98	6,04	6,87	33,82	0,25	0,56	0,00	9,46	0,75	0,22	0,00	5,87	734,93	115,05
2-3	-3	10,23	5,36	6,67	32,11	0,25	0,28	0,00	8,14	0,53	0,11	0,00	5,67	751,35	106,38
3-4	-4	9,47	4,69	6,48	30,41	0,25	0,00	0,00	6,83	0,30	0,00	0,00	5,48	767,77	97,72
4-5	-5	9,10	4,88	9,10	26,05	0,25	0,00	0,00	6,96	0,30	0,16	0,00	5,07	731,57	95,71
5-6	-6	8,53	5,18	13,02	19,50	0,25	0,00	0,00	7,14	0,30	0,40	0,00	4,45	677,26	92,71
6-7	-7	7,97	5,48	16,94	12,96	0,25	0,00	0,00	7,33	0,30	0,65	0,00	3,84	622,94	89,70
7-8	-8	10,97	13,72	16,95	18,20	0,25	0,15	0,00	7,08	0,25	0,37	0,00	3,52	528,52	87,26
8-9	-9	13,97	21,95	16,96	23,45	0,25	0,30	0,00	6,84	0,20	0,10	0,00	3,19	434,09	84,82
9-10	-10	13,19	13,31	15,19	20,92	0,25	0,15	0,00	5,83	0,23	0,17	0,00	3,41	594,59	72,96
10-11	-11	12,42	4,67	13,41	18,38	0,25	0,00	0,00	4,82	0,25	0,25	0,00	3,63	755,09	61,10
11-12	-12	13,18	4,75	16,05	31,46	0,27	0,15	0,00	5,57	0,32	0,26	0,00	3,97	777,25	55,44
12-13	-13	14,33	4,87	20,01	51,18	0,31	0,37	0,00	6,71	0,42	0,28	0,00	4,48	810,49	46,94
13-14	-14	15,48	4,99	23,96	70,89	0,35	0,60	0,00	7,84	0,52	0,30	0,00	4,99	843,73	38,44
14-15	-15	14,97	6,99	29,19	79,97	0,32	0,48	0,00	7,46	0,56	0,90	0,00	5,11	852,21	37,43
15-16	-16	14,22	9,98	37,04	93,59	0,29	0,32	0,00	6,90	0,62	1,80	0,00	5,30	864,92	35,92
16-17	-17	13,46	12,96	44,88	107,21	0,25	0,15	0,00	6,33	0,68	2,69	0,00	5,49	877,63	34,41
17-18	-18	8,48	8,98	37,17	96,04	0,25	0,42	0,00	7,09	0,61	2,62	0,00	4,96	783,26	35,42
18-19	-19	3,49	4,99	29,45	84,86	0,25	0,70	0,00	7,84	0,53	2,55	0,00	4,44	688,90	36,44
	Média	11,37	7,91	19,28	46,63	0,27	0,28	0,00	7,18	0,45	0,74	0,00	4,68	727,39	70,77
	Desvio Padrão	3,04	4,62	11,46	31,27	0,03	0,25	0,00	1,26	0,20	0,92	0,00	0,88	116,50	30,20

Apêndice A: Tabela 10A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S2 (ácidos solúveis + carbonatos), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	172,26	337,03	1278,21	21,47	2,20	0,45	3,55	23,47	0,90	0,60	9,99	1,75	179,25	250,15
1-2	-2	177,68	371,30	1364,98	20,34	2,15	0,58	3,79	23,21	0,78	0,68	10,85	1,68	177,31	245,19
2-3	-3	185,81	422,71	1495,13	18,65	2,07	0,79	4,16	22,82	0,59	0,82	12,16	1,59	174,41	237,76
3-4	-4	193,94	474,13	1625,29	16,95	1,99	1,00	4,54	22,43	0,40	0,95	13,46	1,50	171,50	230,33
4-5	-5	178,34	445,17	1436,99	14,46	1,76	0,85	5,58	21,56	0,39	0,96	11,59	1,43	162,14	259,09
5-6	-6	154,95	401,75	1154,56	10,72	1,40	0,62	7,15	20,25	0,37	0,98	8,79	1,34	148,10	302,23
6-7	-7	131,57	358,32	872,12	6,98	1,05	0,40	8,72	18,94	0,35	1,00	5,98	1,25	134,06	345,36
7-8	-8	143,12	453,58	750,40	13,22	0,77	0,70	5,63	20,70	0,30	1,00	8,23	1,35	111,93	344,07
8-9	-9	154,68	548,85	628,68	19,46	0,50	1,00	2,54	22,45	0,25	1,00	10,48	1,45	89,81	342,78
9-10	-10	129,25	412,28	587,56	14,20	0,92	0,50	3,14	17,44	0,24	0,85	9,21	1,12	93,09	293,10
10-11	-11	103,83	275,71	546,45	8,94	1,34	0,00	3,73	12,42	0,23	0,70	7,95	0,79	96,37	243,42
11-12	-12	107,45	329,60	969,00	13,57	1,58	0,38	4,60	17,18	0,33	1,27	12,45	0,98	101,74	210,40
12-13	-13	112,89	410,43	1602,82	20,51	1,94	0,94	5,92	24,32	0,46	2,13	19,21	1,27	109,78	160,87
13-14	-14	118,32	491,26	2236,65	27,46	2,30	1,50	7,24	31,45	0,60	3,00	25,96	1,55	117,82	111,33
14-15	-15	125,14	521,78	2436,68	30,81	2,83	1,52	8,11	30,07	0,63	2,56	23,09	1,55	122,40	96,96
15-16	-16	135,37	567,56	2736,74	35,85	3,64	1,56	9,42	28,00	0,66	1,90	18,77	1,55	129,27	75,41
16-17	-17	145,61	613,34	3036,80	40,89	4,44	1,60	10,72	25,93	0,70	1,25	14,46	1,55	136,13	53,85
17-18	-18	139,95	517,58	2986,05	36,17	4,47	1,62	12,97	27,94	0,63	1,47	17,71	1,50	131,71	51,39
18-19	-19	134,29	421,83	2935,30	31,45	4,49	1,65	15,23	29,95	0,55	1,70	20,97	1,45	127,30	48,92
	Média	144,44	440,75	1614,76	21,16	2,20	0,93	6,67	23,19	0,49	1,31	13,75	1,40	132,32	205,40
	Desvio Padrão	26,95	88,12	859,12	9,92	1,24	0,51	3,48	4,93	0,20	0,67	5,63	0,24	29,37	104,09

Apêndice A: Tabela 11A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S3 (óxidos de Fe e Mn), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	817,86	1622,73	5442,38	53,43	1,95	8,24	30,21	55,42	1,60	3,89	8,99	2,65	331,04	96,37
1-2	-2	826,27	1739,28	5151,19	52,78	1,78	6,90	30,44	55,03	1,35	3,64	8,86	2,48	323,06	91,72
2-3	-3	838,90	1914,11	4714,39	51,82	1,54	4,90	30,80	54,44	0,98	3,27	8,67	2,24	311,10	84,75
3-4	-4	851,53	2088,94	4277,59	50,85	1,30	2,89	31,16	53,84	0,60	2,89	8,48	1,99	299,13	77,77
4-5	-5	811,58	2060,08	3976,91	46,49	1,22	2,92	41,00	49,73	0,59	2,77	8,35	1,99	284,03	84,00
5-6	-6	751,65	2016,78	3525,88	39,94	1,11	2,95	55,76	43,55	0,56	2,58	8,16	1,99	261,37	93,33
6-7	-7	691,72	1973,49	3074,85	33,39	1,00	2,99	70,52	37,38	0,53	2,39	7,97	1,99	238,71	102,66
7-8	-8	624,77	2002,11	2635,12	47,88	0,95	5,11	42,37	35,15	0,44	1,72	8,73	2,47	202,43	90,50
8-9	-9	557,83	2030,74	2195,39	62,37	0,90	7,23	14,22	32,93	0,35	1,05	9,48	2,94	166,15	78,34
9-10	-10	608,77	1857,39	2175,69	65,71	1,54	3,84	24,37	27,15	0,34	1,19	6,73	2,02	333,94	72,70
10-11	-11	659,71	1684,05	2155,99	69,05	2,19	0,45	34,53	21,36	0,33	1,34	3,97	1,09	501,74	67,06
11-12	-12	685,50	1742,32	2902,56	112,07	3,64	0,95	32,32	28,50	0,46	2,57	6,98	1,18	434,09	65,28
12-13	-13	724,18	1829,72	4022,42	176,60	5,81	1,70	29,02	39,21	0,66	4,40	11,48	1,31	332,62	62,59
13-14	-14	762,86	1917,12	5142,29	241,14	7,99	2,45	25,71	49,93	0,85	6,24	15,98	1,45	231,15	59,91
14-15	-15	773,85	1991,35	6711,51	431,43	6,92	2,61	33,93	48,04	0,98	5,87	15,47	1,61	317,98	63,63
15-16	-16	790,33	2102,68	9065,34	716,86	5,33	2,85	46,26	45,21	1,16	5,30	14,72	1,85	448,21	69,21
16-17	-17	806,82	2214,02	11419,17	1002,29	3,74	3,09	58,59	42,39	1,34	4,74	13,96	2,09	578,44	74,80
17-18	-18	799,78	1958,15	10501,92	835,61	3,32	2,77	74,60	44,16	1,29	4,47	15,97	2,05	498,63	82,08
18-19	-19	792,73	1702,28	9584,66	668,93	2,90	2,45	90,61	45,93	1,24	4,19	17,97	2,00	418,83	89,36
	Média	746,14	1918,28	5193,43	250,45	2,90	3,54	41,92	42,60	0,82	3,40	10,57	1,97	342,77	79,27
	Desvio Padrão	85,30	162,19	2923,92	315,48	2,16	2,07	19,68	10,05	0,41	1,55	3,90	0,49	110,26	12,67

Apêndice A: Tabela 12A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S4 (matéria orgânica), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Mogi das Cruzes.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	614,14	1537,85	215,70	11,48	11,48	3,20	15,73	7,49	1,50	1,45	0,00	0,55	81,89	29,46
1-2	-2	628,87	1619,53	206,02	11,60	11,48	2,50	15,72	7,36	1,29	1,37	0,01	0,48	85,22	28,82
2-3	-3	650,96	1742,06	191,50	11,78	11,47	1,45	15,71	7,17	0,97	1,26	0,03	0,39	90,22	27,87
3-4	-4	673,05	1864,59	176,99	11,97	11,47	0,40	15,70	6,98	0,65	1,15	0,05	0,30	95,22	26,92
4-5	-5	630,62	1706,18	201,39	11,22	10,47	0,30	18,19	6,22	0,62	1,02	0,06	0,33	88,74	25,92
5-6	-6	566,98	1468,56	237,99	10,09	8,97	0,15	21,93	5,08	0,57	0,84	0,08	0,39	79,00	24,42
6-7	-7	503,34	1230,94	274,59	8,97	7,48	0,00	25,67	3,94	0,52	0,65	0,10	0,45	69,27	22,92
7-8	-8	497,90	1244,15	479,08	9,47	6,73	0,20	15,45	3,99	0,36	0,57	0,52	0,27	48,11	22,44
8-9	-9	492,47	1257,36	683,56	9,98	5,99	0,40	5,24	4,04	0,19	0,50	0,95	0,10	26,94	21,95
9-10	-10	524,42	1339,06	587,93	10,21	13,43	0,20	13,67	3,66	0,25	0,55	0,52	0,10	48,99	17,68
10-11	-11	556,38	1420,77	492,30	10,43	20,86	0,00	22,11	3,28	0,30	0,60	0,10	0,10	71,04	13,41
11-12	-12	575,80	1662,18	450,98	12,32	36,87	0,15	21,88	4,70	0,42	1,00	1,07	0,18	62,39	15,05
12-13	-13	604,93	2024,30	388,99	15,14	60,87	0,37	21,55	6,85	0,60	1,60	2,53	0,32	49,42	17,51
13-14	-14	634,05	2386,42	327,01	17,97	84,87	0,60	21,22	8,99	0,78	2,20	3,99	0,45	36,45	19,97
14-15	-15	658,79	2474,22	458,43	21,33	68,52	0,47	22,83	7,99	0,89	1,96	3,26	0,43	37,56	19,59
15-16	-16	695,91	2605,91	655,56	27,37	43,98	0,29	25,25	6,49	1,04	1,60	2,15	0,42	39,22	19,02
16-17	-17	733,02	2737,61	852,70	33,41	19,45	0,10	27,68	4,99	1,20	1,25	1,05	0,40	40,89	18,45
17-18	-18	828,27	2781,54	855,66	31,68	23,70	0,05	42,67	5,99	1,18	1,37	2,77	0,37	45,40	22,20
18-19	-19	923,52	2825,48	858,63	29,95	27,96	0,00	57,66	6,99	1,15	1,50	4,49	0,35	49,92	25,96
	Média	631,23	1890,98	452,37	16,13	25,58	0,57	22,41	5,90	0,76	1,18	1,25	0,34	60,31	22,08
	Desvio Padrão	110,63	565,94	238,55	8,31	23,16	0,87	11,35	1,66	0,39	0,49	1,48	0,13	21,48	4,66

Apêndice A: Tabela 13A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S1(trocável + solúvel), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Pirapora.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	9,04	0,00	0,00	22,84	0,15	0,26	0,97	0,56	0,00	2,24	0,50	10,71	36,81	190,17
1-2	-2	2,85	0,34	0,00	19,91	0,18	0,01	0,02	0,66	0,00	2,55	0,14	9,14	1964,11	140,84
2-3	-3	15,14	71,58	0,00	21,52	0,44	0,34	1,24	1,88	0,00	3,84	0,77	10,47	2174,27	113,97
3-4	-4	20,25	56,94	0,00	25,29	0,42	0,18	1,20	2,54	0,00	3,57	0,11	12,33	2546,21	126,87
4-5	-5	18,76	94,55	0,00	23,21	0,52	0,17	0,50	1,78	0,00	3,14	0,57	12,34	2573,61	116,24
5-6	-6	16,36	33,65	0,00	20,23	0,50	0,00	0,19	1,83	0,00	2,95	2,22	10,42	2317,02	97,13
6-7	-7	28,76	83,06	0,00	21,28	0,48	0,00	0,58	5,54	0,00	4,30	0,00	10,47	2241,87	85,22
7-8	-8	20,12	65,91	0,00	21,44	0,33	0,00	0,70	2,24	0,00	3,59	0,24	10,35	2273,51	96,26
8-9	-9	26,08	96,16	0,00	22,80	0,24	0,74	0,35	2,68	0,14	2,77	1,12	10,38	2272,80	91,49
9-10	-10	32,64	106,48	0,00	21,06	0,50	0,00	0,07	4,69	0,00	4,21	0,00	9,98	2342,19	80,59
10-11	-11	28,45	52,73	0,00	25,44	0,79	0,15	0,23	6,37	0,09	3,82	0,00	9,47	2276,46	108,17
11-12	-12	32,30	144,65	0,00	34,20	0,67	0,56	0,54	7,57	0,00	3,46	0,90	9,44	1949,74	148,18
12-13	-13	7,93	45,53	0,00	25,47	0,26	0,50	0,71	1,92	0,09	2,23	0,00	7,24	1515,40	118,66
13-14	-14	14,72	73,41	0,00	38,66	0,61	0,34	0,33	3,09	0,14	2,56	0,00	9,53	2125,26	135,95
14-15	-15	9,60	19,69	0,00	38,04	0,08	0,64	0,63	3,72	0,06	1,32	0,76	5,88	1223,33	143,84
15-16	-16	8,39	0,33	0,00	38,39	0,11	0,00	0,33	8,76	0,24	2,06	0,00	4,77	967,65	144,92
16-17	-17	81,72	3,10	0,00	37,78	0,00	0,20	0,80	10,93	0,14	1,73	0,65	4,38	847,49	126,97
17-18	-18	79,56	0,00	0,00	45,36	0,00	0,09	0,33	9,93	0,02	1,36	0,90	4,22	789,76	112,47
18-19	-19	80,21	3,92	0,00	46,40	0,05	0,61	0,94	10,86	0,15	1,60	0,00	4,02	740,52	106,25
19-20	-20	88,07	14,96	0,00	46,25	0,00	0,01	0,73	13,66	0,03	1,83	0,00	4,54	838,16	110,18
20-21	-21	92,73	30,65	0,00	56,02	0,29	0,20	0,59	17,24	0,14	1,49	0,00	5,34	943,53	115,75
21-22	-22	92,60	19,04	0,00	54,20	0,00	0,10	0,49	19,48	0,33	1,84	0,07	5,52	973,27	101,24
22-23	-23	86,44	0,00	0,00	44,61	0,00	0,79	0,38	84,83	0,18	2,05	0,00	5,51	917,24	83,77
	Média	38,81	44,20	0,00	32,63	0,29	0,26	0,56	9,68	0,08	2,63	0,39	8,11	1602,18	117,18
	Desvio Padrão	32,90	41,80	0,00	11,84	0,24	0,26	0,33	17,22	0,09	0,95	0,55	2,83	749,81	25,57

Apêndice A: Tabela 14A. Concentração química (μg g^{-1}) dos principais metais pesados extraídos na fase S2 (ácidos solúveis + carbonatos), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Pirapora.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							(μg g^{-1})							
0-1	-1	628,01	5605,85	1271,32	78,22	22,28	2,61	7,63	176,92	0,56	21,31	18,43	9,40	2004,28	207,37
1-2	-2	589,46	6010,13	1780,52	77,98	9,28	2,95	7,69	169,85	0,70	18,58	17,90	9,91	2220,33	195,83
2-3	-3	672,61	6368,43	1380,86	78,37	37,93	2,30	10,83	269,93	0,86	23,62	24,32	11,78	2593,52	168,43
3-4	-4	764,21	7412,81	1422,20	88,66	39,96	2,83	12,81	318,14	0,89	26,22	19,77	13,58	2855,22	167,74
4-5	-5	696,64	6852,74	1455,51	85,48	37,76	3,16	11,98	295,72	0,82	26,60	18,19	12,49	2742,49	153,67
5-6	-6	686,87	6530,90	1198,97	66,03	32,82	1,89	11,14	256,02	0,66	22,53	15,52	10,49	2468,05	79,79
6-7	-7	612,61	6652,01	1519,98	65,94	11,84	1,56	15,25	351,41	0,86	25,87	18,07	11,65	2458,32	94,02
7-8	-8	714,52	6634,02	1174,98	67,40	32,68	2,33	11,16	255,68	0,56	20,91	17,45	10,42	2386,48	95,31
8-9	-9	695,19	6461,84	1151,83	69,65	29,27	1,67	10,76	248,86	0,49	19,29	18,01	10,60	2342,08	98,31
9-10	-10	653,21	6610,74	1152,21	63,01	36,85	1,50	13,55	326,30	0,91	24,55	17,64	11,27	2440,10	72,54
10-11	-11	658,84	6046,15	1049,06	63,67	34,44	1,92	11,09	294,41	0,72	19,85	16,18	10,13	2178,80	48,70
11-12	-12	466,37	4951,69	1136,59	60,42	28,49	1,78	10,55	247,98	0,73	15,93	16,11	8,32	1373,50	67,62
12-13	-13	551,65	4885,12	1380,82	57,32	7,84	1,36	6,66	125,36	0,29	12,61	17,67	7,07	1622,94	98,81
13-14	-14	556,09	5396,21	1492,11	75,18	14,04	2,03	8,76	187,45	0,51	16,91	14,97	8,27	1763,52	62,77
14-15	-15	233,86	3300,76	1576,42	49,13	12,48	1,77	9,25	109,01	0,67	6,13	19,44	2,88	469,91	27,70
15-16	-16	156,90	2513,21	1513,46	61,43	15,00	2,25	9,31	95,62	0,82	4,78	19,81	1,84	202,24	-40,44
16-17	-17	214,65	2513,88	1523,14	49,17	18,00	2,28	10,09	90,65	0,92	3,53	22,14	1,74	239,55	40,89
17-18	-18	179,10	1969,63	1287,23	37,77	17,23	1,62	9,56	80,80	0,72	2,58	21,42	1,56	196,83	21,66
18-19	-19	187,79	2116,94	1261,93	36,85	17,87	1,06	9,96	81,99	0,68	1,89	21,87	1,52	189,20	22,56
19-20	-20	211,38	2399,06	1297,79	47,74	18,82	1,95	8,63	97,15	0,81	2,63	20,33	1,78	225,06	28,68
20-21	-21	221,01	2525,64	1559,29	58,02	21,50	0,74	8,72	121,88	0,96	2,25	21,74	2,27	280,85	37,79
21-22	-22	211,18	2490,17	1367,78	49,57	19,19	2,04	7,73	128,83	0,74	4,34	20,01	2,48	300,87	19,54
22-23	-23	200,02	2527,80	1462,81	44,35	16,38	1,69	7,91	335,20	0,93	3,32	17,28	2,41	289,08	16,50
	Média	467,92	4729,38	1365,95	62,23	23,13	1,97	10,04	202,83	0,73	14,18	18,88	7,12	1471,44	77,64
	Desvio Padrão	226,77	1937,86	178,40	14,47	10,16	0,58	2,08	93,66	0,17	9,37	2,35	4,38	1042,13	64,19

Apêndice A: Tabela 15A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S3 (óxidos de Fe e Mn), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Pirapora.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	979,65	31073,93	5081,64	97,55	2,63	3,01	24,44	127,14	1,04	21,60	17,60	6,48	1509,33	77,68
1-2	-2	909,81	32307,05	4338,31	83,00	1,65	2,77	21,52	110,51	0,53	16,38	15,48	5,94	1307,09	73,32
2-3	-3	1032,25	35053,86	5232,68	95,50	2,93	2,86	35,11	146,60	0,95	22,07	23,10	9,26	1916,19	70,45
3-4	-4	1069,44	35231,38	5232,15	89,55	2,34	2,12	37,20	164,09	0,85	22,04	23,57	9,80	2011,71	66,05
4-5	-5	1011,22	33335,52	5319,02	85,76	2,88	3,97	33,42	154,27	0,79	22,84	20,69	8,44	1746,34	57,48
5-6	-6	976,98	33261,48	4729,53	81,12	2,44	2,22	33,85	143,05	0,69	20,00	17,38	8,50	1723,30	62,46
6-7	-7	1044,69	32468,97	4468,10	80,98	2,37	1,66	48,04	193,14	0,65	20,32	15,41	11,37	2181,09	57,80
7-8	-8	1091,05	36323,10	5126,68	99,59	2,08	2,71	37,73	157,18	0,76	20,59	22,33	9,36	1939,48	67,95
8-9	-9	974,30	32104,53	4840,61	92,89	2,14	1,92	35,33	144,21	0,81	18,67	19,90	8,80	1839,06	58,78
9-10	-10	1072,38	32210,52	4707,93	84,17	2,03	1,58	44,62	163,61	0,67	20,14	18,85	10,98	2333,92	55,82
10-11	-11	1071,57	32551,55	5027,47	89,23	2,71	2,02	43,35	172,12	0,97	20,14	18,29	9,96	2153,83	57,36
11-12	-12	871,18	24329,92	5819,76	110,26	1,43	1,65	39,95	156,52	1,17	17,34	19,58	7,40	1522,60	54,61
12-13	-13	790,64	29264,30	4290,60	84,24	2,10	1,62	22,48	99,70	0,68	16,26	16,63	6,19	1362,29	50,30
13-14	-14	848,96	25935,53	4581,39	64,58	0,65	1,38	24,58	117,39	0,95	16,50	20,11	7,53	1413,43	44,11
14-15	-15	878,56	25974,18	3653,15	30,51	5,64	2,01	25,28	110,43	0,96	15,88	19,90	2,85	412,54	36,05
15-16	-16	884,42	23009,82	3694,85	21,54	8,13	2,66	23,71	106,69	1,23	15,64	19,32	1,47	164,08	21,21
16-17	-17	984,19	20819,86	3818,63	18,10	11,24	2,55	24,32	104,04	1,10	15,57	21,12	1,10	101,52	21,53
17-18	-18	873,00	18929,04	3271,21	14,50	8,44	1,55	23,80	93,96	0,89	13,16	20,55	0,98	81,20	16,69
18-19	-19	951,68	22067,86	3587,52	16,14	12,59	1,88	25,11	96,35	0,94	12,58	20,05	1,03	83,37	13,41
19-20	-20	997,15	23900,20	3625,32	19,17	12,23	1,75	26,41	116,76	1,10	14,95	21,46	1,34	114,44	20,46
20-21	-21	1013,52	22955,44	3860,93	26,17	11,31	1,72	27,47	150,75	1,28	17,85	19,98	1,85	168,13	23,81
21-22	-22	988,12	21400,56	3813,61	22,47	9,81	2,33	25,75	153,33	1,34	18,83	18,21	1,86	167,44	23,98
22-23	-23	1005,56	21147,54	4443,31	51,07	10,45	1,85	23,76	231,62	1,33	18,48	19,51	1,80	190,35	17,29
	Média	970,45	28072,01	4459,32	63,40	5,23	2,16	30,75	139,72	0,94	18,17	19,52	5,84	1149,68	45,59
	Desvio Padrão	81,66	5562,65	693,03	33,70	4,15	0,62	8,03	34,07	0,23	2,87	2,14	3,74	847,71	21,26

Apêndice A: Tabela 16A. Concentração química ($\mu g\ g^{-1}$) dos principais metais pesados extraídos na fase S4 (matéria orgânica), dos sedimentos de fundo, em perfil de profundidade, na estação de amostragem de Pirapora.

Profundidade	Profundidade	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Ca	K
(cm)	(cm)							($\mu g\ g^{-1}$)							
0-1	-1	450,96	12009,11	0,00	2,99	90,87	0,69	9,08	11,59	0,09	1,85	3,37	0,58	63,36	31,93
1-2	-2	431,48	11555,59	0,00	2,94	94,55	0,72	7,85	11,01	0,09	1,03	4,03	0,59	65,98	40,63
2-3	-3	448,38	11340,90	0,00	3,73	123,96	0,81	10,80	13,13	0,26	1,61	3,61	0,71	88,78	26,36
3-4	-4	533,96	13843,55	0,00	3,84	140,85	0,94	14,43	17,74	0,19	2,58	1,87	0,76	82,54	26,10
4-5	-5	513,78	13240,85	0,00	3,13	137,49	1,14	13,10	17,35	0,21	2,97	2,29	0,74	75,13	22,99
5-6	-6	496,18	12987,44	0,00	3,35	135,72	0,62	13,01	15,55	0,12	2,46	1,07	0,70	75,92	19,72
6-7	-7	502,69	13503,64	0,00	3,56	184,42	0,17	17,71	21,90	0,25	2,44	1,46	0,90	100,06	22,58
7-8	-8	451,66	13964,11	0,00	3,44	132,24	0,32	13,52	16,80	0,13	1,88	3,02	0,73	80,88	22,06
8-9	-9	479,94	13396,73	0,00	3,86	126,48	0,67	14,19	17,64	0,22	2,30	3,29	0,69	80,49	20,95
9-10	-10	555,98	13876,84	0,00	3,95	159,31	0,00	16,77	19,15	0,38	2,92	0,63	0,87	107,43	17,12
10-11	-11	519,65	14526,98	0,00	3,69	149,99	0,29	17,42	18,85	0,25	2,59	2,08	0,80	90,39	22,42
11-12	-12	468,69	15612,35	0,00	4,78	110,69	0,39	19,54	18,58	0,29	2,53	1,95	0,73	81,49	22,70
12-13	-13	403,37	11097,35	0,00	4,05	96,36	0,33	8,15	12,04	0,32	1,39	2,45	0,68	80,80	27,77
13-14	-14	495,29	14968,49	0,00	4,55	132,16	0,29	14,28	18,83	0,29	3,64	4,02	0,86	91,71	26,46
14-15	-15	456,42	11761,16	0,00	0,00	65,49	0,18	13,11	14,25	0,01	1,88	4,50	0,65	85,52	12,71
15-16	-16	448,52	11119,79	0,00	0,00	46,24	0,11	11,94	14,19	0,00	1,67	5,73	0,63	100,55	19,39
16-17	-17	445,43	11410,23	0,00	0,00	38,59	0,00	13,08	13,74	0,00	1,81	3,20	0,56	87,90	14,54
17-18	-18	417,67	10769,18	0,00	0,00	39,57	0,19	12,75	13,91	0,00	1,51	4,74	0,56	93,32	18,18
18-19	-19	416,73	10998,13	0,00	0,00	36,74	0,06	11,89	12,85	0,00	0,88	3,82	0,69	114,50	23,02
19-20	-20	443,61	11764,14	0,00	0,00	43,93	0,37	13,51	14,59	0,00	0,78	4,41	0,61	94,57	20,23
20-21	-21	527,39	14199,71	0,00	0,04	67,27	0,02	17,12	22,02	0,00	2,84	3,46	0,59	65,05	19,17
21-22	-22	513,95	14933,16	0,00	0,00	64,29	0,00	18,13	23,47	0,00	2,88	2,05	0,66	73,27	24,38
22-23	-23	480,63	13771,84	0,00	0,00	55,27	0,00	15,82	26,63	0,00	2,48	3,56	0,70	88,76	25,29
	Média	474,02	12897,88	0,00	2,26	98,80	0,36	13,79	16,77	0,13	2,13	3,07	0,69	85,58	22,90
	Desvio Padrão	41,53	1492,28	0,00	1,89	44,75	0,33	3,12	4,06	0,13	0,74	1,27	0,10	13,01	5,80

Apêndice B

Apêndice B. Tabela 1B. Resultados de ^{13}C e da razão C/N, dos principais solos da bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

SOLOS	Carbono	Nitrogênio	C/N	δC^{13}
	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})		(‰)
AVA	4,20	0,11	38,20	-25,40
LVA	6,10	0,13	46,90	-25,00
CX	4,90	0,14	35,00	-26,80

Apêndice B. Tabela 2B. Resultados de ^{13}C e da razão C/N em perfil de profundidade, para os sedimentos de fundo da estação de amostragem de Ponte Nova, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

PONTE NOVA				
prof (cm)	Carbono	Nitrogênio	C/N	δC^{13}
	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})		(‰)
-1	6,293	0,339	18,6	-25,17
-2	6,240	0,359	17,4	-24,77
-3	5,635	0,339	16,6	-24,50
-4	5,061	0,334	15,2	-23,95
-5	4,919	0,317	15,5	-24,28
-6	4,794	0,300	16,0	-24,41
-7	4,632	0,301	15,4	-24,48
-8	4,519	0,296	15,3	-24,33
-9	4,756	0,295	16,1	-24,57
-10	4,377	0,286	15,3	-24,48
-11	4,235	0,277	15,3	-24,72
-12	3,377	0,232	14,6	-25,13
-13	3,294	0,226	14,6	-25,11
-14	3,176	0,213	14,9	-25,07
-15	3,282	0,218	15,1	-25,03
-16	3,298	0,221	14,9	-25,14
-17	3,074	0,207	14,9	-25,09
-18	2,983	0,200	14,9	-25,10
-19	2,946	0,194	15,2	-25,08
-20	2,830	0,185	15,3	-25,17
-21	2,847	0,187	15,2	-25,03
-22	2,771	0,183	15,1	-25,01
-23	2,689	0,175	15,4	-25,09
-24	2,661	0,174	15,3	-25,08
-25	2,693	0,174	15,5	-25,09
-26	2,745	0,180	15,3	-25,11
-27	2,830	0,184	15,4	-25,02
-28	2,774	0,179	15,5	-25,00
-29	2,726	0,171	15,9	-25,00
Média	3,740	0,240	15,5	-24,86
Desvio	1,135	0,062	0,8	0,34

Apêndice B. Tabela 3B. Resultados de ^{13}C e da razão C/N em perfil de profundidade, para os sedimentos de fundo da estação de amostragem de Biritiba, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

BIRITIBA				
prof (cm)	Carbono	Nitrogênio	C/N	δC^{13}
	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})		(‰)
-1	0,181	0,012	15,1	-30,1
-2	0,235	0,013	18,1	-28,84
-3	1,665	0,08	20,8	-28,76
-4	3,548	0,172	20,6	-27,88
-5	4,757	0,306	15,5	-28,33
-6	3,926	0,249	15,8	-28,34
-7	3,882	0,217	17,9	-28,48
-8	6,431	0,396	16,2	-28,21
-9	5,762	0,31	18,6	-28,45
-10	6,034	0,357	16,9	-28,09
-11	6,223	0,369	16,9	-27,97
-12	6,304	0,337	18,7	-27,99
-13	2,694	0,138	19,5	-28,05
-14	6,103	0,305	20,0	-28,16
-15	6,967	0,387	18,0	-27,84
-16	7,242	0,406	17,8	-27,83
-17	8,483	0,416	20,4	-28,08
-18	9,126	0,518	17,6	-28,11
-19	7,19	0,371	19,4	-27,92
-20	3,369	0,185	18,2	-27,92
-21	0,911	0,049	18,6	-27,77
-22	0,518	0,032	16,2	-27,52
-23	0,949	0,048	19,8	-28,39
-24	0,339	0,01	33,9	-28,88
-25	0,206	0,006	34,3	-29
-26	0,386	0,011	35,1	-28,15
-27	1,431	0,055	26,0	-28,6
-28	5,129	0,197	26,0	-28,32
-29	2,693	0,099	27,2	-27,89
-30	2,013	0,093	21,6	-28,36
Média	3,823	0,205	20,7	-28,27
Desvio	2,787	0,157	5,5	0,50

Apêndice B. Tabela 4B. Resultados de ^{13}C e da razão C/N em perfil de profundidade, para os sedimentos de fundo da estação de amostragem de Mogi das Cruzes, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

MOGI DAS CRUZES				
prof (cm)	Carbono	Nitrogênic	C/N	δC^{13}
	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})		(‰)
-1	3,982	0,218	18,3	-24,24
-2	5,660	0,171	33,1	-23,47
-3	3,055	0,195	15,7	-23,53
-4	3,404	0,202	16,9	-23,01
-5	2,494	0,163	15,3	-24,54
-6	1,888	0,092	20,5	-24,96
-7	2,941	0,122	24,1	-25,32
-8	1,151	0,060	19,2	-26,22
-9	1,335	0,075	17,8	-25,78
-10	1,565	0,101	15,5	-25,36
-11	3,046	0,112	27,2	-26,32
-12	3,221	0,179	18,0	-25,28
-13	3,065	0,176	17,4	-25,42
-14	4,135	0,219	18,9	-25,59
-15	6,198	0,297	20,9	-25,28
-16	7,178	0,337	21,3	-25,03
-17	6,792	0,332	20,5	-24,67
-18	6,810	0,324	21,0	-24,64
-19	7,183	0,345	20,8	-25,34
Média	3,953	0,196	20,1	-24,95
Desvio	2,056	0,093	4,3	0,89

Apêndice B. Tabela 5B. Resultados de ^{13}C e da razão C/N em perfil de profundidade, para os sedimentos de fundo da estação de amostragem de Pirapora, na bacia do alto rio Tietê, incluindo os valores médios e os respectivos desvios padrão

PIRAPORA				
prof (cm)	Carbono	Nitrogênio	C/N	δC^{13}
	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})		(‰)
-1	2,389	0,232	10,3	-23,36
-2	2,063	0,202	10,2	-22,64
-3	2,447	0,231	10,6	-22,4
-4	3,140	0,288	10,9	-23,21
-5	2,957	0,272	10,9	-23,04
-6	3,301	0,269	12,3	-22,96
-7	3,675	0,369	10,0	-23,2
-8	3,079	0,287	10,7	-23,16
-9	3,038	0,282	10,8	-23,14
-10	3,558	0,367	9,7	-22,98
-11	3,701	0,339	10,9	-23,17
-12	3,455	0,162	11,3	-23,22
-13	1,738	0,238	7,3	-22,55
-14	2,730	0,168	9,8	-23,48
-15	1,750	0,15	11,7	-23,4
-16	1,566	0,148	10,6	-23,92
-17	1,571	0,131	12,0	-23,7
-18	1,378	0,118	11,7	-23,52
-19	1,308	0,144	9,1	-23,46
-20	1,563	0,188	8,3	-24,06
-21	1,989	0,202	9,8	-23,84
-22	2,171	0,184	11,8	-24,52
-23	1,990	0,203	10,0	-24,46
Média	2,459	0,225	10,5	-23,36
Desvio	0,798	0,074	1,2	0,54