

DISTRIBUIÇÃO E POSSÍVEL ORIGEM DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO AO LONGO DA BACIA DO ALTO RIO TIETÊ: APLICAÇÃO DA NORMALIZAÇÃO GEOQUÍMICA SUCESSIVA

Jefferson MORTATTI ¹, Graziela Meneghel de MORAES ¹, Chang Hung KIANG ²

(1) Centro de Energia Nuclear na Agricultura / CENA, Universidade de São Paulo. Avenida Centenário, 303. Caixa Postal 96. CEP 13400-970. Piracicaba, SP. Endereços eletrônicos: jmortatt@cena.usp.br; gmmoraes@cena.usp.br

(2) Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista / UNESP. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. Caixa Postal 178. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: chang@rc.unesp.br

Introdução
Área de Estudo
Material e Métodos
Resultados e Discussão
Conclusão
Referências Bibliográficas

RESUMO – As análises das concentrações dos principais metais pesados e respectiva distribuição nos perfis dos sedimentos de fundo do alto rio Tietê foram utilizadas para determinar preliminarmente suas possíveis origens com respeito às frações geoquímicas. O método utilizado envolveu normalizações geoquímicas sucessivas das frações orgânica, carbonática ou ácido solúvel e clástica ou litólica, e ainda outras possivelmente associadas às influências antrópicas. No alto rio Tietê foi possível verificar uma influência possivelmente antrópica nos sedimentos superficiais amostrados juntos às nascentes, associadas aos aportes atmosféricos (*atmospheric fallout*) e potencial redox, enquanto que em profundidade os metais pesados se apresentaram na fração carbonática ou ácido solúvel. Para a estação de Pirapora, localizada após a cidade de São Paulo, a maioria dos metais pesados estudados se mostrou associado principalmente com a matéria orgânica, enquanto Zn e Co apresentaram características antrópicas dos esgotos domésticos e efluentes industriais.

Palavras-chave: metal pesado, alto rio Tietê, geoquímica, sedimento de fundo.

ABSTRACT – *J. Mortatti, G.M. Moraes, C.H. Kiang - Origin and distribution of heavy metals in bottom sediments along the river basin high Tietê: geochemical aspects of standardization successive.* Geochemical analyses of major heavy metals were conducted on vertical profiles of riverbed sediments from upper Tietê river basin to determine the possible elemental sources. The applied method involved a successive normalizing of the geochemical fractions related to organic and anthropogenic influences, carbonate or acid soluble and clastic mineral detritus. In the headwaters of upper Tietê River basin was verified an association with anthropogenic sources (atmospheric fallout and redox) mainly at uppermost part of sediments, while in depth, the metals showed to be related with the carbonate fraction. At Pirapora sampling station, after the anthropogenic influences of São Paulo city, most of heavy metals were associated to organic matter fraction, while Zn and Co showed anthropogenic characteristics, mainly related to domestic sewage and industrial effluents.

Keywords: bottom sediment, geochemical, heavy metal, upper Tietê river basin.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados podem ser encontrados sob diferentes formas químicas nos principais compartimentos do ambiente (atmosfera, água, solos, sedimentos e organismos vivos), sempre associados a um alto fator de enriquecimento e às baixas taxas de remoção. Em termos fluviais eles se concentram principalmente na carga particulada, associados aos sedimentos de fundo e em suspensão (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Mortatti et al., 2002). É amplamente conhecido que, tanto as ocorrências naturais como as influências antrópicas, contribuem para o

acúmulo de metais pesados em sedimentos de fundo fluvial e marinho.

Estudos geoquímicos de sedimentos fluviais, normalmente conduzidos em perfis de profundidade, permitem uma avaliação histórica da origem e distribuição dos metais pesados na área de drenagem.

A distribuição e quantificação dos metais pesados em sedimentos fluviais estão normalmente baseadas nas concentrações obtidas a partir das extrações totais e comparadas com a caracterização do fundo geoquímico natural (Salomons & Forstner, 1984), enquanto

que as origens dessas espécies químicas estão relacionadas com as frações geoquímicas do próprio sedimento de fundo, que envolvem os materiais de formação. É amplamente conhecido que fenômenos naturais e atividades antropogênicas contribuem para o acúmulo de metais pesados em sedimentos fluviais, sendo imprecisa somente a análise das concentrações totais dessas espécies químicas.

Tal tipo de investigação pode ser realizada em perfis verticais de profundidade de sedimentos de fundo, normalizando a distribuição dos metais pesados pelas

suas frações geoquímicas, para cada tipo de material de origem: clástico (detritos minerais de rochas e solos), carbonático, orgânico natural e associado com atividades antrópicas (Sanei et al., 2001).

O presente trabalho teve por objetivo determinar a ocorrência e distribuição dos principais metais pesados em perfis de profundidade nos sedimentos de fundo da bacia do alto rio Tietê, utilizando os dados de concentração total para fazer tratamento de normalizações sucessivas com as frações geoquímicas visando uma avaliação da possível de origem desses elementos.

ÁREA DE ESTUDO

A bacia do alto rio Tietê, com 5.985 km², localizada na zona climática subtropical entre as latitudes 23°23' e 23°33' S e longitudes 45°50' e 47°01', abrange a parte superior do Rio Tietê, desde as suas cabeceiras até a barragem do Reservatório de Pirapora, numa extensão de 133 km, sendo composta por 34 municípios e quase 20 milhões de habitantes, correspondendo a uma das maiores densidades populacionais do mundo (Figura 1).

A maior parte da área de drenagem se encontra assentada em terrenos sedimentares do Cenozóico,

compreendendo os depósitos terciários da bacia de São Paulo e as coberturas aluviais do quaternário, sendo toda essa região contornada por terrenos cristalinos. Em termos de vegetação, podem ainda ser observados alguns fragmentos do maciço florestal atlântico e em menor escala área de matas ligadas à Serra da Cantareira. Já se tornam marcantes as derivações ambientais promovidas pela ação antrópica na região. Os principais solos encontrados na bacia de drenagem resumem-se ao Argissolo, Latossolo e Cambissolo (EMBRAPA, 2006).

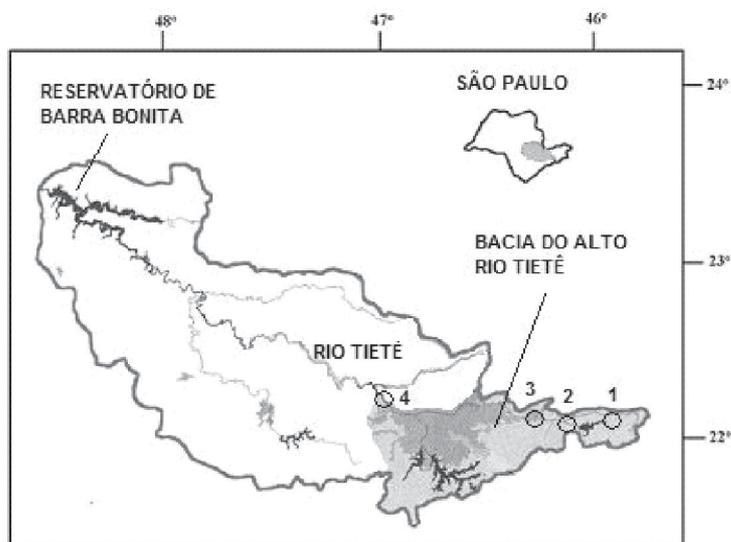


FIGURA 1. Localização da bacia do alto rio Tietê e estações de amostragem (1- Ponte Nova, 2-Biritiba, 3- Mogi das Cruzes e 4- Pirapora).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens dos sedimentos de fundo do alto rio Tietê foram realizadas em triplicata nos perfis de profundidade utilizando um amostrador tipo torpedo. Os perfis coletados foram congelados até o fatiamento em laboratório, a cada 1 cm. As amostras dos

sedimentos de fundo foram secas ao ar, homogeneizadas e peneiradas para separar a fração fina menor que 63 µm.

As análises químicas dos principais metais pesados Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb, nos sedimentos de

fundo foram realizadas usando um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado induzido de argônio (ICP-OES) após a dissolução total de uma amostra da fração fina por fusão alcalina (Samuel et al., 1985).

Para controle da qualidade analítica e do processo de extração foi utilizado o material de referência internacional Soil-7 (IAEA), com concentrações conhecidas para os metais pesados estudados, sendo obtidos os seguintes percentuais médios de recuperação para extração total e análise em triplicata: Cr ($92,3 \pm 5,1\%$), Cu ($94,1 \pm 3,2\%$), Co ($95,3 \pm 6,4\%$), Ni ($97,4 \pm 3,4\%$), Zn ($103 \pm 9,2\%$) e Pb ($107,1 \pm 4,8\%$).

O método de normalização geoquímica sucessiva, proposto no presente trabalho, teve por base o processo de normalização simples utilizada por Sanei et al. (2001) em sedimentos de fundo do lago Pigeon, no Canadá, em quatro frações principais: clásticas ou litológicas, envolvendo detritos minerais relacionados aos fragmentos de rochas e solos, representados pelo Al, carbonáticas ou ácido solúveis, representado por $0,5 \cdot (Ca+Sr)$, orgânica natural, representada pela matéria orgânica (MO) e antrópico (associados aos aportes atmosféricos, potencial redox e poluição). Essa fração antrópica, normalmente se encontra associada aos perfis superficiais dos sedimentos de fundo. De acordo com esse procedimento, cada fração deveria ser eliminada com a normalização dos dados brutos pelos parâmetros geoquímicos que representam cada uma dessas frações.

A diferença principal entre esse método e o proposto é que no método de normalização simples, após a eliminação de cada fração, as normalizações

retornavam aos dados brutos, restando sempre o acréscimo da fração anterior, o que dificultava a observação gráfica, enquanto que, quando foi empregada a normalização sucessiva em cima do resultado de cada normalização, esse “ruído” desaparecia. Cabe salientar ainda que o método de normalização simples identifica a possível origem dos metais nos sedimentos com base somente na distribuição gráfica ao longo do perfil estudado, comparando os dados antes e depois das normalizações.

O presente método, além da comparação das distribuições gráficas dos metais estudados com as distribuições das normalizações sucessivas das frações geoquímicas orgânica (N1), carbonato (N2) e clástica (N3), consideradas como matéria orgânica, $(Ca+Sr)/2$ e Al, respectivamente, propõe também o cálculo dos coeficientes de correlação de Pearson (ρ) para as distribuições normalizadas, os quais são comparados entre si a cada 10 cm ao longo do perfil de profundidade. A significância dos coeficientes de correlação indica o mesmo padrão de distribuição dos metais pesados nos perfis dos sedimentos estudados, para cada normalização realizada. Dessa forma, quando o coeficiente de correlação for significativo ($\rho < 0,05$) entre o perfil de distribuição do metal e o perfil normalizado, significa que a normalização não apresentou nenhum efeito no perfil de distribuição do metal, não sendo sua provável origem. Caso da não significância do coeficiente de correlação, a normalização realizada modificou o perfil de distribuição do metal, sendo então, sua provável origem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das distribuições das concentrações dos principais metais pesados ao longo do perfil dos sedimentos de fundo amostrados na bacia do alto rio Tietê para as estações de coleta. Foi possível verificar, de uma maneira geral, que os metais pesados analisados apresentaram distribuições homogêneas ao longo dos perfis amostrados, com exceção do Cu, o qual se mostrou mais concentrado na parte superficial dos sedimentos. No caso da estação de Pirapora, concentrações elevadas de Zn, Cu e Cr puderam ser observados ao longo de todo o perfil amostrado, enquanto mais a montante, o Pb foi a espécie química mais concentrada. Tais perfis de distribuição de Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb foram utilizados para a comparação com as frações de normalizações sucessivas orgânica (N1), carbonato (N2) e clástica (N3).

A Tabela 2 apresenta as distribuições das concentrações de matéria orgânica, cálcio e estrôncio (concentrações médias $(Ca+Sr)/2$) e alumínio, obtidas

nos perfis dos sedimentos de fundo amostrados na bacia do alto rio Tietê, utilizados como agentes normalizadores N1, N2 e N3 respectivamente.

A Figura 2 apresenta os resultados das normalizações geoquímicas sucessivas para as distribuições de Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb nos sedimentos de fundo, em perfis de profundidade, para a estação de amostragem de Ponte Nova, junto às nascentes rio Tietê, de acordo com a normalização das frações geoquímicas: orgânica (N1), carbonato (N2) e clástica (N3), consideradas no método proposto. Além das distribuições dos metais pesados terem sido comparadas graficamente, os resultados das correlações (coeficientes de Pearson) entre as etapas da normalização sucessiva foram utilizados para a identificação das frações geoquímicas predominantes em cada intervalo de profundidade. A dominância dessas frações geoquímicas, em relação aos metais pesados, dentro dos intervalos considerados, foi definida quando, após a normalização, o gráfico resultante apresentou uma distribuição de formato

TABELA 1. Distribuições das concentrações dos principais metais pesados ao longo do perfil dos sedimentos de fundo amostrados na bacia do alto rio Tietê (dados em $\mu\text{g g}^{-1}$)

| cm | P. Nova | | | | | | Biritiba | | | | | | Mbgj | | | | | | Pirapora | | | | | |
|----|---------|------|------|------|------|-------|----------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|----------|------|-------|-------|------|------|
| | Cu | Co | Cr | Zn | Ni | Pb | Cu | Co | Cr | Zn | Ni | Pb | Cu | Co | Cr | Zn | Ni | Pb | Cu | Co | Cr | Zn | Ni | Pb |
| 1 | 11,6 | 22,1 | 77,8 | 63,1 | 18,9 | 115,7 | 3,3 | 0,8 | 18,9 | 18,9 | 11,1 | 30,4 | 38,3 | 23,2 | 165,2 | 211,5 | 26,7 | 105,7 | 159,2 | 34,0 | 112,5 | 410,9 | 69,9 | 61,6 |
| 2 | 28,9 | 21,4 | 79,1 | 58,8 | 19,3 | 85,6 | 3,1 | 0,0 | 20,4 | 19,0 | 8,4 | 34,1 | 30,6 | 22,7 | 122,3 | 221,9 | 19,7 | 113,4 | 149,8 | 27,2 | 111,6 | 379,3 | 56,0 | 62,1 |
| 3 | 19,5 | 22,9 | 82,5 | 47,4 | 18,4 | 105,9 | 5,7 | 3,5 | 38,7 | 27,7 | 21,1 | 48,4 | 38,7 | 26,1 | 169,8 | 241,2 | 29,6 | 125,6 | 209,9 | 19,6 | 127,7 | 480,7 | 82,0 | 62,3 |
| 4 | 8,6 | 22,0 | 79,4 | 46,1 | 17,7 | 96,6 | 7,2 | 6,3 | 39,7 | 35,2 | 14,0 | 54,2 | 27,4 | 19,4 | 227,9 | 159,2 | 28,4 | 109,5 | 255,1 | 25,8 | 147,8 | 263,4 | 77,0 | 81,9 |
| 5 | 7,4 | 19,5 | 72,6 | 45,2 | 17,9 | 105,2 | 17,0 | 17,0 | 86,4 | 92,6 | 28,3 | 87,4 | 33,0 | 17,9 | 574,0 | 174,4 | 43,4 | 99,0 | 236,2 | 27,5 | 134,0 | 572,1 | 75,1 | 68,8 |
| 6 | 4,4 | 16,7 | 58,0 | 42,8 | 14,3 | 88,5 | 10,5 | 13,4 | 51,7 | 67,0 | 13,9 | 67,0 | 13,8 | 10,2 | 74,8 | 89,0 | 20,0 | 53,4 | 206,9 | 19,2 | 117,0 | 502,9 | 69,3 | 64,1 |
| 7 | 6,3 | 25,8 | 78,0 | 42,7 | 19,0 | 105,4 | 15,7 | 12,4 | 70,4 | 66,6 | 20,9 | 90,4 | 14,1 | 10,0 | 153,5 | 104,5 | 14,5 | 59,0 | 224,3 | 12,3 | 129,0 | 593,6 | 62,4 | 65,3 |
| 8 | 4,1 | 21,6 | 76,1 | 42,7 | 20,0 | 87,4 | 13,1 | 17,0 | 75,5 | 76,6 | 18,1 | 82,1 | 7,1 | 6,7 | 79,4 | 62,4 | 13,4 | 49,1 | 176,9 | 13,7 | 107,9 | 448,4 | 50,3 | 61,2 |
| 9 | 8,2 | 25,7 | 91,8 | 47,0 | 20,2 | 103,8 | 10,9 | 10,9 | 59,0 | 60,0 | 20,7 | 71,0 | 8,9 | 16,4 | 65,7 | 93,3 | 13,3 | 66,6 | 178,5 | 17,1 | 111,3 | 439,3 | 55,9 | 38,8 |
| 10 | 6,2 | 24,9 | 78,0 | 53,7 | 17,5 | 67,8 | 13,3 | 16,9 | 60,4 | 76,8 | 22,0 | 92,1 | 13,4 | 9,1 | 68,5 | 65,0 | 9,5 | 52,0 | 225,4 | 15,3 | 135,7 | 571,5 | 71,5 | 60,4 |
| 11 | 5,3 | 23,5 | 95,0 | 44,3 | 21,9 | 90,7 | 12,1 | 10,1 | 54,5 | 70,7 | 21,2 | 85,9 | 35,0 | 8,9 | 143,8 | 74,7 | 15,9 | 46,7 | 248,9 | 11,3 | 143,2 | 632,7 | 71,3 | 59,8 |
| 12 | 2,7 | 25,7 | 95,4 | 46,6 | 26,3 | 101,8 | 13,3 | 16,5 | 62,8 | 90,4 | 22,9 | 95,7 | 72,9 | 20,1 | 190,1 | 145,9 | 43,3 | 95,6 | 192,2 | 23,3 | 141,9 | 562,7 | 60,9 | 64,2 |
| 13 | 3,7 | 23,2 | 94,0 | 44,4 | 18,5 | 89,8 | 5,5 | 5,1 | 28,9 | 39,0 | 13,8 | 68,9 | 116,8 | 16,4 | 177,9 | 298,2 | 36,8 | 139,2 | 138,5 | 22,0 | 95,9 | 322,6 | 46,6 | 68,1 |
| 14 | 3,6 | 23,6 | 91,5 | 41,6 | 20,6 | 87,4 | 15,5 | 9,5 | 49,0 | 60,0 | 20,0 | 65,0 | 157,7 | 23,0 | 234,2 | 165,2 | 47,5 | 130,1 | 179,0 | 19,2 | 122,9 | 428,6 | 56,3 | 76,0 |
| 15 | 2,1 | 21,1 | 86,3 | 43,7 | 19,0 | 77,1 | 24,0 | 20,1 | 77,1 | 100,6 | 27,9 | 117,3 | 110,9 | 26,5 | 231,6 | 167,7 | 40,0 | 97,4 | 106,1 | 16,4 | 108,3 | 326,9 | 36,9 | 64,2 |
| 16 | 1,0 | 19,3 | 82,5 | 39,2 | 19,9 | 73,1 | 18,2 | 11,6 | 147,9 | 82,8 | 27,6 | 93,8 | 50,9 | 23,0 | 229,4 | 139,3 | 32,7 | 96,5 | 83,2 | 20,4 | 92,6 | 288,2 | 38,1 | 45,8 |
| 17 | 4,0 | 21,5 | 84,0 | 43,0 | 19,0 | 95,0 | 16,1 | 10,2 | 58,1 | 75,3 | 16,7 | 69,9 | 56,4 | 25,2 | 224,5 | 161,1 | 30,1 | 123,5 | 90,0 | 22,0 | 103,3 | 316,5 | 42,0 | 59,9 |
| 18 | 2,5 | 21,9 | 83,7 | 40,9 | 18,4 | 104,7 | 18,8 | 15,5 | 76,3 | 77,4 | 17,7 | 71,9 | 57,3 | 21,8 | 233,6 | 163,8 | 28,4 | 125,5 | 89,3 | 18,8 | 105,7 | 297,0 | 35,8 | 64,8 |
| 19 | 3,7 | 20,7 | 89,2 | 43,0 | 21,2 | 106,2 | 22,2 | 17,2 | 82,0 | 77,6 | 26,6 | 99,8 | 57,4 | 19,1 | 250,3 | 284,2 | 25,1 | 109,3 | 74,6 | 16,5 | 85,8 | 253,4 | 33,4 | 55,0 |
| 20 | 2,0 | 23,2 | 89,8 | 40,9 | 18,7 | 80,7 | 11,4 | 8,6 | 41,9 | 57,2 | 18,1 | 66,7 | | | | | | | 101,3 | 19,3 | 111,6 | 354,8 | 39,9 | 71,1 |
| 21 | 4,1 | 20,3 | 85,5 | 42,7 | 22,9 | 71,2 | 7,1 | 1,8 | 13,3 | 30,9 | 9,3 | 48,6 | | | | | | | 134,0 | 20,7 | 120,3 | 449,7 | 43,6 | 59,9 |
| 22 | 4,2 | 22,4 | 87,4 | 45,3 | 19,3 | 72,8 | 4,5 | 3,7 | 11,8 | 13,8 | 5,3 | 15,8 | | | | | | | 113,0 | 15,7 | 104,6 | 433,4 | 45,2 | 62,8 |
| 23 | 4,3 | 24,2 | 90,3 | 41,4 | 20,4 | 107,5 | 3,8 | 1,3 | 12,3 | 17,8 | 6,3 | 27,0 | | | | | | | 98,1 | 20,5 | 103,0 | 780,0 | 44,9 | 60,8 |
| 24 | 4,8 | 19,3 | 81,0 | 30,9 | 18,3 | 77,1 | 4,6 | 0,0 | 6,2 | 12,9 | 4,6 | 25,4 | | | | | | | | | | | | |
| 25 | 3,6 | 19,8 | 85,5 | 35,1 | 18,3 | 101,7 | 3,7 | 0,0 | 4,9 | 28,0 | 3,3 | 14,4 | | | | | | | | | | | | |
| 26 | 1,0 | 19,5 | 84,2 | 30,1 | 20,5 | 75,2 | 2,9 | 1,2 | 8,3 | 17,0 | 5,8 | 20,7 | | | | | | | | | | | | |
| 27 | 0,5 | 21,0 | 85,9 | 32,7 | 18,4 | 66,5 | 2,6 | 0,9 | 20,2 | 15,0 | 6,4 | 24,9 | | | | | | | | | | | | |
| 28 | 2,5 | 19,2 | 79,9 | 32,9 | 18,7 | 91,0 | 4,2 | 1,4 | 16,5 | 28,7 | 9,4 | 29,6 | | | | | | | | | | | | |
| 29 | 2,1 | 20,2 | 84,1 | 34,6 | 19,2 | 85,2 | 5,4 | 0,9 | 11,2 | 16,9 | 4,9 | 30,8 | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | 6,7 | 1,8 | 13,4 | 26,7 | 7,1 | 44,5 | | | | | | | | | | | | |

diferente da anterior, sendo confirmada pela não significância da correlação testada (distribuições diferentes). O valor limite do coeficiente de correlação (ρ) para a não significância foi $< 0,53241$ para $n = 14$.

Pela observação dos coeficientes de correlação altamente significativos, obtidos entre cada normalização sucessiva, foi possível verificar que os perfis iniciais de Cu, Zn e Pb se mostraram indiferentes às normalizações N1, N2 e N3, não apresentando nenhuma diferença nos padrões de distribuição ao longo dos perfis, tanto em superfície (0-14 cm) como em profundidade (15-29 cm), indicando serem de outra origem, possivelmente antrópica, associada ou não aos aportes atmosféricos e potencial redox.

Os resultados verificados para Co e Ni mostraram origens possivelmente antrópica em relação aos sedimentos mais superficiais, se mostrando indiferentes às normalizações N1, N2 e N3 e associados à fração de origem carbonática ou ácido solúvel nos sedimentos mais profundos, com correlação não significativa entre as normalizações N1 e N2.

Para o Cr foi possível verificar a não significância da correlação entre as frações N1 e N2 tanto em superfície como em profundidade, indicando uma forte associação com a fração de origem carbonática ou

ácido solúvel. Os padrões de distribuição de Cr ao longo do perfil de sedimento de fundo amostrado se mostraram totalmente diferentes após a normalização N2, realizada com Ca e Sr, representantes da fração carbonática ou ácido solúvel.

A Figura 3 apresenta os resultados das normalizações sucessivas para os principais metais pesados no perfil de sedimento de fundo da estação de Biritiba, no alto rio Tietê, indicando suas possíveis origens de acordo com as frações geoquímicas estudadas.

Os resultados observados para Cu mostraram para os sedimentos superficiais (0-15 cm) uma influência da normalização N3, associada à matéria orgânica, representada pela correlação não significativa entre N2 e N3, promovendo uma mudança no perfil de distribuição. Para os sedimentos mais profundos (16-30 cm), o padrão de distribuição de Cu se mostrou totalmente diferente após a normalização N1, com uma correlação não significativa entre os dados brutos e N1, indicando origem clástica, possivelmente associada aos processos erosivos dos solos do entorno da região. O valor limite do coeficiente de correlação (r) para a não significância foi $< 0,5139$ para $n = 15$.

Para o Co foi possível verificar a não significância da correlação entre as normalizações N2 e N3, tanto

TABELA 2. Distribuição das concentrações das frações de normalizações sucessivas: matéria orgânica (MO %), (Ca+Sr)/2 ($\mu\text{g g}^{-1}$) e Al (%).

| cm | MO (%) | | | | Al (%) | | | | (Ca+Sr)/2 ($\mu\text{g/g}$) | | | |
|----|---------|----------|------|----------|---------|----------|------|----------|-------------------------------|----------|------|----------|
| | P. Nova | Biritiba | Mogi | Pirapora | P. Nova | Biritiba | Mogi | Pirapora | P. Nova | Biritiba | Mogi | Pirapora |
| 1 | 10,6 | 0,4 | 9,6 | 3,5 | 14,7 | 3,8 | 14,4 | 10,6 | 36,4 | 15,0 | 72,7 | 80,7 |
| 2 | 9,6 | 2,8 | 5,1 | 4,1 | 15,0 | 4,4 | 15,7 | 10,9 | 37,0 | 18,8 | 68,7 | 83,5 |
| 3 | 8,6 | 6,0 | 5,7 | 5,3 | 16,1 | 5,1 | 16,3 | 10,6 | 38,6 | 23,8 | 67,5 | 78,2 |
| 4 | 8,4 | 8,0 | 4,2 | 5,0 | 15,8 | 4,5 | 15,9 | 12,3 | 34,5 | 22,3 | 69,3 | 82,2 |
| 5 | 8,2 | 6,6 | 3,2 | 5,6 | 15,3 | 12,9 | 14,3 | 12,1 | 33,8 | 30,4 | 75,1 | 80,3 |
| 6 | 7,9 | 6,6 | 5,0 | 6,2 | 11,3 | 11,1 | 7,9 | 10,4 | 26,6 | 35,4 | 46,4 | 70,3 |
| 7 | 7,7 | 10,3 | 1,9 | 5,2 | 15,5 | 16,2 | 8,3 | 10,2 | 31,2 | 21,9 | 45,0 | 64,2 |
| 8 | 8,1 | 9,0 | 2,2 | 5,1 | 14,6 | 15,2 | 5,7 | 9,9 | 33,0 | 32,3 | 37,5 | 62,1 |
| 9 | 7,4 | 10,2 | 2,6 | 6,0 | 15,9 | 10,9 | 7,0 | 9,6 | 35,1 | 48,6 | 39,6 | 63,1 |
| 10 | 7,2 | 10,5 | 5,1 | 6,2 | 16,8 | 11,5 | 8,3 | 10,5 | 33,4 | 43,0 | 45,1 | 65,8 |
| 11 | 5,7 | 10,7 | 5,4 | 5,8 | 15,7 | 12,6 | 10,3 | 12,2 | 36,9 | 42,5 | 39,3 | 68,3 |
| 12 | 5,6 | 4,5 | 5,2 | 2,9 | 16,0 | 12,4 | 16,6 | 12,4 | 31,7 | 42,1 | 39,8 | 75,1 |
| 13 | 5,4 | 10,3 | 7,0 | 4,6 | 16,0 | 8,0 | 16,1 | 10,1 | 33,9 | 36,3 | 34,4 | 77,0 |
| 14 | 5,5 | 11,8 | 10,5 | 2,9 | 16,6 | 13,5 | 15,2 | 11,4 | 27,8 | 37,0 | 34,6 | 67,3 |
| 15 | 5,6 | 12,3 | 12,2 | 2,6 | 15,0 | 13,0 | 16,3 | 13,2 | 27,8 | 38,6 | 34,7 | 52,7 |
| 16 | 5,2 | 14,4 | 11,5 | 2,6 | 15,5 | 14,2 | 15,1 | 12,3 | 28,3 | 29,8 | 37,1 | 44,1 |
| 17 | 5,0 | 15,5 | 11,5 | 2,3 | 15,3 | 14,6 | 16,4 | 13,6 | 29,6 | 25,0 | 37,2 | 47,5 |
| 18 | 5,0 | 12,2 | 12,2 | 2,2 | 16,0 | 16,3 | 16,8 | 13,7 | 29,5 | 29,9 | 37,8 | 47,9 |
| 19 | 4,8 | 5,7 | | 2,6 | 16,1 | 14,7 | 15,0 | 11,6 | 28,8 | 32,7 | 35,1 | 41,0 |
| 20 | 4,8 | 1,5 | | 3,3 | 15,9 | 7,4 | | 14,6 | 29,9 | 37,7 | | 53,2 |
| 21 | 4,7 | 0,8 | | 3,6 | 15,4 | 3,6 | | 15,0 | 27,6 | 23,9 | | 56,1 |
| 22 | 4,5 | 1,6 | | 3,3 | 15,9 | 4,7 | | 13,6 | 30,8 | 19,9 | | 54,5 |
| 23 | 4,5 | 0,5 | | | 16,0 | 3,7 | | 13,7 | 26,4 | 20,1 | | 59,2 |
| 24 | 4,5 | 0,3 | | | 15,6 | 2,4 | | | 21,8 | 13,7 | | |
| 25 | 4,6 | 0,6 | | | 16,1 | 2,3 | | | 22,2 | 12,1 | | |
| 26 | 4,8 | 2,4 | | | 15,8 | 2,8 | | | 24,4 | 11,6 | | |
| 27 | 4,7 | 8,7 | | | 16,9 | 3,5 | | | 24,4 | 16,5 | | |
| 28 | 4,6 | 4,5 | | | 14,9 | 3,0 | | | 24,9 | 18,6 | | |
| 29 | | 3,4 | | | 16,8 | 3,1 | | | 21,4 | 18,3 | | |
| | | | | | | 3,0 | | | | 18,7 | | |

em superfície como em profundidade, indicando uma forte associação com a fração matéria orgânica em todo o perfil amostrado.

Os resultados observados para Cr mostraram para os sedimentos superficiais (0-15 cm) uma influência da normalização N1, associada à fração clástica, enquanto que para os sedimentos mais profundos (16-30 cm), o padrão de distribuição se mostrou totalmente diferente após a normalização N3, com uma correlação não significativa entre N2 e N3, indicando origem ligada à fração orgânica natural.

Os resultados verificados para Zn mostraram origens possivelmente carbonática ou ácido solúvel em relação aos sedimentos mais superficiais e associados à fração de origem clástica nos sedimentos mais profundos. A não significância das correlações entre as normalizações N1 e N2 em superfície e entre os dados brutos e N1 em profundidade atesta tal afirmação, indicando modificações das distribuições anteriores em cada um dos casos.

Para Ni e Pb, os resultados observados foram

similares, mostrando origens associadas aos processos erosivos, clásticos, ao longo de todo o perfil amostrado, conforme a não significância das correlações entre os dados brutos e a normalização N1.

A Figura 4 apresenta os resultados das normalizações sucessivas para os principais metais pesados no perfil de sedimento de fundo da estação de Mogi das Cruzes, no alto rio Tietê, indicando suas possíveis origens de acordo com as frações geoquímicas estudadas.

Pela observação dos coeficientes de correlação altamente significativos, obtidos entre cada normalização sucessiva, foi possível verificar que os perfis iniciais de Cu e Co se mostraram indiferentes às normalizações N1, N2 e N3, não apresentando nenhuma diferença nos padrões de distribuição ao longo do perfil amostrado (0-19 cm), indicando serem de outra origem, possivelmente antrópica, associada ou não aos aportes atmosféricos e potencial redox. O valor limite do coeficiente de correlação (r) para a não significância foi $< 0,4555$ para $n = 19$.

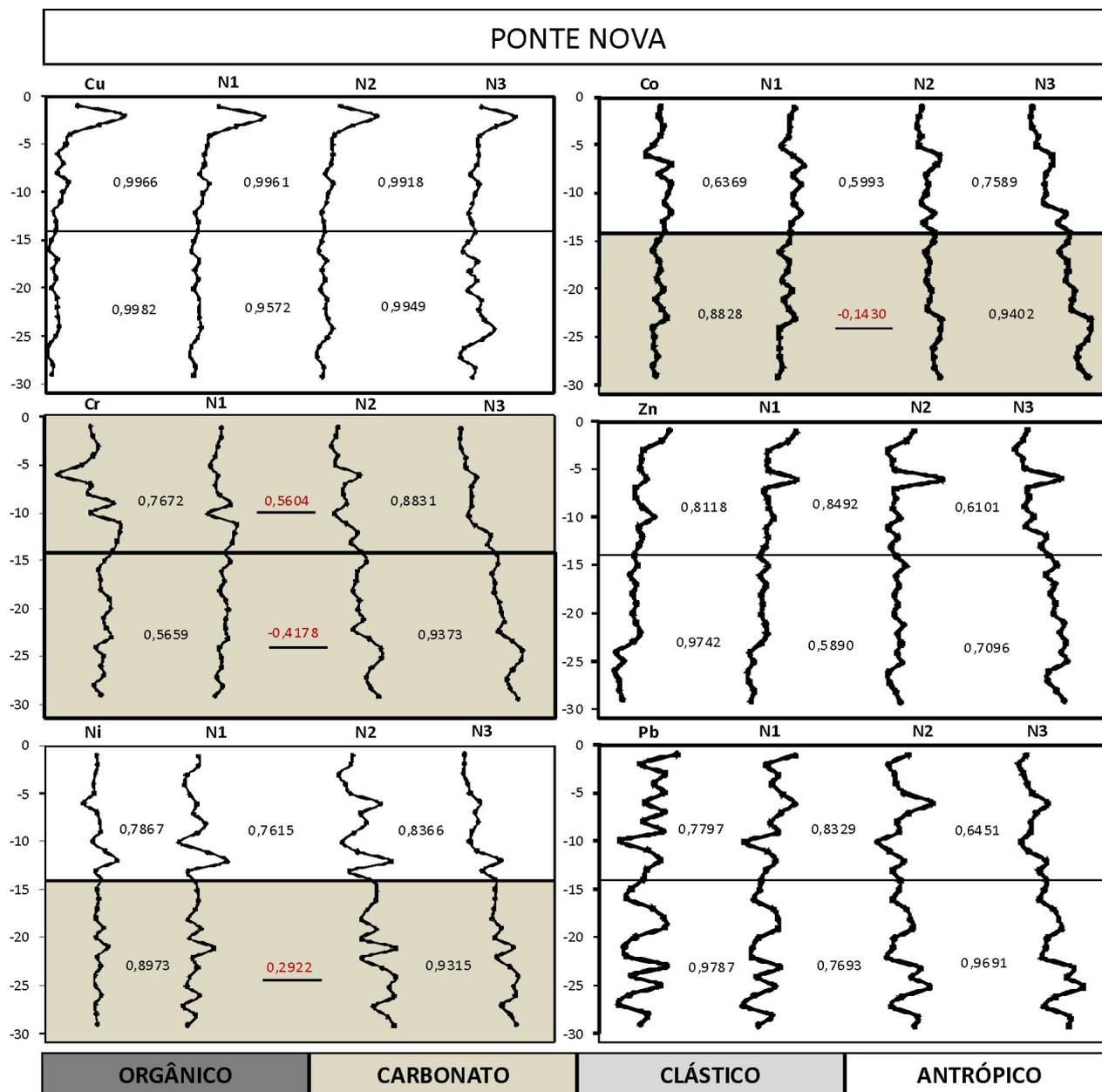


FIGURA 2. Origens dos principais metais pesados após as normalizações sucessivas das frações N1- clástica, N2-carbonática, N3-orgânica e antrópica, e respectivos coeficientes de correlação, para a estação de Ponte Nova, no alto rio Tietê, em perfil de profundidade dos sedimentos de fundo. Os resultados entre parênteses representam as concentrações, em $\mu\text{g g}^{-1}$, máximas e mínimas determinadas e os valores sublinhados representam os coeficientes de correlação não significativos.

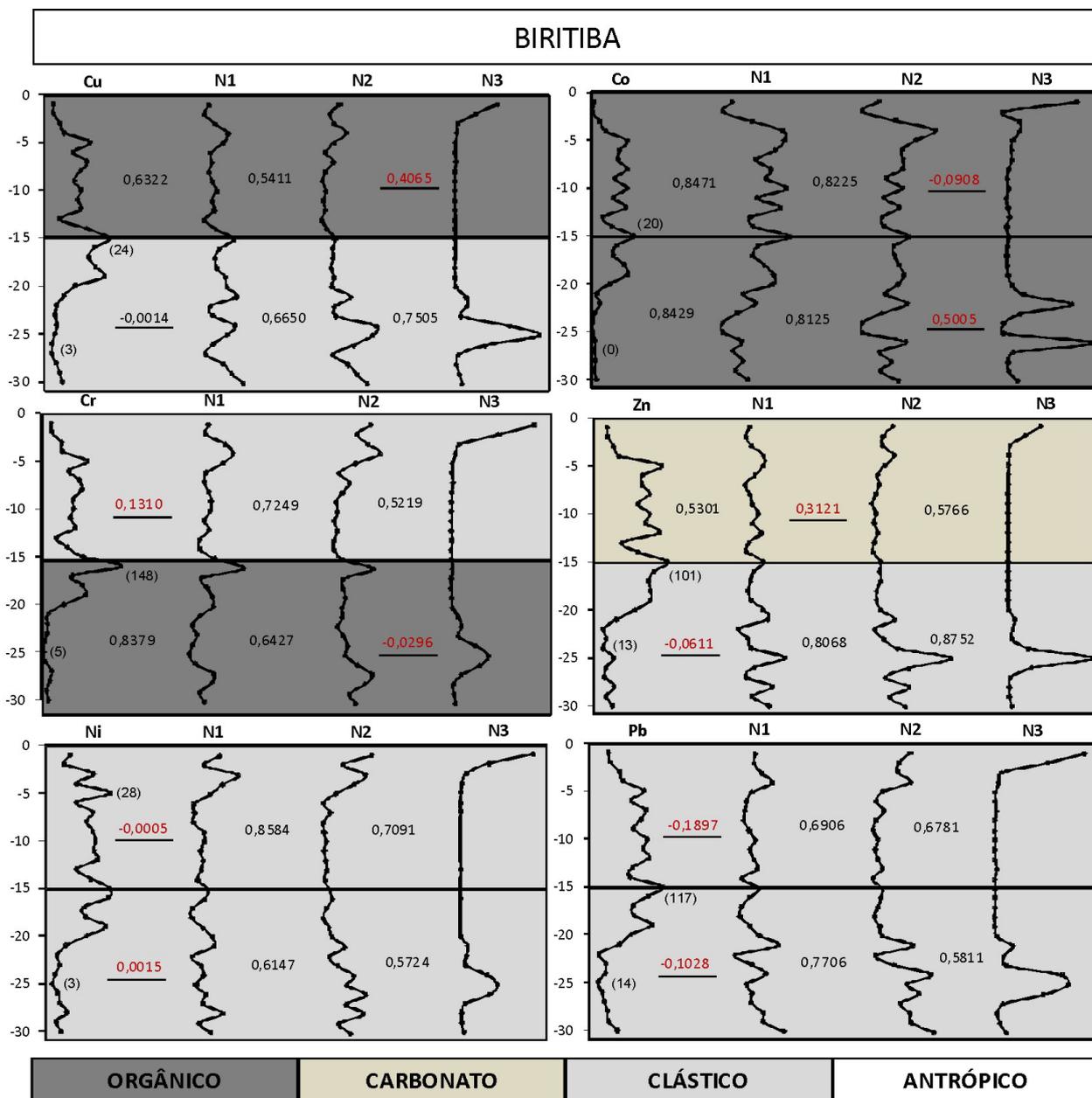


FIGURA 3. Origens dos principais metais pesados, após as normalizações sucessivas das frações N1- clástica, N2- carbonática, N3-orgânica e antrópica, e respectivos coeficientes de correlação, para a estação de Biritiba, no alto rio Tietê, em perfil de profundidade dos sedimentos de fundo. Os resultados entre parênteses representam as concentrações, em µg g⁻¹, máximas e mínimas determinadas e os valores sublinhados representam os coeficientes de correlação não significativos.

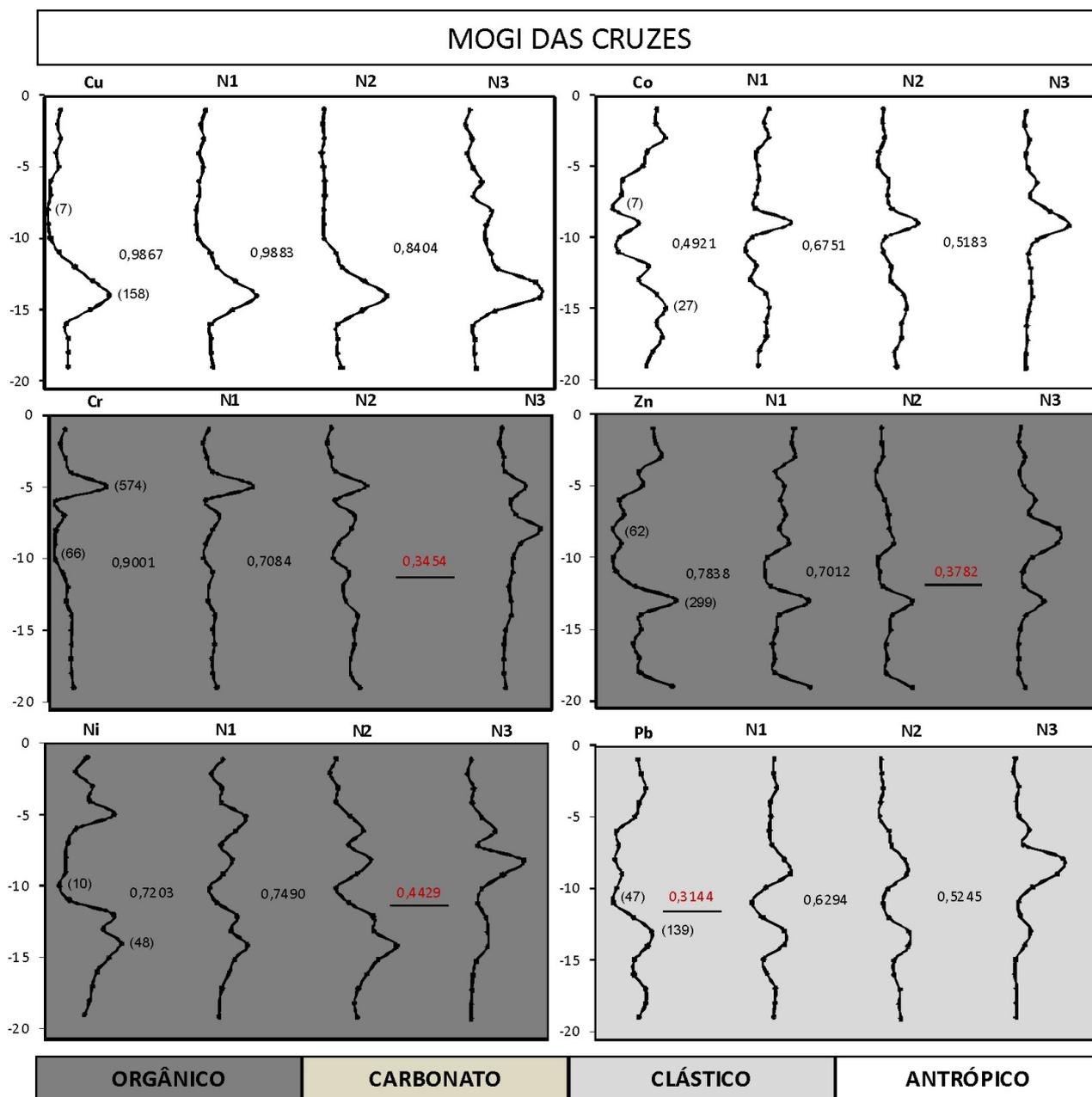


FIGURA 4. Origens dos principais metais pesados, após as normalizações sucessivas das frações N1- clástica, N2- carbonática, N3-orgânica e antrópica, e respectivos coeficientes de correlação, para a estação de Mogi das Cruzes, no alto rio Tietê, em perfil de profundidade dos sedimentos de fundo. Os resultados entre parênteses representam as concentrações, em $\mu\text{g g}^{-1}$, máximas e mínimas determinadas e os valores sublinhados representam os coeficientes de correlação não significativos.

Os resultados verificados para Cr, Zn e Ni mostraram origens possivelmente associadas à matéria orgânica natural ao longo do perfil amostrado. A não significância das correlações entre as normalizações N2 e N3 atesta tal afirmação, indicando diferentes padrões de distribuição das concentrações desses metais pesados para a fração orgânica.

Os resultados apresentados para o Pb se mostraram principalmente associados aos processos erosivos,

clásticos, ao longo de todo o perfil amostrado, conforme a não significância da correlação entre os dados brutos e a normalização N1.

A Figura 5 apresenta os resultados das normalizações sucessivas para os principais metais pesados no perfil de sedimento de fundo da estação de Pirapora, no alto rio Tietê, indicando suas possíveis origens de acordo com as frações geoquímicas estudadas.

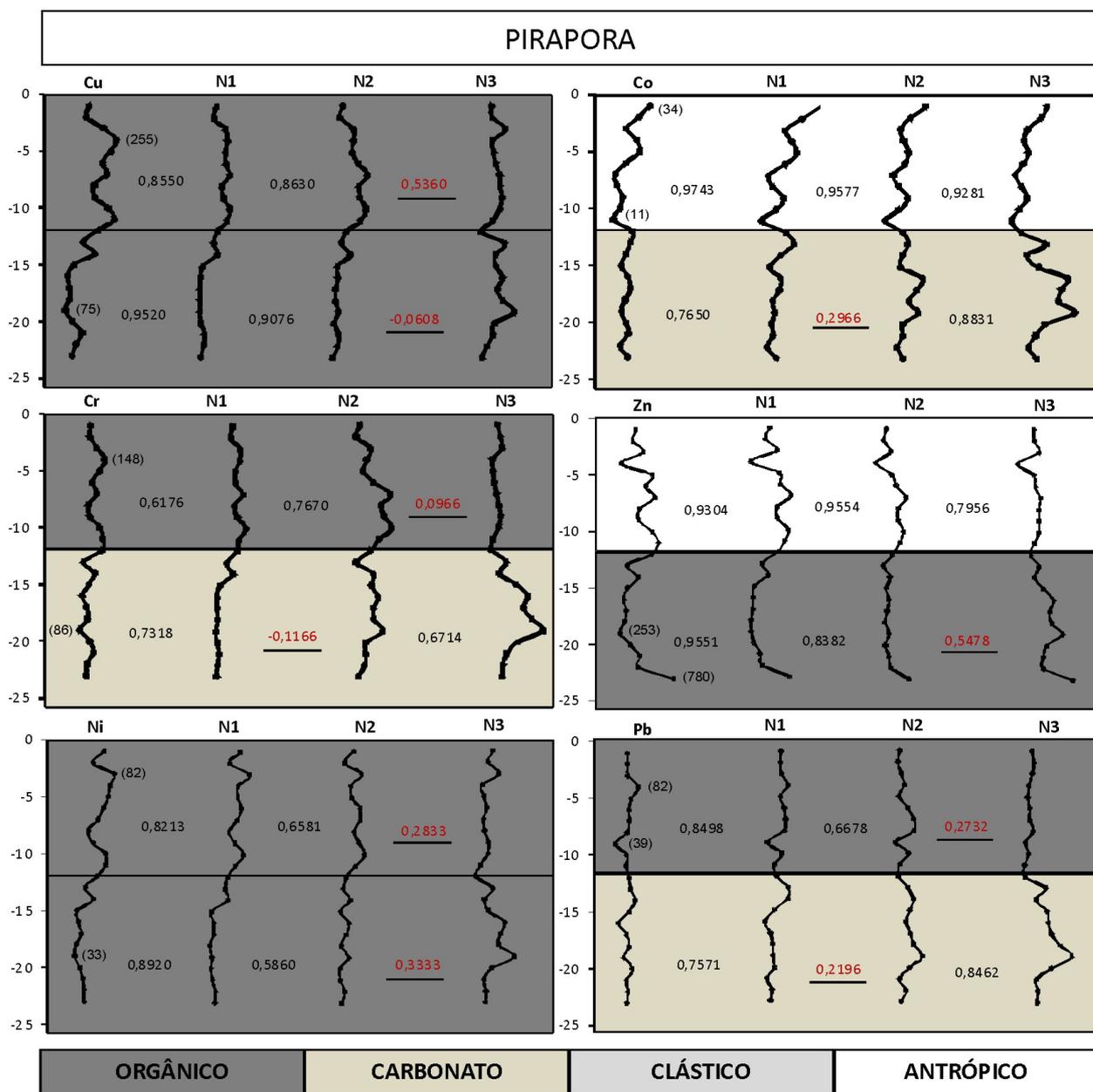


FIGURA 5. Origens dos principais metais pesados, após as normalizações sucessivas das frações N1- clástica, N2- carbonática, N3-orgânica e antrópica, e respectivos coeficientes de correlação, para a estação de Pirapora, no alto rio Tietê, em perfil de profundidade dos sedimentos de fundo. Os resultados entre parênteses representam as concentrações, em mg g⁻¹, máximas e mínimas determinadas e os valores sublinhados representam os coeficientes de correlação não significativos.

Os resultados verificados para Cu e Ni mostraram ao longo de todo o perfil estudado (0-23 cm) uma influência da normalização N3, associada à matéria orgânica, representada pela correlação não significativa entre as normalizações N2 e N3, o que atesta uma mudança no perfil de distribuição. O valor limite do coeficiente de correlação (ρ) para a não significância foi $< 0,5760$ para $n = 12$.

Pela observação dos coeficientes de correlação altamente significativos, obtidos entre cada normalização sucessiva, foi possível verificar que o perfil de distribuição de Co se mostrou indiferente às normalizações N1, N2 e N3 para os sedimentos superficiais (0-12 cm), indicando ser de origem possivelmente antrópica, associada ou não aos aportes atmosféricos

e potencial redox, enquanto que os sedimentos mais profundos (13-23 cm) se mostraram associados à fração orgânica, com correlação não significativa entre as normalizações N2 e N3.

Para Cr e Pb foi possível verificar para os sedimentos superficiais uma influência da normalização N3, associada à matéria orgânica, representada pela correlação não significativa entre N2 e N3, enquanto que em profundidade, a não significância das correlações entre as normalizações N1 e N2 indicou uma forte associação com a fração de origem carbonática ou ácido solúvel.

Os resultados observados para Zn mostraram uma associação com origem antrópica nos sedimentos superficiais e orgânica nos sedimentos mais profundos.

CONCLUSÃO

O método de normalizações sucessivas mostrou ser adequado para identificação das possíveis origens dos principais metais pesados presentes nos sedimentos de fundo fluvial, numa fase preliminar de análise das concentrações totais, sem referência aos diversos tipos de extrações sequenciais.

Para o caso do alto rio Tietê foi possível verificar uma influência possivelmente antrópica nos sedimentos superficiais amostrados juntos às nascentes,

associadas aos aportes atmosféricos (*fallout*) e potencial redox, enquanto que em profundidade os metais pesados se apresentaram na fração carbonática ou ácido solúvel.

Para a estação de Pirapora, Cu, Cr, Ni e Pb se mostraram associados principalmente com a matéria orgânica, enquanto Zn e Co apresentaram características antrópicas, reforçando a influência dos aportes domésticos e industriais da grande São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ELDERFIELD, H.; UPSTILL-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean water. **Geochimical Cosmochimical Acta**, v. 54, p. 971-991, 1990.
2. EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**, 2ª. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 306 p., 2006.
3. MORTATTI, J.; BERNARDES, M.C.; PROBST, J.L.; LELEYTER-REINERT, L. Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. **Geochimica Brasiliensis**, v. 16, n. 2, p. 123-141, 2002.
4. SALOMONS, W. & FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 349 p., 1984.
5. SAMUEL, J.; ROUAULT, R.; BESNUS, Y. Analyse multielementaire standardisée des matériaux géologique en spectrométrie d'émission par plasma a couplage inductif. **Analisis**, v. 13, p. 312-317, 1985.
6. SANEI, H.; GOODARZI, F.; VAN DER FLIER-KELLER, E. Historical variation of elements with respect to different geochemical fractions in recent sediments from Pigeon Lake, Alberta, Canada. **Journal Environmental Monitoring**, v. 3, n. 1, p. 27-36, 2001.
7. SHOLKOVITZ, E.R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. **Earth Planetary Science Letters**, v. 114, p. 77-84, 1992.

*Manuscrito Recebido em: 29 de abril de 2011
Revisado e Aceito em: 2 de agosto de 2011*