

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ANÁLISE GEOQUÍMICA COMPARATIVA ENTRE  
ARROIOS DO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE E  
CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
LAGO GUAÍBA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL**

**RAFAEL MIDUGNO**

Orientador - Prof. Dr. Ari Roisenberg

PORTO ALEGRE - 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ANÁLISE GEOQUÍMICA COMPARATIVA ENTRE  
ARROIOS DO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE E  
CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
LAGO GUAÍBA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL**

**RAFAEL MIDUGNO**

Orientador - Prof. Dr. Ari Roisenberg

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia

Prof. Dr. Luiz Fernando Scheibe - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Departamento de Geociências

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Paula Casagrande Marimon - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Humanas e da Educação.

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Geociências

Porto Alegre - 2012

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao pensamento científico de Popper, Kuhn, Bachelard, Bertrand, Sotchava, Tricart, Verdum, Odum, Philomena e Menegat.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mulher, Juliana Duarte Mendes, e aos meus pais, Rosa e Renato;

Aos meus ex-colegas Eduardo Sanberg, Arthur Nanni, Larissa Ramage, Ronaldo Herlinger Jr., Felipe Wierzynski de Oliveira, Luciano Marquette, Denis Gonçalves e Pablo Gusmão Rodrigues;

Agradeço, também, às equipes dos laboratórios de (i) Sedimentologia do CECO/UFRGS, em nome do Prof. Gilberto Silveira dos Santos; (ii) Geologia Isotópica (LGI/UFRGS) em nome do Prof. Farid Chemale Jr.; (iii) Difratomia do DEGEO/UFRGS e (iv) Química do DEGEO/UFRGS, em nome do Prof. Norberto Dani;

Agradeço ao pessoal do LMTG/Toulouse: Prof. Jérôme Viers, às equipes de laboratório: Carole Boucayrand e Manuel Henry (“Salle Blanche”), Frédéric Candaudap (“service ICP-MS”), aos colegas Yann Sivry e Raul Martinez e, especialmente, ao Prof. Michel Loubet por ter oferecido todo o suporte em Toulouse).

## RESUMO

Os problemas ambientais associados à aglomeração humana em áreas metropolitanas estão presentes na Região Metropolitana de Porto Alegre. Nesta área em especial, na ausência de um sistema de coleta e tratamento de efluentes amplo e eficaz, a geração de resíduos domésticos, industriais e agrícolas supera a capacidade de assimilação do meio ambiente. Os recursos hídricos, como é o caso do Lago Guaíba, são utilizados concomitantemente como corpo receptor de dejetos e como fonte de captação de água para abastecimento público. No intuito de fornecer subsídios complementares ao gerenciamento dos recursos hídricos superficiais, foram realizados estudos relativos à hidrogeoquímica e à composição de isótopos estáveis de chumbo e zinco, em amostras de material em suspensão, provenientes de três sub-bacias hidrográficas. A escolha dessas sub-áreas baseou-se, principalmente, em dados do Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano e Ambiental do Município de Porto Alegre, onde foram identificadas três classes de uso e ocupação do território. Portanto, cada classe está representada por uma sub-bacia hidrográfica: Urbana Densa - Arroio Passo das Pedras; Urbana Rarefeita - Arroio Cavalhada; e Periurbana - Arroio Lami. A comparação da hidrogeoquímica ambiental dessas áreas com o restante da Bacia Hidrográfica do Guaíba foi conduzida à partir da análise do conteúdo de isótopos estáveis de chumbo em amostras de referência, provenientes do Lago Guaíba e das desembocaduras dos rios Gravataí e Jacuí, este último, o seu principal tributário. Os dados físico-químicos revelam que os contextos urbano-paisagísticos determinam a composição química dos dejetos brutos lançados ao longo da rede de drenagem natural. Por outro lado, os resultados isotópicos demonstraram que a contribuição antropogênica de chumbo e zinco, dois dos principais poluentes em ambientes urbanos, é pouco significativa. Apesar disso, as análises isotópicas corroboraram a classificação proposta no Plano Diretor, permitindo, inclusive, discriminar as amostras provenientes dos três arroios urbanos daquelas utilizadas como referência regional.

## ABSTRACT

The environmental problems associated to human agglomeration in metropolitan areas are presented in the Porto Alegre Metropolitan Region. Especially in this area, in the absence of a broad and effective collection and treatment system, the production of domestic, industrial and agricultural wastes, overcome the assimilation capacity of the environment. The water resources, as Lake Guaiba, are used at the same time as body receptor of wastewater and source of drinking water to public supply. In order to provide additional information to water management, studies of water and sediment hydrogeochemistry and stable isotope content of zinc and lead on the suspended particulate matter from three hydrographic sub-basins. The choice of these sub-areas was based on the Porto Alegre's "Master Plan for Urban and Environmental Development", where was presented three classes of occupation and land use. In this research, each class is represented by a hydrographic sub-basin: High Density - Passo das Pedras Creek; Medium Density - Cavallhada Creek; and Low Density - Lami Creek. The comparison between the hydrogeochemistry of these sub-areas and the Guaiba Hydrographic Basin was conducted by the lead isotope analysis of the reference samples, collected in the Lake Guaiba and the Gravataí and Jacuí river mouths, the latter, the main affluent. The physico-chemical data shows that the types of urban landscape govern the chemical composition of wastewater thrown along the drainage of a certain watershed. On the other hand, the isotopic data prove that the lead and zinc anthropogenic contribution is a minor factor. Nevertheless, the isotopic analysis corroborated the classification proposed on the Master Plan, allowing discrimination between samples from the three urban creeks those used as regional reference.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Localização do município de Porto Alegre.....	11
Figura 2.2 - Mapa geológico e estrutural do Município de Porto Alegre (FAURGS, 2002).....	14
Figura 2.3 - Mapa de localização das sub-bacias com indicação das direções preferenciais de fluxo dos rios (modificado de Menegat <i>et al.</i> , 1998).....	22
Figura 3.1 - Campos de proveniência em relação à razões isotópicas de Pb (modificado de Monna <i>et al.</i> , 1994).....	34
Figura 4.1 - Foto do equipamento Finnigan Neptune MC-ICP-MS (Thermo Electron Corporation).....	40
Figura 9.1 - Distribuição das razões isotópicas de chumbo no material em suspensão e sua relação com os principais materiais de origem (modificado de Monna, Ben-Othman & Luck, 1994).....	124
Figura 9.2 - Intervalo de distribuição dos valores de $\delta^{66/68}\text{Zn}$ nas amostras LAM, CAV e PED (faixa vertical) e sua relação com os principais processos de fracionamento isotópico (modificado de Cloquet <i>et al.</i> , 2008).....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Sub-bacias de Porto Alegre (IBGE, 1991 <i>apud</i> Menegat <i>et al.</i> , 1998). Em destaque, as sub-bacias selecionadas para investigação.....	20
Tabela 3.1 - Mobilidade de elementos químicos de acordo com a condição ambiental de pH-eH (Rose, Hawkes & Webb, 1979).....	25
Tabela 3.2 - Concentrações máximas permitidas de alguns metais em águas interiores para a proteção da saúde humana segundo normas da EPA (Laws, 1993).....	26
Tabela 3.3 - Proporção entre alguns componentes do escoamento superficial, do esgoto doméstico e da chuva nos Estados Unidos (modificado de Laws, 1993).....	32
Tabela 4.1 - Especificações analíticas de equipamentos espectroscópicos (editado de EPA, 1983) em relação a quatorze metais.....	39
Tabela 5.1 - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Lami (LAM).....	43
Tabela 5.2 - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Cavanhada (CAV).....	44
Tabela 5.3 - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Passo das Pedras (PED).....	45
Tabela 5.4 - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Lami (LAM).....	46
Tabela 5.5 - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Cavanhada (CAV).....	47
Tabela 5.6 - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras (PED).....	48
Tabela 5.7 - Isótopos de chumbo em sedimentos em suspensão das sub-bacias dos Arroios Cavanhada, Lami e Passo das Pedras.....	49
Tabela 5.8 - Isótopos de zinco em sedimentos de suspensão das sub-bacias dos Arroios Cavanhada, Lami e Passo das Pedras.....	50
Tabela 5.9 - Isótopos de chumbo em sedimentos de suspensão no Lago Guaíba - GUA (CN – célula Norte; CC – célula central; CS – célula Sul), Rio Gravataí (GRA) e Rio Jacuí (JAC).....	51



## SUMÁRIO

1. Introdução .....	7
1.1 Caracterização do Problema .....	7
1.2 Objetivos Gerais e Específicos .....	9
1.3 Hipótese.....	9
1.4 Justificativa .....	9
2. Área de Estudo.....	11
2.1 Climatologia .....	12
2.2 Fisiografia .....	12
2.3 Geologia .....	13
2.3.1 Embasamento Granítico-Gnaissico.....	15
2.3.2 Cobertura Sedimentar Cenozóica .....	16
2.4 Pedologia.....	17
2.5 Caracterização hidrológica .....	19
3. Estado da Arte.....	23
3.1 Sistemas Ambientais .....	23
3.2 Geoquímica .....	24
3.3 Compartimentos Hidrogeológicos.....	27
3.3.1 Sedimentos de corrente .....	28
3.3.2 Águas interiores .....	29
3.4 Suportes Geoquímicos .....	29
3.4.1 Argilominerais .....	29
3.4.2 Matéria Orgânica.....	29
3.4.3 Oxi-hidróxidos .....	30
3.5 Fontes de Poluição Antropogênica .....	30
3.5.1 Poluição urbana .....	31
3.5.2 Poluição industrial .....	32
3.5.3 Poluição rural .....	33
3.6 Identificação de fontes de poluição.....	33
4. Materiais e Métodos .....	35
4.1 Levantamento de dados .....	35
4.2 Levantamentos de campo e coleta de amostras .....	35
4.3 Análises laboratoriais.....	37
4.3.1 Análise granulométrica.....	37
4.3.2 Análise do conteúdo de material orgânico .....	37
4.3.3 Análise mineralógica .....	38
4.3.4 Análise físico-química da água .....	38
4.3.5 Análise isotópica .....	39
5. Resultados .....	42
6. Artigo I.....	52
Hidrogeoquímica de Cursos de Água: Influência da Ocupação Humana sobre Parâmetros Físico-Químicos no Município de Porto Alegre, RS.....	
7. Artigo II.....	77
Comparing Zn and Pb Isotopic Responses for Urban Geochemistry: A Case-Study in the City of Porto Alegre, Southern Brazil.....	
8. Artigo III.....	101
Correlation Between Stable Lead Isotopes in Urban Streams and Regional Waters: A Case-Study in Porto Alegre Metropolitan Area, Southern Brazil .....	
9. Análise Integrada dos Resultados.....	122
10. Conclusão Geral.....	127

***Sobre a estrutura da Tese:***

O presente trabalho está organizado conforme as Normas para a Apresentação de Teses de Doutorado (2011) do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sendo estruturado da seguinte forma:

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa, onde são sumarizados os objetivos e as diretrizes desenvolvidas, o estado da arte da temática, seguidos de uma discussão integradora contendo os principais resultados e interpretações derivadas;
  
- b) Três manuscritos submetidos a periódicos com corpo editorial permanente e revisores independentes, de ampla circulação nacional e internacional; os manuscritos estão acompanhados dos respectivos comprovantes de recebimento ou aceitação;

## 1. Introdução

Ciclo Hidrológico é o caminho percorrido pela água ao se deslocar pelos diversos sistemas globais. Na medida em que a água circula entre atmosfera e litosfera, alguns constituintes e materiais transportados sofrem modificações em suas propriedades físico-químicas, tanto em resposta a processos antropogênicos quanto ao reequilíbrio natural. Os principais processos relacionados ao Ciclo Hidrológico são: precipitação e escoamento superficial, ambos visíveis, e evaporação, infiltração, transpiração e percolação. Estimativa aponta que 23% da água em circulação na América do Sul está associada ao escoamento fluvial, concentrando-se (14,7 %) no escoamento superficial (Ward & Elliot, 1995).

A dinâmica das águas está associada também aos contextos hidrogeológico e de paisagem. As bacias hidrográficas são consideradas as unidades territoriais para a gestão dos recursos hídricos, pois refletem as propriedades do conjunto de áreas drenadas pelos seus rios, afluentes e subafluentes. Nesse sentido, a possibilidade de delimitar pequenas áreas com mesma condição ambiental faz das bacias hidrográficas, a unidade-base do presente estudo (Lange & Guerra, 2002).

Ecossistemas urbanos são sistemas onde a ocupação humana e a utilização do território se dão de forma intensa (Rees, 1997). Essas áreas se caracterizam por fluxos de massa e energia concentrados, sendo a maior parte da energia, importada de fora do sistema e, como consequência do uso, produção de resíduo e calor de forma difusa e não concentrada (Odum, 1988). A expressão cotidiana dessa equação ecossistêmica é o conjunto de efeitos danosos ao ambiente, como a degradação dos mananciais e das condições sanitárias, refletindo-se em danos à saúde das populações atingidas.

Até recentemente, esses ecossistemas eram considerados ambientes artificiais deteriorados permanentemente (Crombie & Doering, 1991). Com o desenvolvimento de políticas de gerenciamento territorial e de novas metodologias de remediação, a recuperação ambiental é um objetivo possível de ser alcançado.

### 1.1 Caracterização do Problema

O Brasil possui uma concentração populacional dominante em áreas metropolitanas (ONU, 2011). Metrôpoles constituem uma forma orgânica de ocupação do território, onde a alta concentração de indivíduos propicia benefícios de ordem social (p. ex. saúde e educação), econômica (p. ex. mercado de bens e

consumo) e cultural (p. ex. espaços para manifestações artísticas). Por outro lado, verificamos aumento na geração de resíduos domésticos, industriais e rurais (agrícolas e pecuários) que, quando dispostos inadequadamente, contribuem para a degradação da qualidade dos recursos naturais e, em particular, dos mananciais hídricos superficiais.

Este fato é agravado por modificações no escoamento, tal como impermeabilização superficial, canalização de cursos de água (Tucci, 2006) e poluição associada aos sedimentos finos (Soares *et al.*, 2004) e à substâncias tóxicas, liberadas em eventos climáticos críticos, como enchentes. Como resultado, podem ser constatadas manifestações de desequilíbrio ambiental resultantes da pavimentação de vias urbanas e de edificações, resultando em problemas de escoamento superficial, principalmente em períodos de alta pluviosidade (Tucci *et al.*, 1995). A alta densidade populacional, associada à deficiência da rede de saneamento básico, favorece a contaminação dos recursos hídricos a partir do lançamento de esgotos domésticos diretamente nos cursos de água. O aumento substancial da carga orgânica promove a eutrofização dos cursos de água (Smith *et al.*, 1999). Por outro lado, é a partir das atividades humanas ligadas à industrialização e à agricultura que a deterioração da natureza ocorre de forma mais pronunciada (Boening, 2000). Isso decorre da composição dos resíduos lançados no ambiente, compostos por inúmeros elementos inorgânicos altamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações (CETESB, 2005).

No Município de Porto Alegre, são registradas vinte e sete sub-bacias hidrográficas, desenvolvidas sobre substrato rochoso e sedimentar. Visando abordar uso e ocupação distintos do território, foram selecionadas três bacias hidrográficas representativas, que abrangem classes urbana densa, urbana rarefeita e periurbana (PDDUA - Porto Alegre, 1999), a saber: Arroio Passo das Pedras (PED), Arroio Cavalhada (CAV) e Arroio Lami (LAM). O Arroio Passo das Pedras, ao Norte, apresenta importante lançamento de efluentes líquidos cloacais e industriais. Na região Centro-Sul do município, a região abrangida pelo Arroio Cavalhada possui estrutura sanitária deficiente (redes de esgoto e coleta de lixo), promovendo a contaminação de solos e cursos de água. No extremo Sul, forma-se o Arroio Lami (LAM), situado em paisagem rural, exceto no curso inferior, onde estão presentes núcleos urbanos.

## 1.2 Objetivos Gerais e Específicos

O presente estudo visa diagnosticar, sob o prisma geoquímico, as três sub-bacias hidrográficas selecionadas no Município de Porto Alegre, correlacionando-as com os principais corpos hídricos da região (Lago Guaíba, Rio Jacuí e Rio Gravataí). Para tanto, foram propostas as seguintes atividades:

- Determinação do grau de contaminação das águas superficiais dos três arroios;
- Análise geoquímica comparada das sub-bacias, representativas dos contextos de uso-ocupação do território no município;
- Avaliação da influência da urbanização sobre a qualidade das águas superficiais;
- Identificação de locais de acumulação de substâncias perigosas (*hot-sites*).
- Determinação do potencial traçador de contaminação dos isótopos estáveis de Pb e Zn

## 1.3 Hipótese

Diferentes tipos de uso e ocupação do território geram cargas de resíduos quimicamente distintas, que podem, através da determinação de razões isotópicas de metais (no caso, chumbo e zinco), através de enquadramento em campos de proveniência, indicar prováveis fontes de resíduos.

## 1.4 Justificativa

A dificuldade enfrentada por Porto Alegre na gestão ambiental deriva da falta de programas de monitoramento sistemático que permitam identificar desequilíbrios gerados pela atividade humana, de forma a conservar a sustentabilidade da área urbanizada (Lanna, 1995). Em contrapartida, encontram-se disponíveis na literatura estudos específicos sobre algumas sub-bacias, que buscam contribuir para o conhecimento das condições ambientais do município. Poucos, no entanto, enfocam os processos geoquímicos controladores da mobilidade relativa de elementos na água.

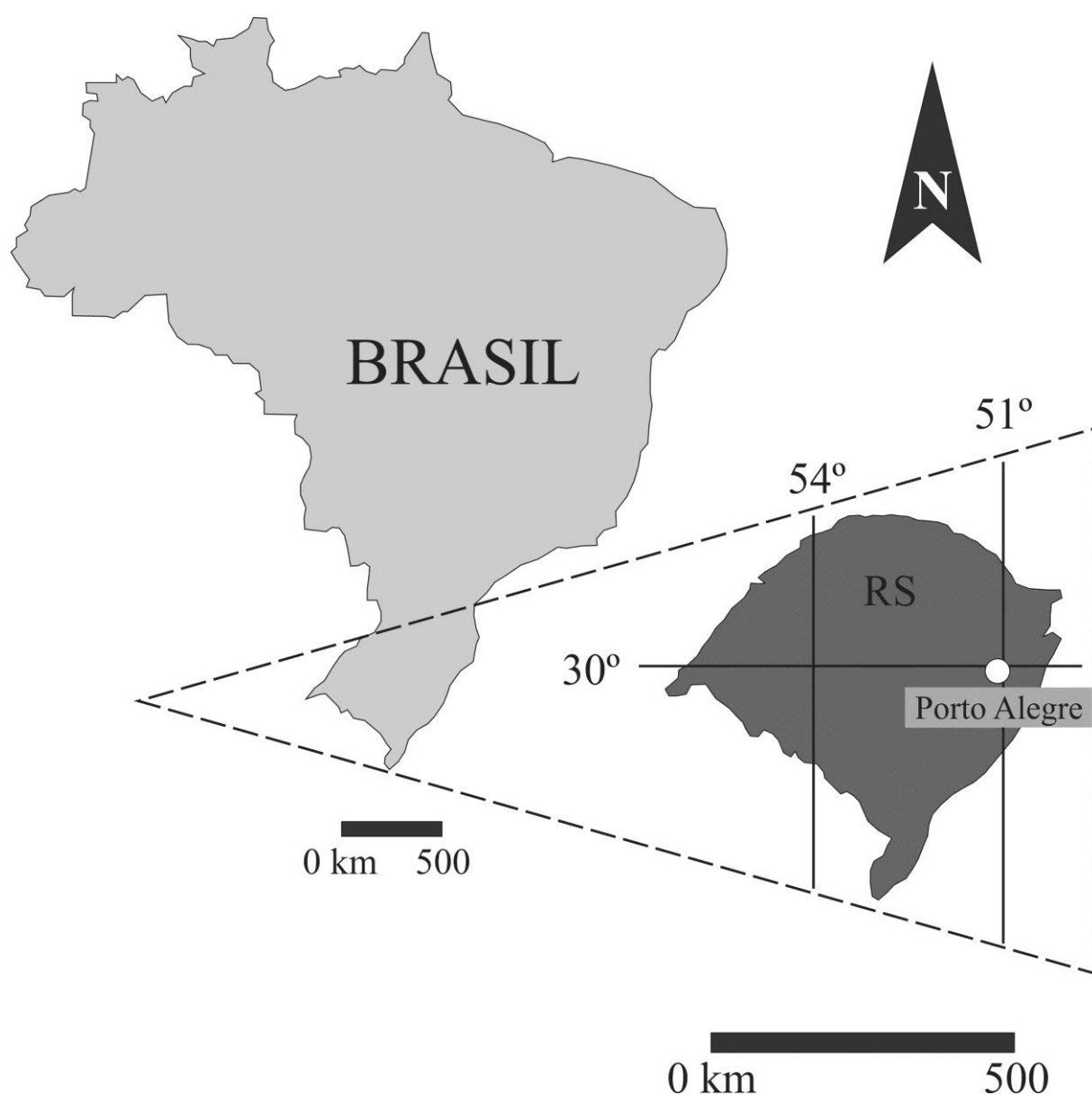
Através da comparação da composição das águas de arroios situados em paisagens diferentes, pretende-se tipificar a influência dos diversos usos e ocupações do território, estabelecendo parâmetros característicos no cenário local. Com o emprego de técnicas de detecção de isótopos estáveis de Pb e Zn, é possível discriminar fontes naturais de diversas fontes de poluição antrópica.

Embora o estudo seja conduzido em sub-bacias selecionadas, a abordagem metodológica permite extrapolar os resultados para as demais sub-bacias do Município de Porto Alegre, bem como para regiões com condicionamento similar.

## 2. Área de Estudo

O Município de Porto Alegre, capital do Estado do Rio Grande do Sul, está localizado à Leste do Lago Guaíba (Fig. 2.1), possuindo os seguintes limites territoriais:

- 29° 57' 14" S (foz do Arroio Brigadeiro no Rio Gravataí);
- 30° 16' 05" S (Ponta das Canoas);
- 51° 01' 08" W (nascentes do Arroio Chico Barcelos) e;
- 51° 16' 00" W (Ponta do Dionísio).



**Figura 2.1** - Localização do município de Porto Alegre.

## 2.1 Climatologia

A região de Porto Alegre é enquadrada na classificação climática de Köppen como subtropical úmida (Cfa), com chuvas distribuídas ao longo de todo o ano sendo precipitação anual média de 1.324 mm e a umidade relativa do ar média de 75,9 %. A temperatura média do ar é de 19,4 °C, com máximo médio de 29,9 °C e mínimo médio de 15,2 °C, tendo amplitude térmica máxima de 36,7 °C. A insolação anual média é de 2.310 horas, enquanto predomina os ventos de direção Sudeste de baixa velocidade, entre 1,35 e 2,8 m s<sup>-1</sup> (Menegat *et al.*, 1998; Guerra *et al.*, 2000; Lange & Guerra, 2002; Freitas, 1998 *apud* Costa, 2003).

## 2.2 Fisiografia

Porto Alegre situa-se na Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, marcando o encontro dos domínios morfoestruturais Depressão Periférica e Planalto Meridional, ao Norte e Província Costeira, à Leste (Menegat *et al.*, 1998).

A conformação do relevo responde às características litoestruturais de domínios tectonoestratigráficos. Os altos topográficos, configurados por cristas e colinas, que se estendem por cerca de 22 km em direção nordeste, representam formas residuais de relevo emolduradas nas rochas granitóides. Esta unidade compartimenta o relevo em três unidades (Menegat *et al.*, 1998):

- Terras Baixas, que correspondem aos terrenos sedimentares mais jovens, constituindo planícies e terraços fluviais do Rio Gravataí e Ilhas do Delta do Jacuí, predominantes ao Norte do Município e em área próxima ao Centro Histórico junto à depósitos tecnogênicos.
- Terras altas no centro, compostas por cristas e colinas graníticas residuais do Escudo;
- Terras baixas ao Sul, com morros isolados circundados por sedimentos lacustres da Planície Costeira.

Os sistemas fluviais que nascem nos morros de Porto Alegre estão condicionados principalmente por falhas e fraturas que geram um padrão dendrítico a subdendrítico de drenagem, passando a subparalelo quando atingem as Terras Baixas. Os principais arroios da área são o Dilúvio, Salso, Lami, Cavalhada e Feijó que, somados a todos os outros corpos de água do Município, participam dos processos de erosão e transporte relacionados à distribuição das unidades de cobertura.

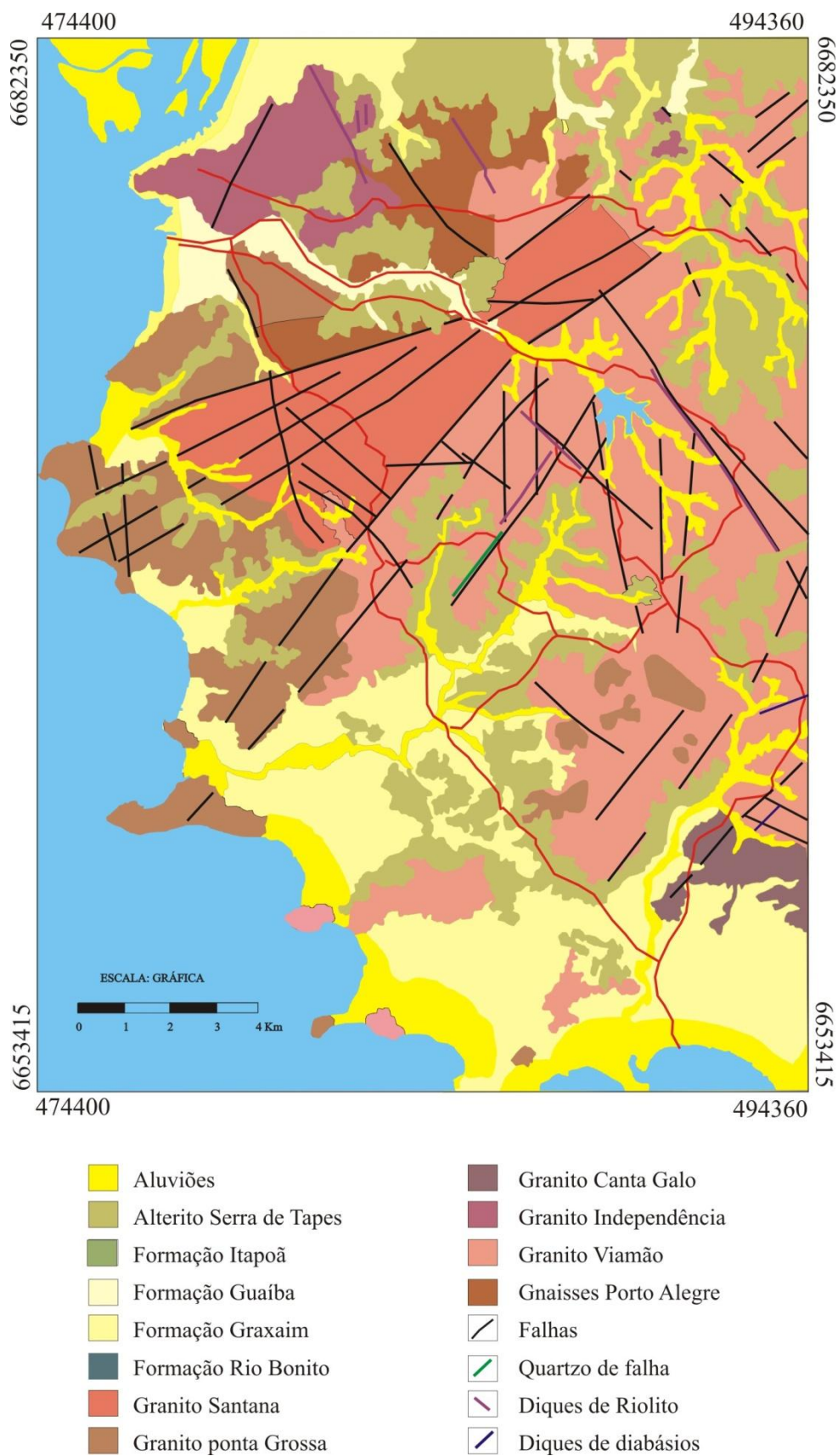


A Bacia Hidrográfica do Guaíba é a maior e mais importante do Estado do Rio Grande do Sul, ocupando área aproximada de 86.000 Km<sup>2</sup> e envolvendo 176 municípios e 2/3 da população estadual (Guerra *et al.*, 2000). Em Porto Alegre, ocorrem 27 sub-bacias, dentre as quais as dos Arroios Passo das Pedras, Cavalhada e Lami, objetos do presente estudo.

### **2.3 Geologia**

A área de estudo está localizada na porção oriental do Escudo Sul-Rio-Grandense e faz parte do Batólito Pelotas, um complexo granítico com extensão da ordem de 2.500 km<sup>2</sup>, de caráter multi-intrusivo e polifásico relacionado com a evolução do Ciclo Orogenético Brasileiro (Fragoso-Cesar, 1986).

A geologia de Porto Alegre (Fig. 2.2) é representada por dois domínios distintos: 1) Embasamento Cristalino pré-Cambriano que congrega granitóides e gnaisses graníticos intrudidos por diques ácidos (riolitos a dacitos, alojados em fraturas Nordeste) e básicos (diabásios, alojados em fraturas Noroeste); 2) Cobertura Sedimentar Cenozóica i) Terciária, de ocorrência restrita, constituída por rochas pertencentes à Formação Rio Bonito da Bacia do Paraná, e ii) Quaternária, gerada numa seqüência de eventos transgressivos-regressivos, que compreende depósitos de leques aluviais, flúvio-lacustres, lagunares e aluvionares atuais (Almeida *et al.*, 1977; Fragoso-Cesar, 1986; Villwock & Tomazelli, 1995). Como resultado dessa associação, encontramos rochas graníticas residuais do Escudo formando morros e cristas, circundados por áreas baixas sedimentares.



**Figura 2.2** - Mapa geológico e estrutural do Município de Porto Alegre (FAURGS, 2002).

### 2.3.1 Embasamento Granítico-Gnaissico

O Embasamento Cristalino pré-Cambriano é constituído por seis unidades litoestratigráficas denominadas Gnaisses Porto Alegre, Granito Independência, Granito Viamão, Granito Canta Galo, Granito Ponta Grossa e Granito Santana. Algumas destas unidades ocorrem cortadas por diques de riolitos e, subordinadamente, por dacitos e diabásios (Philipp, 1998).

Os Gnaisses Porto Alegre, de idades variando entre 600 a 650 Ma, formam um conjunto de ortognaisses de composição granodiorítica a tonalítica de cor cinza escuro, intercalados com finas bandas claras, descontínuas e polideformadas. Apresentam feições texturais e estruturais de alta temperatura metamórfica (fácies anfíbolito superior), marcadas pela alternância de bandas félsicas granoblásticas e máficas lepidonematoblásticas, compostas predominantemente por biotita e hornblenda. O bandamento félsico se apresenta subhorizontalizado, estirado e, freqüentemente, exibindo dobras isoclinais intrafoliais. A assembléia mineral dos gnaisses é constituída por plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo, biotita, hornblenda e, acessoriamente, titanita, zircão, apatita, alanita e opacos. A assembléia de alteração compreende clorita e epidoto.

As unidades graníticas podem ser agrupadas em duas suítes de abrangência regional, a Suíte Intrusiva Viamão (Granitos Viamão e Independência) e a Suíte Intrusiva Dom Feliciano (Granitos Ponta Grossa, Santana e Canta Galo).

A Suíte Intrusiva Viamão, representada pelos Granitos Viamão e Independência, é composta por monzogranitos e, subordinadamente, sienogranitos e granodioritos. Ambos apresentam significativa variação composicional. A textura dominante é a porfirítica, formada por megacristais prismáticos e tabulares de feldspato potássico, orientados e imersos em matriz grossa de composição granodiorítica a monzogranítica, mas que localizadamente, é substituída por fácies inequigranulares. Os maciços graníticos apresentam formas alongadas na direção NE-SW, concordantes com as zonas de cisalhamento de alto ângulo, resultando em foliação magmática que, em direção as zonas de cisalhamento dúctil de alto ângulo, transicionam para faixas métricas de rochas miloníticas.

Já a Suíte Granítica Dom Feliciano, que abarca os Granitos Ponta Grossa, Santana e Canta Galo, mostra pequena variação composicional, na qual os leucogranitos equigranulares são dominantes. Os maciços graníticos possuem formas alongadas de direção NE-SW, concordantes com a direção das zonas de cisalhamento, registrando uma incipiente presença de estruturas tectônicas dúcteis,

marcadas por faixas discretas de protomilonitos junto às bordas de alguns corpos. Estas feições são comuns no Granito Santana, enquanto nos Granitos Santa Galo e Ponta Grossa, predomina a estrutura maciça.

### **2.3.2 Cobertura Sedimentar Cenozóica**

Os depósitos terciários e quaternários se caracterizam por sedimentos inconsolidados que predominam nas áreas baixas de Porto Alegre. Tendo em conta a distribuição espacial e posição estratigráfica, são reconhecidos quatro domínios sedimentares, a saber, i) Regolitos e Paleossolos do Embasamento, ii) Cobertura Antiga (fluxo de detritos e lama), iii) Cobertura Moderna (fluxo laminar e terraços fluviais-lagunares) e, iv) Depósitos Fluviais Canalizados e atuais.

No domínio Regolitos e Paleossolos do Embasamento são considerados somente os mantos de alteração avermelhados, excluindo-se os solos atuais, que formam uma cobertura generalizada com tonalidades acastanhadas. São freqüentes nos cumes ou encostas dos morros baixos ou lombas, se ausentando das partes mais elevadas do embasamento. A distribuição dos remanescentes nas áreas estudadas ocorre nas regiões Norte e central.

No domínio Cobertura Antiga foram identificadas duas variedades de detritos, os areno-pelíticos e os argilo-sílticos. Os depósitos areno-pelíticos são os mais abundantes e ocorrem em faixas ou ilhas recortadas pela drenagem atual, recobrando encostas de elevações do embasamento intemperizado ou com paleossolos. Já os depósitos argilo-sílticos, também recobrem as rochas intemperizadas do embasamento e intercalam-se com as variedades mais arenosas dos fluxos de detritos ou mesmo de fluxos laminares. A coloração dos paleossolos é vermelha ou púrpura com tons rosados, castanhos, alaranjados ou cinzentos na parte das raízes. Os melhores exemplos encontram-se na região Norte do Município.

O terceiro domínio (Cobertura Moderna) é composto por depósitos laminares assentados sobre o embasamento intemperizado e, menos freqüentemente, associados aos sedimentitos gerados por fluxos gravitacionais densos. As cores variam de vermelho ao castanho-avermelhado e são de origem diagenética (rubefação). Ocorrências são registradas na região Norte e região central do Município. Os terraços fluviais-lagunares compõem três níveis distintos, estando o primeiro, restrito ao eixo central da cidade. O Terraço II corresponde à Formação Graxaim e pode ser interpretado como sedimentado em canais fluviais entrelaçados de energia inferior, se comparado com o anterior. Os materiais derivam da erosão do

Terraço I e, provavelmente, também das rochas do próprio embasamento. Em geral, compõe-se de sedimentos arenosos friáveis, de granulometria média ou grossa, maciços ou com laminações e marcas de onda mal preservadas. Com frequência, mostram evidências de introdução mecânica de detritos finos, sílticos ou argilosos. Já o Terraço III apresenta distribuição semelhante ao anterior, sendo constituído por sedimentos arenosos mais finos e amarelados.

O último domínio (Depósitos Fluviais Canalizados e atuais) corresponde à sedimentação arenosa depositada em estreitos vales vinculados ao sistema imbrífero atual. Trata-se de areias finas ou mais raramente médias, bem selecionadas, de aspecto maciço ou com fraca laminação plano-paralela, depositadas em canais escavados. A área de abrangência recobre, em especial, aos arroios tributários do Rio Gravataí, região Norte da cidade, bem como os arroios da região central.

## **2.4 Pedologia**

Nas áreas elevadas de Porto Alegre, onde os terrenos geológicos são constituídos de granitos e gnaisses, ocorrem solos podzólicos vermelho-amarelados e litólicos, enquanto nas terras baixas, formadas por sedimentos cenozóicos de origem lagunar e flúvio-lacustre, são registrados solos hidromórficos como planossolos, glei e aluvionares (IBGE, 1986).

Os solos podzólicos estão presentes nos terrenos com declividade entre 10 e 15% e apresenta uma seqüência de horizontes “A”, “B” e “C” texturalmente bem diferenciada com perfis profundos e permeáveis. O horizonte “B” possui considerável iluviação de argila enquanto no horizonte “C” ocorrem freqüentes jazidas de saibro. Os solos litólicos, por outro lado, aparecem com menos de 0,5 metros de espessura nos topos graníticos e nas encostas de alto declive, tendo como característica o elevado conteúdo da fração areia, o que lhe confere alta permeabilidade, e horizonte A assentado diretamente sobre a rocha.

Solos do tipo glei são formados em condições de grande umidade nas microdepressões e áreas baixas da região, geralmente associados a planossolos, e caracterizados por serem moderadamente profundos, com horizonte “B” argiloso e baixa permeabilidade. Os planossolos compreendem solos típicos de terrenos baixos com excesso de água e possuem horizonte “B” com elevada concentração de argila devido à iluviação. São registrados nos terraços fluviais e lagunares de cotas mais baixas e, como os glei, são muito favoráveis ao cultivo de arroz irrigado.

Os solos desenvolvidos sobre os Granitos Ponta Grossa, Canta Galo, Santana, Independência e Viamão, Gnaisses Porto Alegre e depósitos coluvionares apresentam propriedades físicas e geotécnicas distintas (Bastos, 1991).

Os solos do Granito Ponta Grossa exibem, em geral, perfis pouco desenvolvidos com características de boa drenagem e predominância de horizontes saprolíticos. Os perfis podzólicos vermelho-amarelo caracterizam-se por um horizonte "B" de pequena espessura (< 2 m) e predomínio das frações areia grossa, silte e argila, horizonte A arenoso e de pouca estabilidade, facilmente removido pelas águas de superfície, e horizonte "C" saprolítico de textura arenosa, com ocorrência freqüente de matacões. A fração argila presente nos horizontes "B" e "C" tem a caolinita como argilomineral dominante.

Os solos do Granito Canta Galo têm características físico-morfológicas similares aos solos do Granito Ponta Grossa, residindo a diferença mais significativa na textura dos solos saprolíticos, cuja textura é geralmente mais grossa.

No Granito Santana, os solos são predominantemente litólicos, com ocorrência freqüente de matacões aflorando nos topos e nas encostas dos morros. Nas zonas de falha, onde o intemperismo é mais intenso, ocorrem solos saprolíticos mais profundos. Nos dois tipos, a granulometria é bem distribuída, variando desde a fração argila até areia grossa. A areia grossa é composta por quartzo e feldspato potássico alterados, enquanto o argilomineral predominante na fração argila é a caolinita.

Os solos do Granito Independência apresentam evolução pedológica precoce com horizontes "A" e "B", em geral, não ultrapassando 4 metros de profundidade. Solos saprolíticos, entretanto, são gerados nas zonas de falha, onde o intemperismo é mais avançado, e podem atingir até 20 metros de profundidade. O horizonte "B" é avermelhado com textura argilo-arenosa, enquanto os solos saprolíticos são amarelados, areno-siltosos e contêm abundantes matacões. Feldspatos em processo avançado de alteração e pouco quartzo compõem a fração arenosa e a caolinita e illita predominam na porção fina.

No Granito Viamão, os solos são bastante evoluídos, com perfis bem drenados e profundidades que podem alcançar 40 metros. O horizonte "B" é rico nas frações siltico-argilosas, com menores proporções em areia grossa, ao passo que o horizonte "A" é fortemente arenoso e o horizonte "C", de solo saprolítico, mostra-se heterogêneo com textura variando de argilosa a arenosa. Na fração fina, a caolinita

representa a fase mineral mais importante e na porção arenosa predominam o quartzo e o feldspato alterado.

Os Gnaisses Porto Alegre apresentam relevo suave e geram solos profundos, bem desenvolvidos e drenados com fixação do horizonte "A". Este horizonte é nitidamente mais arenoso que o horizonte "B", caracterizando um processo de podzolização. O horizonte "B" mostra coloração avermelhada, textura argilo-arenosa e estrutura bastante friável, enquanto o horizonte "C" é heterogêneo, com textura e coloração variadas. Na fração fina do horizonte "B" predominam a caolinita e o quartzo, ao passo que no horizonte "C" é registrada a ocorrência de quartzo, caolinita e illita.

Os depósitos coluvionares relacionados aos depósitos de leques aluviais geram perfis podzólicos de solos laterizados que se interdigitam com os solos hidromórficos dos terraços lagunares e flúvio-lacustres. Nestes perfis é registrado um horizonte "B" relativamente profundo e de textura argilosa com pequena quantidade de areia grossa e um horizonte "A" mais arenoso. Concreções ferruginosas, devidas à cimentação por óxidos de ferro em agregações argilosas, são freqüentes e tornam os solos bastante rijos e duros, o que prejudica a drenagem do perfil na sua uniformidade. A fração fina é composta por caolinita e quartzo e a fração grossa por quartzo.

## **2.5 Caracterização hidrológica**

As sub-bacias que compõem a rede de drenagem municipal fazem parte da Bacia Hidrográfica do Guaíba, uma das oito bacias que compõem a Região Hidrográfica do Guaíba. Esta região se caracteriza por concentrar a maior parte da população e da atividade comercial e industrial do Estado.

Como resultado observa-se reflexos da urbanização sobre as características da maior parte das bacias hidrográficas de Porto Alegre, tais como problemas de ocupação de solo e impermeabilização de terrenos (DEP, 2001). Em regiões densamente habitadas, a retificação e a canalização do curso dos arroios modificam o padrão de escoamento natural, prejudicando a identificação da rede de drenagem e a delimitação das áreas correspondentes as sub-bacias.

Na tabela abaixo (Tab. 2.1), são apresentadas informações quantitativas de cada sub-bacia, levantadas pelo IBGE e sumarizadas por Menegat *et al.* (1998):

**Tabela 2.1** - Sub-bacias de Porto Alegre (IBGE, 1991 *apud* Menegat *et al.*, 1998).  
Em destaque, as sub-bacias selecionadas para investigação.

	<b>Sub-bacia</b>	<b>Área (km<sup>2</sup>)</b>	<b>População</b>	<b>Dens. Pop. (hab/km<sup>2</sup>)</b>
N O R T E	1. Várzea do Gravataí	4,90	177	36
	2. Humaitá	5,43	23.624	4.349
	3. Arroio da Areia	20,85	87.865	4.215
	4. Arroio Passo das Pedras	32,54	165.314	5.081
	5. Arroio Santo Agostinho	14,77	73.301	4.963
	6. Arroio Feijó	9,80	33.673	3.437
C E N T R O	7. Almirante Tamandaré	13,86	117.914	8.509
	8. Arroio Dilúvio	69,55	446.312	6.417
	9. Santa Teresa	1,06	2.860	2.696
	10. Ponta do Melo	0,40	1.917	4.774
	11. Arroio Sanga da Morte	4,39	35.370	8.109
	12. Arroio Cavalhada	23,61	106.438	4.476
	13. Assunção	4,11	20.513	4.990
	14. Morro do Osso	1,94	2.135	1.100
	15. Arroio Capivara	12,48	31.191	2.490
	16. Arroio Espírito Santo	2,81	7.596	2.701
S U L	17. Arroio Guarujá	2,50	8.220	3.290
	18. Ponta da Serraria	0,10	1.098	11.192
	19. Arroio do Salso	92,94	58.147	626
	20. Ponta Grossa Norte	0,71	79	112
	21. Ponta Grossa Sul	1,23	238	194
	22. Arroio Guabiroba	10,40	4.428	426
	23. Belém Novo	30,22	8.246	273
	24. Ponta dos Coatis	0,59	24	40
	25. Arroio Lami	39,57	3.916	99
	26. Arroio Manecão	19,62	1.770	90
	27. Arroio Chico Barcelos	9,89	430	43



A análise topográfica do Município aponta que 53 % da área das bacias corresponde a declividades menores do que 6°, 27 % até 15° e 20 % entre 15° e 30°. Condicionada pela declividade, 43 % da urbanização está situada sobre áreas de baixa declividade. Em termos hidrológicos, esse fato provoca um aumento no escoamento, normalmente alto apenas nas cabeceiras (DEP, 2001).

Situada no alto dos morros, a área das nascentes dos principais arroios do Município apresenta forma anelar. Esta forma condiciona o fluxo a escoar em três direções preferenciais, a saber, para Norte, em direção ao Rio Gravataí e ao Delta do Jacuí, e para Oeste e Sul, em direção ao Lago Guaíba (Menegat *et al.*, 1988).

A identificação de um padrão de escoamento radial centrífugo coincide com o tipo de desenvolvimento associado às regiões geográficas do Município. A região Norte, assentada sobre terreno granítico-gnaissicos nas cabeceiras e depósitos fluviais nas desembocaduras, é densamente habitada (acima de quatro mil habitantes por quilômetro quadrado, excluindo-se a Várzea do Gravataí) e possui inúmeras indústrias. Já a região central, situada sobre morros graníticos-gnaissicos e depósitos sedimentares é predominantemente residencial, como demonstrado pela densidade populacional média (acima dos cinco mil habitantes por quilômetro quadrado). Finalmente a região Sul é desenvolvida sobre sedimentos lagunares e morros isolados, apresentando baixa densidade populacional (cerca de 200 habitantes por quilômetro quadrado), estando muito associada a atividades rurais. Dessa forma, pode-se prever que se houver poluição de recursos hídricos, esta será de natureza distinta nas três regiões que compõem a rede de drenagem municipal.

Em função das condições acima mencionadas, foram selecionadas para estudo, sub-bacias com diferentes tipos de ocupação do terreno e de contexto geológico, a saber, sub-bacia do Arroio Passo das Pedras, na Zona Norte, sub-bacia do Arroio Cavahada, na região centro-Sul, e a sub-bacia do Arroio Lami, na região extremo Sul do Município.

A sub-bacia hidrográfica do **Arroio Passo das Pedras** corresponde a uma área de 32,5 km<sup>2</sup> com densidade populacional elevada (5.081 pessoas/km<sup>2</sup>) e cerca de 20 % de área impermeável. Suas nascentes localizam-se ao Sul e o sentido de fluxo das águas é Sul-Norte. O trecho médio da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras é densamente habitado e está situado em área de pequena declividade, o que acarreta problemas de inundação.

A sub-bacia hidrográfica do **Arroio Cavahada** corresponde a uma área de 23,6 km<sup>2</sup> com densidade populacional elevada (4.476 pessoas/km<sup>2</sup>) e 22 % de área

impermeável. Suas nascentes localizam-se a Leste e o sentido de fluxo da água é Leste-Oeste. Embora a declividade seja elevada, o processo de densificação vem avançando à montante, o que acarreta, do ponto de vista hidrológico, aumento da vazão dos cursos de água.

A sub-bacia hidrográfica do **Arroio Lami**, a única parcialmente situada em Porto Alegre (cerca de 3/4), corresponde a uma área de 39,6 km<sup>2</sup> e possui densidade populacional baixa (99 pessoas/km<sup>2</sup>) com parcela impermeável de terreno quase insignificante. Suas nascentes localizam-se a Nordeste e o sentido de fluxo da água é Nordeste-Sul.

A localização das três sub-bacias e das direções preferências de fluxo são apresentadas a seguir (Fig. 2.3):



**Figura 2.3** - Mapa de localização das sub-bacias com indicação das direções preferenciais de fluxo dos rios (modificado de Menegat *et al.*, 1998).

### **3. Estado da Arte**

#### **3.1 Sistemas Ambientais**

O planeta Terra é constituído por sistemas denominados geosfera, hidrosfera, biosfera, atmosfera e tecnosfera. A geosfera é o subsistema composto pelo interior do planeta, pelas rochas e minerais, pelas formas de relevo e pelos processos que moldam a superfície da Terra. É compartimentada em dois grandes ambientes geoquímicos, o ambiente profundo e o superficial. No ambiente profundo, constituído pelas porções inferiores das crostas continental e oceânica, predominam os processos magmáticos e metamórficos, caracterizados por condições de pressão e temperatura elevadas, circulação reduzida de fluidos e baixos teores de oxigênio livre. Por sua vez, o ambiente superficial encontra-se em contato constante com os demais subsistemas, sendo cenário dos principais processos físico-químicos, biológicos e antrópicos que ocorrem na Terra, tais como erosão, deposição-sedimentação e dissolução-precipitação. Nesse ambiente, as condições de pressão e temperatura são reduzidas e as abundâncias de oxigênio livre e água são elevadas.

Considerando que os diversos componentes da Natureza, presentes na superfície do planeta, apresentam conexões sistêmicas, Sotchava (1977) elaborou o conceito de geossistemas. Bertrand (1971), de forma mais objetiva e sistemática, considera geossistema uma unidade taxonômica de paisagem. Dentro de uma hierarquia de escala de dimensão, o geossistema está situado numa posição intermediária. Em ordem decrescente temos: zona, domínio, região, geossistema, geofácies e geótopo.

Outro conceito que ajuda a descrever as relações entre os diversos ambientes, bem como as modificações geoquímicas na superfície do planeta é a ciclagem, pois a existência, disponibilidade, mobilidade e circulação dos constituintes de um ambiente para outro ocorre de forma cíclica e integrada. Por exemplo, o ciclo geoquímico coloca os processos geoquímicos sob o ponto de vista geológico, sem necessariamente excluir processos biogênicos, antropogênicos ou tecnogênicos. Dessa forma, variáveis antrópicas e biológicas participam ativamente do ciclo geoquímico (Licht, 2001).

### 3.2 Geoquímica

O conceito de elementos maiores, menores, elementos-traço tem mudado ao longo do tempo, reflexo do aprimoramento das técnicas analíticas (Darnley *et al.*, 1995). Elementos cuja abundância média na crosta é superior a 1% são chamados de maiores. São formadores de rocha, organismos e água, dentre os quais se destacam Si, Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Mn, C, O, H e N. Analogamente, elementos considerados menores têm uma abundância média na faixa de 1,0 a 0,01 % e são representados, p. ex., por P, S e Mn. Os elementos-traço, com abundância média na ordem de 1 ppm, são representados por Hg, B e U, entre outros. Elementos sub-traço, como modernamente considerados, são representados por elementos com teores na faixa de ppb. Para amostras de água, os resultados são reportados em relação ao volume, em gramas por litro ( $\text{g L}^{-1}$ ), miligramas por litro ( $\text{mg L}^{-1}$ ), ou microgramas por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Os elementos químicos podem ser classificados pelo comportamento geoquímico. A classificação geoquímica de elementos de Goldschmidt, baseada em experimentações realizadas com materiais naturais como meteoritos, rochas silicatadas, mineralizações sulfetadas e materiais artificiais como escórias metalúrgicas, demonstra ser eficiente para elementos menores e traço em minerais e rochas, especialmente para os elementos litófilos. No entanto, para processos envolvidos em atividades urbanas, industriais e agrícolas, o comportamento geoquímico dos elementos não é regido pelas mesmas regras e padrões estabelecidos por Goldschmidt (Krauskopf, 1967).

A facilidade com que um elemento químico se movimenta no ambiente é chamada de mobilidade. No caso da dispersão hidromórfica, os elementos podem ocorrer sob a forma de íons livres ou complexos dissolvidos, adsorvidos ou co-precipitados em sólidos finos (óxidos hidratados, argilominerais, matéria orgânica) e colóides. Para os metais, a mobilidade reflete o potencial iônico, obtido pela razão carga iônica/ raio iônico. Elementos com baixo potencial iônico, como é o caso de Cu, Pb, Zn e Cd se solubilizam na forma de cátions simples. Os elementos com potenciais iônicos elevado tendem a se combinar com O, formando oxi-ânions, tais como  $\text{PO}_4^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A mobilidade dos elementos em solução é bastante influenciada pelas condições de pH-Eh do meio (Tab. 3.1). Essa relação é comumente apresentada através de diagramas Eh vs pH, construídos para condições controladas de pressão e temperatura de 25 °C e 1 atm. Em função dessas condições, a utilização desses

gráficos requer cuidados. As relações de equilíbrio entre minerais e solução obtidas valem para elementos maiores, mas para elementos-traço o comportamento é muito mais complexo (Plant & Raiswell, 1983). Elementos-traço sofrem controle de mecanismos como a co-precipitação e interação com fases orgânicas.

Outros problemas afetam a previsibilidade de mobilidade de elementos. Diferenças no estado de oxidação/ valência (Rose, Hawkes & Webb, 1979), bem como de reações de dissolução/ precipitação costumam afetar mais significativamente a cinética das reações do que dos fatores de equilíbrio (Plant & Raiswell, 1983).

**Tabela 3.1** - Mobilidade de elementos químicos de acordo com a condição ambiental de pH-eH (Rose, Hawkes & Webb, 1979).

Mobilidade relativa	Condições ambientais		
	pH 5 - 8	pH < 4	Redutoras
Altamente móveis	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderadamente móveis	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg, Sb)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Pouco móveis	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
Muito pouco móveis	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

Os metais são considerados micronutrientes essenciais, como são os casos de Mn, Fe, Cu e Zn. No entanto, acima de certas doses, podem ser considerados tóxicos (Tab. 3.2). No caso de organismos aquáticos, a toxicidade está relacionada à concentração.

**Tabela 3.2** - Concentrações máximas permitidas de alguns metais em águas interiores para a proteção da saúde humana segundo normas da EPA (Laws, 1993).

Metal	Concentração máxima permitida	
	mg m <sup>-3</sup>	μM m <sup>-3</sup>
Hg	0,144	0,72
Pb	5	24
Cd	10	89
Ni	13,4	228
Mn	50	910
Cr	50	962
Fe	300	5372

Sob condições naturais, em drenagens não impactadas por atividades antrópicas, o pH varia de neutro a alcalino. Nesse caso, a solubilidade dos metais em água é baixa, o que favorece a adsorção ao material particulado que, posteriormente, é consumido por organismos vivos. Na maioria dos casos, o conteúdo de metais está mais associado aos componentes dos sedimentos, tais como matéria orgânica, oxi-hidróxidos e argilominerais, do que dissolvidos como íons simples-complexos em água.

O efeito da poluição sobre a concentração de metais nos sedimentos e conseqüentemente, a diferença entre as concentrações de metais nos compartimentos particulado e dissolvido, é distinta em ambientes fluviais, lacustres-lagunares e marítimos-costeiros, em decorrência das condições hidrodinâmicas vigentes, que podem acarretar concentração de metais em áreas de baixa energia. Em certos casos, os metais retidos nos sedimentos acabam sendo disponibilizados um longo período após o cessamento da fonte, causando a poluição tardia da lâmina de água. Por isso, sedimentos constituem indicadores de poluição muito mais confiáveis que as águas que se encontram em constante movimento.

Nos organismos vivos, a atuação do processo de biomagnificação acarreta aumento da concentração de metais à medida que eles se transmitem à níveis tróficos mais elevados. Com isso, a concentração de metais em água pode ser determinada pela análise de organismos, tais como peixes, zooplâncton e fitoplâncton.

### **3.3 Compartimentos Hidrogeológicos**

Os arroios são fluxos de água corrente, concentrados em canais que, em conjunto, dão origem à rede de drenagem. Essa rede é responsável pelo escoamento superficial da precipitação e das águas freáticas que trazem consigo um conjunto de constituintes, tais como partículas minerais, material orgânico e produtos químicos.

As redes de drenagem podem ser classificadas de acordo com a ordem do curso de água. Os tributários de menor magnitude são chamados de 1ª ordem; quando dois tributários de 1ª ordem se juntam, formam um curso de água de 2ª ordem; e assim por diante. Essa abordagem é recomendada nos casos em que a mudança de ordem é acompanhada do aumento de dimensões dos canais, tamanho da vertente e vazão.

Em áreas urbanizadas, a rede de drenagem é composta de canais naturais e de canais artificiais, estes últimos são de difícil reconhecimento em fotografias aéreas e imagens de satélite.

A morfologia dos arroios é influenciada por fatores tais como, geologia, topografia, tamanho da vertente-contribuinte, velocidade de fluxo, vazão, transporte de sedimentos, distribuição das partículas dos sedimentos, geometria do canal e outros controles geomorfológicos do sistema. Por ser um sistema dinâmico, busca através de processos erosivos-deposicionais, que relacionam a geometria do canal à vazão, atingir o equilíbrio.

Existem três padrões de canais diferentes, associados às razões entre o comprimento do curso e o comprimento do vale. Assim, temos cursos sinuosos, meandantes e entrelaçados. Os limites entre cada padrão são 1,5 e 2,1, respectivamente.

O fluxo em um arroio é função de vários fatores, entre eles, precipitação, escoamento superficial, interfluxo, fluxo subterrâneo, influxo e deflúvio por bombeamento; geometria da seção cruzada, declive do leito do canal, a rugosidade do leito e da margem, sinuosidade, obstruções e mudanças na forma; estruturas de

controle e contenção; e transporte de sedimentos e estabilidade do canal. Geralmente, o fluxo nos arroios é classificado com fluxo em canal aberto uma vez que a superfície está exposta à atmosfera (Ward & Elliot, 1995). O fluxo em canal aberto pode ser turbulento, em áreas íngremes e rochosas e em enchentes, onde o fluxo turbulento acarreta mudanças rápidas na profundidade e volume escoado, ou então, laminar, em áreas com gradiente topográfico pequeno e em períodos de precipitação normal.

### **3.3.1 Sedimentos de corrente**

A composição dos sedimentos de corrente reflete o contexto geoquímico da área drenada, visto que fatores como litologia, pedologia, relevo, clima, cobertura vegetal e duração de processos físicos, químicos e biológicos condicionam o seu quimismo. O clima, p. ex., determina o tipo de intemperismo que será imposto aos materiais o que se refletirá na granulometria dos sedimentos. A hidrodinâmica, por sua vez, determinará a distribuição granulométrica espacial dos sedimentos de corrente e, conseqüentemente, de suas frações de fundo e suspensão.

A composição genérica dos sedimentos de corrente compreende:

- materiais detríticos, fragmentos de minerais e de rocha, resistentes ao intemperismo, transportados por arrasto ou saltação nas correntes de fluxo;
- materiais orgânicos, constituídos por resíduos animais, vegetais e da microbiota;
- materiais finos, compostos por argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, transportados em suspensão;
- detritos orgânicos e inorgânicos, produzidos pela atividade antrópica.

Soma-se aos constituintes sólidos acima mencionados, a água intersticial, por possuir elevada carga iônica.

No contexto ambiental, os sedimentos e solos podem constituir sítios de acumulação de poluentes, que são disponibilizados para o meio aquático em decorrência de mudanças no equilíbrio físico-químico (Förstner & Wittmann, 1983). Em condições particulares, dependentes da natureza dos sedimentos, a disseminação dos poluentes é inibida, havendo concentração destes elementos. Esta é a situação observada nas chamadas barreiras geoquímicas (Mirlean & Roisenberg, 2007).



### 3.3.2 Águas interiores

O escoamento canalizado de água que constitui a rede de drenagem das bacias hidrográficas é produto do escoamento superficial da água de precipitação somado a drenagem subsuperficial. O escoamento superficial ocorre quando a taxa de infiltração no solo é superada pela taxa de precipitação (ou por outra forma de precipitação). Fatores associados às vertentes podem afetar o escoamento, tais como tamanho, forma, topografia, geologia, solo e uso da terra (Ward & Elliot, 1995).

## 3.4 Suportes Geoquímicos

As águas superficiais carregam consigo um conjunto de partículas que interferem na sua composição e qualidade.

### 3.4.1 Argilominerais

Os argilominerais são aluminossilicatos geralmente oriundos da alteração de rochas. Os tipos mais freqüentes são: caolinitas, que possuem estrutura do tipo 1:1( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ) e mostram capacidades sortivas e capacidade de troca catiônica baixas, pois a camada exposta aos processos de sorção possui as posições de troca ocupadas por íons  $\text{H}^+$ ; esmectitas, que possuem estrutura do tipo 2:1, apresentam capacidade de troca maior, já que possuem duas camadas disponíveis e maior deficiência de cargas na superfície. Dessa forma, solos e sedimentos produzidos sob condições de intemperismo monossilático são predominantemente caoliníticos e mostram capacidades sortivas menores do que os solos esmectíticos, formados por intemperismo bissilático (Bittencourt, 1998 *apud* Licht, 2001).

### 3.4.2 Matéria Orgânica

A matéria orgânica é o principal constituinte dos compostos orgânicos naturais tais como hidrocarbonetos, alcoóis, ácidos orgânicos, gorduras e graxas e substâncias húmicas (Swain, 1970 e Cranwell, 1975 *apud* Rose, Hawkes & Webb, 1979). Devido à sua alta reatividade, favorece a complexação com elementos-traço, aumentando a mobilidade desses elementos, a sorção e, quando formando compostos orgânicos, reduz o estado de valência desses elementos.

A matéria orgânica liga-se a íons metálicos de quatro maneiras: (i) quando ácidos orgânicos contendo radicais  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  ou similares, permitem que metais ocupem as posições do  $\text{H}^+$  ionizável, geralmente com ligações moderadas; (ii) quando carbono contido em compostos organometálicos e N, O, P ou S ligam-se

diretamente aos metais através de ligações fortes; (iii) por quelação de íons metálicos, que são então ligados a duas ou mais posições na molécula por meio de ligações muito fortes (Martell, 1971 *apud* Rose, Hawkes & Webb, 1979) e; (iv) partículas coloidais de matéria orgânica atraem eletrostaticamente íons metálicos por meio de ligações fracas.

A substância húmica é a forma predominante da matéria orgânica nos solos, águas e sedimentos de fundo (Rose, Hawkes & Webb, 1979). Formada pela degradação de resíduos de plantas, pela atividade microbiana e pela ressíntese de substâncias orgânicas, constituem misturas complexas de compostos, que incluem ácidos húmicos e fúlvicos. Estes ácidos exibem propriedades adsorptivas, complexantes e quelantes, quando dissolvidos em água, ligando metais através de radicais  $\text{-COOH}$  e  $\text{-OH}$  (Gamble & Schnitzer, 1973 *apud* Rose, Hawkes & Webb, 1979).

### **3.4.3 Oxi-hidróxidos**

Oriundos do intemperismo de minerais formadores de rocha, de minerais de minério e de resíduos de atividades antrópicas, os óxidos hidratados de Fe e Mn são importantes do ponto de vista ambiental por conterem metais co-precipitados, oclusos e adsorvidos. A facilidade com que águas pluviais incorporam metais depende das forças de ligação e da espécie mineral presente como óxido. Metais precipitados e adsorvidos tendem a ser mais facilmente liberados do que os oclusos na estrutura cristalina dos óxidos.

Os óxidos hidratados de Fe e Mn são os principais controladores da fixação de metais pesados em solos, sedimentos e águas (Jenne, 1968). Esses óxidos costumam co-precipitar íons não suscetíveis às condições de pH-Eh de precipitação, aumentando a capacidade de adsorção de elementos pelos óxidos. Assim, íons metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , entre outros, altamente móveis, tendem a se concentrar nos precipitados de óxidos de Fe e Mn. Em teores baixos, o Cu apresenta pouca mobilidade nos solos, devido à sorção por óxidos de Mn e Fe. No entanto, quando as concentrações de metais são altas, a mobilidade aumenta, resultado da superação da capacidade de sorção dos solos (Nardi & Formoso, 1978).

## **3.5 Fontes de Poluição Antropogênica**

A geração de resíduos tóxicos e o inadequado manejo dos recursos naturais são fatores que concorrem para o impacto ambiental. Em áreas urbanas, é comum o

registro de detritos tecnogênicos e produtos químicos dissolvidos associados aos sedimentos em cursos de água.

No ambiente fluvial, os metais podem ocorrer sob a forma de detritos ou partículas sólidas, adsorvidos ao material particulado em suspensão ou como colóides e complexos orgânicos/inorgânicos dissolvidos.

### **3.5.1 Poluição urbana**

Poluição urbana refere-se ao conjunto de atividades humanas responsável pela geração e emissão de substâncias sólidas, líquidas e gasosas quimicamente complexas, em áreas de densidade populacional elevada, predominantemente residencial.

Parte dos problemas nas cidades reside na impermeabilização do terreno, acarretando num aumento do volume de água circulante sobre a superfície. O escoamento urbano carrega consigo, além da grande quantidade de sedimentos, altas concentrações de nutrientes, resíduos oxidáveis, patógenos e substâncias tóxicas tais como pesticidas, metais pesados e óleos encontrados sobre o pavimento. Essa mistura pode muitas vezes ser comparada com a composição química do esgoto sanitário.

A taxa de aporte de poluentes é o fator mais importante no estabelecimento da qualidade dos recursos hídricos, pois tende a ser maior do que a capacidade de degradação do meio. Levando-se em consideração que parte significativa do esgoto sanitário recebe algum tipo de tratamento antes de retornar ao ambiente, o escoamento urbano se torna responsável pela produção de um terço da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e 90 % dos sólidos suspensos/SS (Laws, 1993). No caso do N e P totais, o tratamento químico dos efluentes reduz em 30 % os teores desses elementos. A Tabela 3.3 apresenta uma ordem de grandeza para componentes do escoamento superficial, esgoto bruto e água da chuva.

**Tabela 3.3** - Proporção entre alguns componentes do escoamento superficial, do esgoto doméstico e da chuva nos Estados Unidos (modificado de Laws, 1993).

	Escoamento urbano	Esgoto bruto	Água da chuva
SS	1-20	0,9	0,06
DQO	1-10	3,15	0,14
DBO	1	12	-
N <sub>TOTAL</sub>	1	13	0,42
P <sub>TOTAL</sub>	1-40	28	0,22

Nos sedimentos de rios contaminados por chorume, o enriquecimento por metais ocorre nas frações silte e argila (Mantei & Sappington, 1994). Similarmente, a sedimentação lamosa presente nas redes de esgoto cloacal, registra enriquecimento em metais nobres (Lottermoser & Morteani, 1993), oriundos das mais diversas atividades comerciais e industriais.

A produção média de dejetos é estimada em 180 gramas de matéria seca por pessoa, por dia. Considerando uma população de 5 bilhões de pessoas, das quais 25% pertencem ao ambiente industrializado e servida por rede de coleta de esgotos, a produção estimada de lama de esgoto seca é de aproximadamente 82 milhões t/ano. No caso de Porto Alegre, esse valor ficaria em torno de 20 mil t/ano e, considerando apenas as sub-bacias selecionadas, 4,5 mil t/ano.

### 3.5.2 Poluição industrial

As atividades industriais se caracterizam pela transformação de insumos ou pela produção de bens de consumo em grande escala. O beneficiamento da matéria-prima (minério, subprodutos industrializados, resíduos urbanos) está associado à utilização de compostos químicos orgânicos e/ou inorgânicos, em ambientes de extrema acidez ou alcalinidade, gerando resíduos sólidos, líquidos e/ou gasosos quimicamente complexos e estranhos ao ambiente natural.

A entrada de efluentes no ambiente aquático provoca aumento de DBO, concentração de sólidos suspensos e conteúdo de substâncias tóxicas. Em alguns casos, essa entrada corresponde a dez vezes a carga lançada por esgotos domésticos. No caso da DBO, a atividade metabólica de microorganismos favorece

o consumo de oxigênio mais rapidamente do que taxa de reaeração atmosférica, criando extensas zonas de anoxidade que limitarão a presença da fauna bentônica.

### **3.5.3 Poluição rural**

A aplicação de fertilizantes associada ao uso de calcário e pesticidas é uma das soluções encontradas para aumentar a produtividade agrícola. Enquanto os fertilizantes suprem as carências específicas em micro- e macronutrientes dos solos, o calcário busca neutralizar o pH e imobilizar o  $Al^{3+}$ . Por outro lado, os pesticidas tem a função de controlar e eliminar pragas, acelerar a colheita pela secagem das plantas e preservar os produtos armazenados.

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com a praga (inseticidas, herbicidas e fungicidas) e pela sua composição química. No Brasil, o uso de pesticidas, em especial, os organoclorados em pastagens, está proibido. No entanto, e a despeito do avanço das técnicas de controle de pragas, os agricultores continuam fazendo uso desses produtos. A aplicação feita sem equipamentos de segurança desencadeia processos de envenenamento agudo nos agricultores que, no caso das mulheres, se transmite através do leite materno (Laws, 1993).

Áreas contaminadas por pesticidas são de difícil avaliação. A persistência temporal dos princípios ativos organoclorados e organofosforados é bastante diferente. Enquanto os organofosforados degradam-se rapidamente em questão de horas, os organoclorados persistem íntegros por décadas. Os elementos que participam da composição do ingrediente ativo permanecem no ambiente, na forma da molécula original ou como subprodutos de degradação, ou mesmo sorvidos na matéria orgânica, óxidos hidratados de Fe e Mn e argilominerais do solo ou de sedimentos de fundo.

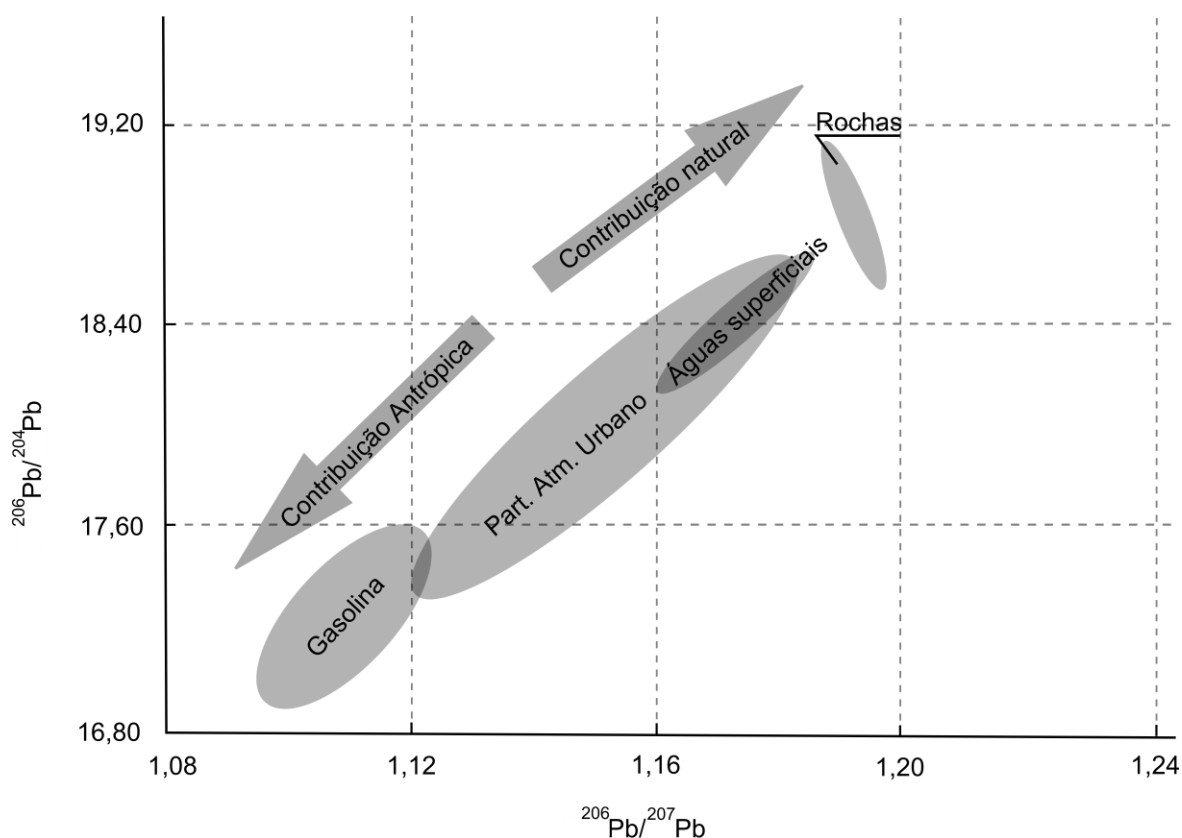
## **3.6 Identificação de fontes de poluição**

A análise de isótopos estáveis não convencionais (p. ex. Pb, Zn e Hg) por espectrometria de massa evoluiu consideravelmente desde o final da década de 80- início da década de 90. Atualmente, equipamentos de alta sensibilidade permitem a detecção de teores muito baixos e possibilitam a discriminação entre fontes naturais e antrópicas, tais como águas superficiais, rochas, dejetos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, e combustíveis fósseis. Considerando que cada fonte apresenta uma assinatura isotópica própria, ou seja, uma composição isotópica com variação

relativamente baixa, é possível correlacionar os resultados de amostras à fontes potenciais de poluição (Figura 3.1).

Para investigar as fontes potenciais de poluição nas sub-áreas estudadas, foram analisados os conteúdos isotópicos de chumbo e zinco, dois dos principais contaminantes associados aos ambientes urbanos (EPA, 2005).

O chumbo detectado no ambiente refere-se à mistura de 4 isótopos naturais estáveis que, com a respectiva abundância, são:  $^{204}\text{Pb}$  (1,4 %),  $^{206}\text{Pb}$  (24,1 %),  $^{207}\text{Pb}$  (22,1 %) e  $^{208}\text{Pb}$  (52,4 %). Por sua vez, o zinco natural é uma mistura de 5 isótopos estáveis:  $^{64}\text{Zn}$  (48,89 %),  $^{66}\text{Zn}$  (27,81 %),  $^{67}\text{Zn}$  (4,11 %),  $^{68}\text{Zn}$  (18,57 %) e  $^{70}\text{Zn}$  (0,62 %). Em estudos ambientais, verifica-se que as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  são mais utilizadas do que as demais, em função de apresentarem o menor erro analítico.



**Figura 3.1** - Campos de proveniência em relação à razões isotópicas de Pb (modificado de Monna *et al.*, 1994).

## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1 Levantamento de dados**

Foi realizado um amplo levantamento de dados em arroios do Município de Porto Alegre, a partir de pesquisas em bibliotecas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e na rede mundial de computadores, em particular, no sistema *Science Direct* e no Portal de Periódicos da CAPES. A maioria das publicações estão vinculadas à própria UFRGS, na forma de trabalhos de conclusão de cursos, dissertações e teses de pós-graduação, além de artigos científicos publicados em revistas nacionais e internacionais.

A confecção do mapa-base foi realizada a partir de informações cartográficas e geológicas, fotografias aéreas e imagens de satélite da região de Porto Alegre. Esse material permitiu definir as três sub-bacias a serem estudadas, de acordo com os contextos de uso e ocupação do território.

### **4.2 Levantamentos de campo e coleta de amostras**

A amostragem compreendeu a coleta de águas superficiais, sedimentos em suspensão e de fundo, em duas grandes campanhas de amostragem, outono/2006 e primavera/2006, para computar as diferenças sazonais, principalmente a precipitação pluviométrica no período.

A investigação geoquímica foi conduzida segundo um conjunto de procedimentos padronizados para coleta, acondicionamento, preservação e análise de águas superficiais, sedimentos em suspensão e de fundo:

- Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1995);
- Methods for chemical analysis of water and wastes (EPA, 1983);
- Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments (USGS, 1979);
- Guia técnico de coleta de amostras de água (CETESB, 1977);
- Guia de coleta e preservação de amostras de água (CETESB, 1988);
- Manual técnico da área de geoquímica (CPRM, 2003).

Amostras de água foram coletadas manualmente na porção central do canal, com ambientação do frasco por enxágüe duplo ou triplo, seguida de submersão no sentido topo-base, para homogeneização da amostra.

Na coleta foram utilizados cinco tipos de frascos: 1) Frascos de polietileno de baixa densidade com capacidade de 1 L para análise de nitrato, sulfato, T, pH,

sólidos e DBO; 2) Frascos de vidro âmbar com capacidade de 1 L para análise de metais e fosfatos; 3) Frascos de polietileno com capacidade de 50 mL para análise de mercúrio; 4) Frascos de polietileno de alta densidade (HDPE) com capacidade de 1 L para amostras a serem filtradas; e 5) Frascos de polipropileno de alta densidade com capacidade de 125 mL para armazenamento de amostras filtradas que foram encaminhadas para análise de isótopos. Em todos os casos, os frascos foram preenchidos com água até a boca, evitando-se a presença de ar.

A filtragem das amostras para determinação das frações isotópicas no material em suspensão foi conduzida em campo através da utilização de equipamento tipo *holder* e filtros 0,22 µm. Esse procedimento reduz o tempo de interação entre a fração dissolvida e a particulada, permitindo a determinação dos teores tais como presentes no meio.

O controle do pH, a adição de ácido, a refrigeração e o congelamento visaram retardar as modificações químicas e biológicas que se processam no interior dos frascos. As amostras para análise isotópica foram acidificadas imediatamente após a coleta com 5 mL de HNO<sub>3</sub> à 15 N e mantidas em temperaturas próximas a 4 °C. As amostras contendo metais foram preservadas com HNO<sub>3</sub> até pH<2, sendo conservadas em caixa de isopor com gelo nas mesmas condições de temperatura, até o encaminhamento ao laboratório no final do dia da coleta. Para nitrato e nitrito, foi adicionado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até pH<2. No caso do mercúrio, a preservação foi realizada com a adição de 0,5 g L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e 50 mL L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>.

Os parâmetros Alcalinidade, Condutividade Elétrica, Oxigênio Dissolvido, Potencial Hidrogeniônico, Potencial de Oxiredução, Sólidos Dissolvidos Totais e Temperatura foram obtidas em campo através de sonda multi-parâmetro Hach, Senslon 156.

A amostragem de sedimento de fundo foi realizada no canal ativo da drenagem, abaixo do nível de água, nos trechos retilíneos e em quantidade suficiente para as alíquotas a serem analisadas. O equipamento de coleta utilizado foi a draga tipo Van Veen, que retém a sedimentação fina contida nos primeiros 20 cm (Förstner & Wittmann, 1983). O material detrítico foi acondicionado em sacos plásticos apropriados, sendo levados para o laboratório de análises granulométricas e de análises químicas.



### **4.3 Análises laboratoriais**

O processamento das amostras em laboratório compreendeu um conjunto de análises físicas e químicas com os seguintes objetivos:

- determinação da granulometria dos sedimentos de fundo, de forma a qualificar a hidrodinâmica;
- quantificação do conteúdo de sedimentos finos (em suspensão) e análise físico-química do material adsorvido;
- análise físico-química da água, com especial atenção ao conteúdo de elementos-traço;
- análise de isótopos estáveis de Pb e Zn, para determinação de assinaturas isotópicas.

#### **4.3.1 Análise granulométrica**

As amostras de sedimentos de fundo foram processadas no Laboratório de Sedimentologia do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos (CECO) da UFRGS. O procedimento adotado pelo laboratório compreende as seguintes etapas: secagem das amostras em estufa-mufla, sob temperaturas de 40 a 60 °C, desagregação dos “torrões” com auxílio de almofariz de cerâmica e pistilo com protetor de borracha; quarteamento e separação da porção a ser analisada. A análise granulométrica foi conduzida com auxílio de um conjunto de peneiras arranjadas segundo os intervalos granulométricos de Wentworth. A fração fina (<0,062 mm) foi submetida à lavagem com água para separação de argila aderida aos grãos de silte. Para separação das frações de argila foi utilizado o princípio da Lei de Stokes, através de coluna de decantação, onde as argilas são coletadas por pipetagem em intervalos de tempo pré-determinados. De posse dos pesos de cada classe granulométrica, os dados foram lançados no programa PANICOM (Toldo Jr. & Medeiros, 1986) para classificação textural das amostras.

#### **4.3.2 Análise do conteúdo de material orgânico**

A análise dos constituintes orgânicos foi realizada por gravimetria (Allen, 1989), sendo a amostra calcinada (oxidação química úmida) durante 4 h à 550 °C. A diferença entre o peso inicial e o final corresponde ao conteúdo de material orgânico na amostra. O procedimento foi realizado no Laboratório de Hidrogeoquímica da UFRGS.

### 4.3.3 Análise mineralógica

A análise mineralógica dos sedimentos grosseiros foi conduzida com uso de lupa binocular. A determinação dos argilominerais contidos na fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X da UFRGS que utiliza Difratorômetro SIEMENS/ D5000. As lâminas foram preparadas segundo o método orientado (Moore & Reynolds, 1989), que analisa amostras em suas três formas:

- natural: o material é coletado com uma pipeta, disposto em lâmina, deixado para secar à temperatura ambiente e então, analisado ao difratômetro;
- glicolada: a amostra natural é preservada em ambiente saturado com etilenoglicol e imediatamente levada para análise no difratômetro;
- calcinada: a lâmina glicolada é colocada em forno a  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, deixada resfriar por 12 h e analisada novamente no difratômetro.

### 4.3.4 Análise físico-química da água

A análise físico-química da água foi realizada através de cromatografia iônica, para elementos maiores, e espectrofotometria de absorção atômica, para elementos menores e traço.

As amostras com teor de material particulado menor do que 1% foram analisadas diretamente ou após tratamento por digestão ácida ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A digestão ácida também é indicada para precipitados formados durante a acidificação em campo, nesse caso, não sendo necessário filtrar a amostra.

A espectrofotometria de absorção atômica foi feita em duas condições distintas, aspiração direta e em forno de grafite, de acordo com os limites de detecção de cada elemento (Tab. 4.1).

**Tabela 4.1** - Especificações analíticas de equipamentos espectroscópicos (editado de EPA, 1983) em relação a quatorze metais.

Metal	Aspiração direta			Forno de grafite	
	Limites de detecção (mg/L)	Sensibilidade (mg/L)	Intervalo de concentração ótima (mg/L)	Limites de detecção (µg/L)	Intervalo de concentração ótima (µg/L)
Al	0,1	1	5-50	3	20-200
Ca	0,01	0,08	0,2-7	–	–
Cd	0,005	0,025	0,05-2	0,1	0,5-10
Cr	0,05	0,25	0,5-10	1	5-100
Cu	0,02	0,1	0,2-5	1	5-100
Fe	0,03	0,12	0,3-5	1	5-100
Hg	0,0002	–	0,0002-0,01	–	–
K	0,01	0,04	0,1-2	–	–
Mg	0,001	0,007	0,02-0,5	–	–
Mn	0,01	0,05	0,1-3	0,2	1-30
Na	0,002	0,015	0,03-1	–	–
Ni	0,04	0,15	0,3-5	1	5-100
Pb	0,1	0,5	1-20	1	5-100
Zn	0,005	0,02	0,05-1	0,05	0,2-4

#### 4.3.5 Análise isotópica

Os conteúdos de isótopos de Pb e Zn, presentes nas amostras de material em suspensão, foram determinados através de análise em espectrômetro de massa acoplado a indutor de plasma, com filtro magnético e sistema multicoletor (MC-ICP-MS).



**Figura 4.1** - Foto do equipamento Finnigan Neptune MC-ICP-MS (Thermo Electron Corporation).

Os sedimentos finos em suspensão retidos nas membranas de filtragem de água em campo sofreram sucessivos ataques ácidos, que buscam dissolver o material e liberar o conteúdo sorvido. O líquido resultante, constituído de uma alíquota contendo, no mínimo 300 ng, é colocado em contato com resina de troca iônica AGMP-1 (Bio-Rad, USA) para que o processo de separação cromatográfica ocorra, devendo o mesmo atingir 100 % de recuperação do volume da solução inicial. O padrão de Cu (NIST 976) e, alternativamente, a mistura padronizada de Cu (NIST 976) + Zn (JMC 3-0749L) são adicionadas nas soluções purificadas de Zn. Nos coletores de Faraday L4, L2, L1, C, H1, H2 E H3 são medidos  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$  e  $^{68}\text{Zn}$ , respectivamente. O sistema de injeção estável ThermoFinnigan consiste em uma câmara de vidro de quartzo (Cyclonic + Scott *double pass*) em arranjo linear com um nebulizador PFA  $50 \mu\text{L min}^{-1}$ . A sensibilidade usual é  $12 \text{ V ppm}^{-1}$  para o  $^{65}\text{Cu}$  e  $11 \text{ V ppm}^{-1}$  para  $^{64}\text{Zn}$ . Todos os padrões, amostras e brancos utilizados para análises no Neptune são colocados numa matriz de  $\text{HNO}_3$  0,05 N depois da acidificação com  $\text{HNO}_3$  bidestilado. As soluções brancas compostas de água ultrapura (Millipore MQ Element) são subtraídas dos padrões e amostras. O sinal do  $^{62}\text{Ni}$  é medido simultaneamente com  $^{64}\text{Ni}$  e  $^{64}\text{Zn}$  a fim de avaliar se há interferência isobárica.

As análises isotópicas de Pb e Zn foram conduzidas no Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), atualmente Géosciences Environnement Toulouse (GET), da Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, em Toulouse, na França, sob a supervisão dos professores Michel Loubet e Jérôme Viers, durante o estágio de doutorado-sanduíche, realizado no período de Novembro de 2007 a Janeiro de 2008. As análises possuem precisão e acuracidade elevadas, em virtude da eficiência dos protocolos químicos de separação de elementos e da utilização de equipamentos de alta resolução para a medição de concentrações.

## 5. Resultados

O padrão heterogêneo da ocupação urbana em Porto Alegre permite a separação das sub-bacias em três classes paisagísticas distintas: 1) Urbana Densa (Arroio Passo das Pedras); 2) Urbana Rarefeita (Arroio Cavalhada); e 3) Periurbana (Arroio Lami). A avaliação ambiental dessas áreas foi realizada com base nas análises físico-químicas de amostras brutas de água superficial e sedimentos de fundo e refinadas por análises isotópicas de material em suspensão.

### Análises Físico-Químicas de Água

As concentrações de elementos e compostos dissolvidos nas amostras de água coletadas nos Arroios Lami, Cavalhada e Passo das Pedras são sumarizadas nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

### Análises Físico-Químicas de Sedimentos de Fundo

As concentrações de metais e de matéria orgânica na solução lixiviada resultante do ataque químico dos sedimentos de fundo dos Arroios Lami, Cavalhada e Passo das Pedras são apresentadas nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6.

**Tabela 5.1** - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Lami (LAM).

Parâmetro	LAM 1 C	LAM 1 S	LAM 2 C	LAM 2 S	LAM 3 C	LAM 3 S	LAM 4 C	LAM 4 S	LAM 5 C	LAM 5 S	Conama
DBO <sub>5</sub>	<b>9,4</b>	<b>7,0</b>	<b>7,1</b>	<b>7,0</b>	<b>7,5</b>	<b>8,0</b>	<b>7,4</b>	<b>8,0</b>	<b>9,9</b>	<b>6,0</b>	3
DQO	30,0	16,0	22,8	12,0	24,2	16,0	23,7	12,0	31,8	16,0	–
Fe	<b>0,42</b>	<b>2,32</b>	<b>1,32</b>	<b>0,92</b>	<b>2,29</b>	<b>1,67</b>	<b>1,67</b>	<b>0,93</b>	<b>1,53</b>	<b>1,88</b>	0,3
Mn	<0,001	<0,001	0,06	<0,001	<b>0,11</b>	0,01	0,06	0,03	0,09	<0,001	0,1
Al	<b>0,33</b>	<0,007	<b>2,00</b>	<b>1,26</b>	<b>1,36</b>	<b>1,81</b>	<b>1,43</b>	<b>1,45</b>	<b>0,65</b>	<b>2,88</b>	0,1
Cu	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,14</b>	<0,002	<0,002	<0,002	0,009
Zn	0,02	<0,003	0,03	<0,003	0,02	<0,003	0,03	<0,003	0,10	<0,003	0,18
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Cd	<b>0,002</b>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,001
Pb	<b>0,05</b>	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002

Legenda: Concentração de elementos expressos em mg L<sup>-1</sup>. Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas doces, Classe I.

**Tabela 5.2** - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Cavalhada (CAV).

Parâmetro	CAV 1 C	CAV 1 S	CAV 2 C	CAV 2 S	CAV 3 C	CAV 3 S	CAV 4 C	CAV 4 S	CAV 5 C	CAV 5 S	Conama
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>6,9</b>	<b>4,0</b>	<b>7,4</b>	<b>7,0</b>	<b>7,1</b>	3,0	<b>7,0</b>	<b>11,0</b>	<b>7,7</b>	<b>36,0</b>	3
<b>DQO</b>	20,8	8,0	22,4	12,0	21,6	8,0	21,2	20,0	24,0	81,0	–
<b>Fe</b>	<b>0,58</b>	<0,002	<b>0,45</b>	<b>0,34</b>	<b>0,65</b>	<b>1,00</b>	<b>1,41</b>	<b>0,86</b>	<b>1,51</b>	<b>1,23</b>	0,3
<b>Mn</b>	<b>1,34</b>	<0,001	0,04	0,02	0,08	0,08	<b>0,21</b>	<b>0,22</b>	<b>0,19</b>	<b>0,16</b>	0,1
<b>Al</b>	<b>0,35</b>	0,02	<b>0,25</b>	0,05	<b>0,15</b>	0,08	<b>0,35</b>	0,05	<b>0,22</b>	0,08	0,1
<b>Cu</b>	<b>0,27</b>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,01</b>	<0,002	<b>0,02</b>	<0,002	0,009
<b>Zn</b>	0,07	<0,003	0,02	<0,003	0,07	0,02	0,08	<0,003	0,09	0,03	0,18
<b>Cr</b>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
<b>Cd</b>	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,004</b>	<0,002	<b>0,003</b>	<0,002	0,001
<b>Pb</b>	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
<b>Hg</b>	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<b>0,53</b>	<0,00002	<b>2,14</b>	<0,00002	<b>3,46</b>	0,0002

Legenda: Concentração de elementos expressos em mg L<sup>-1</sup>. Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas doces, Classe I.



**Tabela 5.3** - Composição físico-química de amostras de água do Arroio Passo das Pedras (PED).

Parâmetro	PED 1 C	PED 1 S	PED 2 C	PED 2 S	PED 3 C	PED 3 S	PED 4 C	PED 4 S	PED 5 C	PED 5 S	Conama
DBO <sub>5</sub>	9,0	4,0	9,1	6,0	54,1	45,0	52,3	42,0	8,5	30,0	3
DQO	27,7	8,0	28,6	12,0	184,0	96,0	176,0	85,0	26,9	72,0	–
Fe	0,30	0,30	1,51	0,68	2,79	1,42	3,57	1,48	1,98	2,14	0,3
Mn	<0,001	<0,001	0,10	0,05	0,45	0,38	0,50	0,38	0,45	0,31	0,1
Al	0,40	0,61	0,26	0,44	0,33	0,11	0,26	0,23	0,28	0,51	0,1
Cu	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,01	<0,002	0,01	<0,002	<0,002	<0,002	0,009
Zn	0,07	<0,003	0,02	0,01	0,13	<0,003	0,13	<0,003	0,03	0,04	0,18
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,26	<0,002	0,05
Cd	0,003	<0,002	0,005	<0,002	0,004	<0,002	0,005	<0,002	0,050	<0,002	0,001
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002

Legenda: Concentração de elementos expressos em mg L<sup>-1</sup>. Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas doces, Classe I.

**Tabela 5.4** - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Lami (LAM).

Parâmetro	LAM 1 C	LAM 1 S	LAM 2 C	LAM 2 S	LAM 3 C	LAM 3 S	LAM 4 C	LAM 4 S	LAM 5 C	LAM 5 S	Conama
<b>MO</b>	14,0	1,1	12,8	0,43	13,9	0,21	13,1	0,25	14,8	5,0	–
<b>Zn</b>	2,20	6,08	3,84	0,72	4,66	<0,003	2,16	4,19	6,18	34,2	123
<b>Cu</b>	0,43	<0,002	0,38	<0,002	0,50	<0,002	0,12	<0,002	0,54	1,64	35,7
<b>Cr</b>	1,0	<0,002	0,17	<0,002	0,12	<0,002	0,10	<0,002	0,36	<0,002	37,3
<b>Cd</b>	0,03	<0,002	0,06	<0,002	0,08	<0,002	0,07	<0,002	0,11	<0,002	0,6
<b>Pb</b>	0,07	<0,003	2,11	<0,003	1,83	<0,003	0,09	<0,003	1,63	<0,003	35
<b>Hg</b>	<0,0002	0,003	0,05	0,003	0,06	0,019	<0,0002	0,006	<0,0002	0,024	0,17

Legenda: Concentração de elementos expressos em mg kg<sup>-1</sup>. Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 344/2004 para águas doces, Nível 1.

**Tabela 5.5** - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Cavalhada (CAV).

Parâmetro	CAV 1 C	CAV 1 S	CAV 2 C	CAV 2 S	CAV 3 C	CAV 3 S	CAV 4 C	CAV 4 S	CAV 5 C	CAV 5 S	Conama
<b>MO</b>	13,8	0,43	14,2	0,46	13,1	0,30	13,0	0,41	12,0	1,8	–
<b>Zn</b>	3,10	43,5	7,77	3,44	5,51	22,9	12,4	13,8	31,0	17,2	123
<b>Cu</b>	0,33	<0,002	1,11	<0,002	0,76	<0,002	3,0	<0,002	2,39	<0,002	35,7
<b>Cr</b>	0,11	<0,002	0,40	<0,002	0,27	<0,002	0,53	<0,002	0,26	<0,002	37,3
<b>Cd</b>	0,04	<0,002	0,03	<0,002	0,03	<0,002	0,05	<0,002	0,17	<0,002	0,6
<b>Pb</b>	0,08	<0,003	0,07	<0,003	4,18	<0,003	1,24	<0,003	0,21	<0,003	35
<b>Hg</b>	0,05	<0,0002	0,13	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<b>0,21</b>	<0,0002	0,07	<0,0002	0,17

Legenda: Concentração de elementos expressos em mg kg<sup>-1</sup>. Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 344/2004 para águas doces, Nível 1.

**Tabela 5.6** - Concentração de metais e matéria orgânica em sedimentos de fundo da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras (PED).

Parâmetro	PED 1 C	PED 1 S	PED 2 C	PED 2 S	PED 3 C	PED 3 S	PED 4 C	PED 4 S	PED 5 C	PED 5 S	Conama
<b>MO</b>	12,2	4,7	12,9	1,8	13,7	1,9	12,6	0,72	14,3	6,8	–
<b>Zn</b>	2,51	15,7	6,74	<0,003	11,0	20,9	15,7	0,93	20,4	100,3	123
<b>Cu</b>	0,65	12,9	0,56	<0,002	2,25	<0,002	1,37	<0,002	7,93	19,9	35,7
<b>Cr</b>	1,94	23,0	1,12	<0,002	1,31	<0,002	1,40	<0,002	5,29	4,36	37,3
<b>Cd</b>	0,14	<0,002	0,15	<0,002	0,24	<0,002	0,11	<0,002	0,30	<0,002	0,6
<b>Pb</b>	5,32	13,6	3,65	<0,003	0,31	<0,003	0,34	<0,003	9,23	15,5	35
<b>Hg</b>	0,08	0,077	0,10	<0,0002	0,07	0,011	0,04	0,012	0,09	<0,0002	0,17

Legenda: Concentração de elementos expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ . Período seco (S); período chuvoso (C). Em negrito, valores acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 344/2004 para águas doces, Nível 1.

Dentre os parâmetros analisados, DBO<sub>5</sub>, ferro, alumínio, manganês e cádmio foram responsáveis pelo enquadramento dos mananciais em usos mais restritivos, conforme limites estabelecidos pela Resolução Conama nº 357/2005. A origem do mercúrio, detectado em amostras coletadas no curso médio do Arroio Cavalhada, tanto em amostras de água quanto de sedimento de fundo, deve ser investigada, considerando o alto potencial toxicológico desse metal.

*Análises de Isótopos Estáveis de Chumbo e Zinco no Material em Suspensão*

Foram realizadas análises dos isótopos de chumbo (Tabela 5.7) e zinco (Tabela 5.8) em sedimentos em suspensão. As razões isotópicas foram comparadas com assinaturas isotópicas relatadas em outros trabalhos, com a finalidade de identificar variações sugestivas de contribuições antropogênicas e naturais.

**Tabela 5.7** - Isótopos de chumbo em sedimentos em suspensão das sub-bacias dos Arroios Cavalhada, Lami e Passo das Pedras.

Amostra	$\delta^{206/207}\text{Pb}$	1 $\sigma$	$\delta^{206/204}\text{Pb}$	1 $\sigma$	$\delta^{208/206}\text{Pb}$	1 $\sigma$
CAV1	1,1968	0,088	18,7264	0,358	2,0585	0,038
CAV2	1,1942	0,022	18,6786	0,261	2,0637	0,037
CAV3	1,1934	0,012	18,6481	0,079	2,0670	0,022
CAV4	1,1702	0,021	18,3010	0,268	2,0905	0,025
CAV5	1,1637	0,024	18,2078	0,416	2,0935	0,020
LAM1	1,2033	0,012	18,8653	0,195	2,0635	0,026
LAM2	1,2444	0,022	19,5413	0,188	1,9888	0,012
LAM3	1,2258	0,009	19,2117	0,169	2,0239	0,020
LAM4	1,2189	0,023	19,0941	0,362	2,0325	0,039
LAM5	1,2203	0,014	19,1137	0,070	2,0330	0,024
PED1	1,1788	0,012	18,4124	0,209	2,0789	0,029
PED2	1,2427	0,014	19,5398	0,084	2,0181	0,025
PED3	1,1694	0,048	18,2573	0,250	2,0872	0,036
PED4	1,1714	0,017	18,2876	0,199	2,0853	0,027
PED5	1,1755	0,012	18,3693	0,052	2,0792	0,022

Os intervalos de variação da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  nas sub-bacias estudadas são:  $\delta^{206/207}\text{Pb}$  CAV 1,1637 - 1,1968 ‰;  $\delta^{206/207}\text{Pb}$  LAM 1,2033 - 1,2444 ‰ e  $\delta^{206/207}\text{Pb}$  PED 1,1694 - 1,2427 ‰.

Os intervalos de variação da razão  $^{206/204}\text{Pb}$  são:  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  CAV 18,2078 - 18,7264 ‰;  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  LAM 18,8653 - 19,5413 ‰ e  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  PED 18,2573 - 19,5398 ‰.

Os intervalos de variação da razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  são:  $\delta^{208/206}\text{Pb}$  CAV 2,0585 - 2,0935 ‰;  $\delta^{208/206}\text{Pb}$  LAM 1,9888 - 2,0635 ‰ e  $\delta^{208/206}\text{Pb}$  PED 2,0181 - 2,0872 ‰.

**Tabela 5.8** - Isótopos de zinco em sedimentos de suspensão das sub-bacias dos Arroios Cavalhada, Lami e Passo das Pedras

Amostra	$\delta^{66/64}\text{Zn}$	2 $\sigma$	$\delta^{67/64}\text{Zn}$	2 $\sigma$	$\delta^{68/64}\text{Zn}$	2 $\sigma$
CAV1*	-	-	-	-	-	-
CAV2	0,2123	0,0468	0,4367	0,0441	0,5020	0,0478
CAV3	0,1573	0,0363	0,2176	0,0576	0,2545	0,0738
CAV4	0,1483	0,0734	0,1151	0,1078	0,1705	0,1453
CAV5	0,0496	0,0662	0,0138	0,0938	0,0116	0,1220
LAM1	0,0792	0,0404	0,1814	0,0225	0,1664	0,0330
LAM2	0,1104	0,0297	0,2213	0,0599	0,2222	0,0730
LAM3	0,1031	0,0214	0,1309	0,0727	0,1368	0,0825
LAM4	0,1115	0,0004	0,1739	0,0395	0,2086	0,0392
LAM5*	-	-	-	-	-	-
PED1	0,0932	0,0097	0,2077	0,0140	0,2473	0,0150
PED2	0,0945	0,0261	0,1426	0,0313	0,2399	0,0306
PED3	0,4663	0,0771	0,6195	0,0848	0,8622	0,1098
PED4	0,1317	0,1339	0,0825	0,1547	0,1382	0,1993
PED5	0,0585	0,0379	0,0735	0,0381	0,1264	0,0509

\* amostras com interferência de massa

Os intervalos de variação da razão  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  nas bacias estudadas são:  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  CAV 0,0496 - 0,2123 ‰;  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  LAM 0,0792 - 0,1115 ‰ e  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  PED 0,0585 - 0,4663 ‰.

Os intervalos de variação da razão  $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  são:  $\delta^{67/64}\text{Zn}$  CAV 0,0138 - 0,4367 ‰;  $\delta^{67/64}\text{Zn}$  LAM 0,1309 - 0,2213 ‰ e  $\delta^{67/64}\text{Zn}$  PED 0,0735 - 0,6195 ‰.

Os intervalos de variação da razão  $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  são:  $\delta^{68/64}\text{Zn}$  CAV 0,0116 - 0,5020 ‰;  $\delta^{68/64}\text{Zn}$  LAM 0,1368 - 0,2222 ‰ e  $\delta^{68/64}\text{Zn}$  PED 0,1264 - 0,8622 ‰.

Adicionalmente, foram realizadas determinações isotópicas de chumbo em amostras coletadas em cinco pontos ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Guaíba, de modo a estabelecer valores de referência regional para as sub-bacias estudadas (Tabela 5.9).

**Tabela 5.9** - Isótopos de chumbo em sedimentos de suspensão no Lago Guaíba - GUA (CN – célula Norte; CC – célula central; CS – célula Sul), Rio Gravataí (GRA) e Rio Jacuí (JAC)

Amostra	$\delta^{206/207}\text{Pb}$	$1\sigma$	$\delta^{206/204}\text{Pb}$	$1\sigma$	$\delta^{208/206}\text{Pb}$	$1\sigma$
JAC	1,1927	0,0184	18,5765	0,0186	2,0683	0,0021
GRA	1,1857	0,0153	18,4626	0,0148	2,0681	0,0016
CN	1,1889	0,0270	18,5199	0,0261	2,0753	0,0052
CC	1,1986	0,0160	18,6985	0,0163	2,0583	0,0019
CS	1,1979	0,0269	18,6883	0,0285	2,0619	0,0032

As razões isotópicas de chumbo nas desembocaduras dos rios e nos três setores do lago variam entre  $\delta^{206/207}\text{Pb}$  1,1857 e 1,1986,  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  17,8513 e  $\delta^{208/206}\text{Pb}$  18,6985 e 2,0583 a 2,1070.

## **6. Artigo I**

# **Hidrogeoquímica de Cursos de Água: Influência da Ocupação Humana sobre Parâmetros Físico-Químicos no Município de Porto Alegre, RS**

Hydrogeochemistry of water courses: The influence of human occupation over physic-chemical parameters in the city of Porto Alegre, Southern Brazil

Artigo submetido à **Pesquisas em Geociências/UFRGS**



**From: 00008717@ufrgs.br**

**Sent: Wednesday, January 11, 2012 11:33 AM**

**To: rafaelm@fepam.rs.gov.br ; ari.roisenberg@ufrgs.br**

**Subject: Submissao manuscrito revista Pesquisas em Geociencias**

**Prezados autores:**

**Em nome da Comissão Editorial da Revista Pesquisas em Geociências, vimos cumprimentá-los e informá-los que seu manuscrito foi revisado por dois consultores ad hoc.**

**A partir dos pareceres dos consultores e do arquivo, em anexo, com as sugestões no corpo do manuscrito, solicito que incluam as modificações sugeridas e reenviem em meios digital (CD) e analógico (impresso), a nova versão do trabalho para o seguinte endereço:**

**À**

**Revista Pesquisas em Geociências**

**A/C Tânia Marques Strohaecker**

**Caixa Postal 15.001**

**Av. Bento Gonçalves, 9500 - Prédio 43113 (Instituto de Geociências, UFRGS)**

**Bairro Agronomia**

**CEP.: 91.501-970**

**Porto Alegre - RS.**

**MANUSCRITO 476 da Revista Pesquisas em Geociências**

**Título: Análise Ambiental da Paisagem e Hidrogeoquímica Superficial de Cursos d'água: influência da ocupação humana sobre parâmetros físico-químicos no Município de Porto Alegre, RS.**

# **Hidroggeoquímica de Cursos de Água: Influência da Ocupação Humana sobre Parâmetros Físico-Químicos no Município de Porto Alegre, RS**

## **Hydrogeochemistry of water courses: The influence of human occupation over physic-chemical parameters in the city of Porto Alegre, Southern Brazil**

**Rafael MIDUGNO\* & Ari ROISENBERG**

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, bl. 43.126, sl. 105, bairro Agronomia, CEP 91.501-970, Porto Alegre - RS, Brasil. Emails: rafaelm@fepam.rs.gov.br; ari.roisenberg@ufrgs.br

### **RESUMO**

Neste trabalho são apresentados resultados de avaliação de impacto ambiental em três sub-bacias hidrográficas, situadas em diferentes contextos urbano-paisagísticos, na cidade de Porto Alegre/RS. A influência de atividades humanas sobre a composição química de águas e sedimentos, coletados sazonalmente, foi determinada a partir da análise de parâmetros físico-químicos, de modo a estabelecer distinção entre efluentes gerados em cada cenário. Os resultados revelam que a sazonalidade e os contextos urbano-paisagísticos influenciam sensivelmente a composição química dos cursos d'água. No período chuvoso, compreendido entre Abril e Outubro, o volume de precipitação atmosférica provoca diluição da concentração de poluentes. Pode-se constatar também que o grau de poluição segue a seqüência lógica, onde periurbana é a zona em que a produção de efluentes é menor e a zona urbana mista é aquela onde o adensamento populacional e a presença de indústrias e outras atividades potencialmente poluidoras costumam se estabelecer, enquanto a zona urbana rarefeita apresenta características intermediárias. Os resultados demonstram que o ambiente fluvial está exposto a processos contínuos de degradação ambiental, onde efluentes de origem antrópica reduzem a qualidade das águas e contribuem para o aumento dos gastos com tratamento visando o abastecimento público.

### **ABSTRACT**

In this paper, results of an environmental impact evaluation are presented. The study was conducted in the city of Porto Alegre/RS on three hydrographic sub-basins located in different urban-landscape contexts. The influence

of human activities on chemical composition of water and sediment, sampled seasonally, was determined through the analysis of physicochemical parameters in order to establish the distinction between effluents generated in each scenario. The results showed that seasonality and the urban-landscape contexts have significant influence on the chemical composition of water courses. During the rainy season, between April and October, the volume of rainfall causes dilution of the pollutants. It can also be seen that the degree of pollution follows the logical sequence, which is the suburban area where the production of wastewater is smaller and the mixed urban area is one where the population density and the presence of industries and other potentially polluting activities tend to establish while the sparse urban area presents intermediate characteristics. The results show that the riverine environment is exposed to continuous processes of environmental degradation, where effluents from anthropogenic sources reduce water quality and contribute to increase the spending on treatment for public water supply.

**Palavras-chave:** hidrogeoquímica, ambiente urbano, avaliação da qualidade da água, efluente, esgoto, poluição antropogênica

**Keywords:** hydrogeochemistry, urban environment, water quality evaluation, wastewater, sewage, anthropogenic pollution

## 1. INTRODUÇÃO

Cidades representam sistemas abertos (Bertalanffy, 1973), compostos por entradas e saídas de massa e energia sob forma de fluxos concentrados. Em áreas urbanas, as obras de saneamento básico fornecem a infra-estrutura essencial à ocupação ordenada do território. Ao mesmo tempo, estas intervenções reduzem a área de infiltração superficial, causando mudanças no regime de escoamento superficial. Como decorrência, o lançamento de efluentes é concentrado em pontos específicos da rede de drenagem. Quando o volume de resíduos orgânicos (esgoto doméstico) e inorgânicos (efluentes industriais) supera a capacidade de autodepuração do meio aquático, o ecossistema local entra em desequilíbrio, o que traz reflexos negativos para as condições sanitárias e, conseqüentemente, para a saúde da população. Desta forma, pode-se afirmar que a ocupação intensiva do território, especialmente em locais com rede de saneamento básico precária, é um dos fatores que mais contribui

para a degradação ambiental juntamente com atividades industriais e agrícolas de elevado grau poluidor.

Políticas e programas visando a gestão territorial vêm elegendo as bacias hidrográficas como unidades básicas fundamentais. Esta escolha leva em consideração a capacidade que as bacias hidrográficas e seus elementos formadores (rios, afluentes e subafluentes) possuem de refletir propriedades das áreas drenadas. A bacia hidrográfica, sendo um recorte de uma porção da superfície cartograficamente delimitável, se assemelha a outras unidades de gestão do território, notadamente os geossistemas de Bertrand (1971), Sochava (1977) e Christofolletti (1999) e as unidades ambientais ecodinâmicas de Tricart (1977) e Ross (1990), focados nos processos morfogenéticos e pedogenéticos. No entanto, o conceito de bacia hidrográfica é mais objetivo e se ajusta melhor ao tipo e escala dos elementos urbanos. Já os geossistemas e a ecodinâmica baseiam-se fundamentalmente em processos naturais.

A região de Porto Alegre é marcada pela junção de sete ecorregiões (Menegat *et al.*, 1998). Soma-se a este contexto de ecodiversidade, o arranjo heterogêneo entre unidades de paisagem natural e polígonos de ação antrópica (Crepani *et al.* 1996). Para o presente estudo, foram analisadas três sub-bacias hidrográficas, representativas do conjunto de macrozonas definidas pelo Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano Ambiental - PDDUA de Porto Alegre (1999).

Do ponto de vista sanitário, os arroios são vias através das quais a maior parte dos dejetos do município atinge, direta ou indiretamente, o Lago Guaíba, a principal fonte de captação de água para abastecimento público da cidade.

O presente trabalho tem como objetivo principal determinar a influência do contexto urbano-ambiental sobre a evolução composicional das águas e sedimentos nas sub-bacias hidrográficas, verificando se cada contexto gera dejetos composicionalmente distintos entre si e, conseqüentemente, cargas poluentes heterogêneas. Em segundo plano, avaliar a variação sazonal de parâmetros físico-químicos e identificar trechos dos cursos d'água nos quais os limites de qualidade, estabelecidos pela legislação para estes parâmetros conforme os usos preponderantes, são ultrapassados. Finalmente, caracterizar as cargas poluentes que atingem o Lago Guaíba, como forma de verificar o quanto a degradação dos arroios afeta sua composição química.

## 2. ÁREAS DE ESTUDO

Situadas no Município de Porto Alegre, capital do Estado do Rio Grande do Sul, Região Sul do Brasil, as áreas de estudo representam sub-bacias hidrográficas com características urbano-ambientais distintas. A localização do município em relação aos limites estadual e federal é apresentada a seguir (Fig. 1).

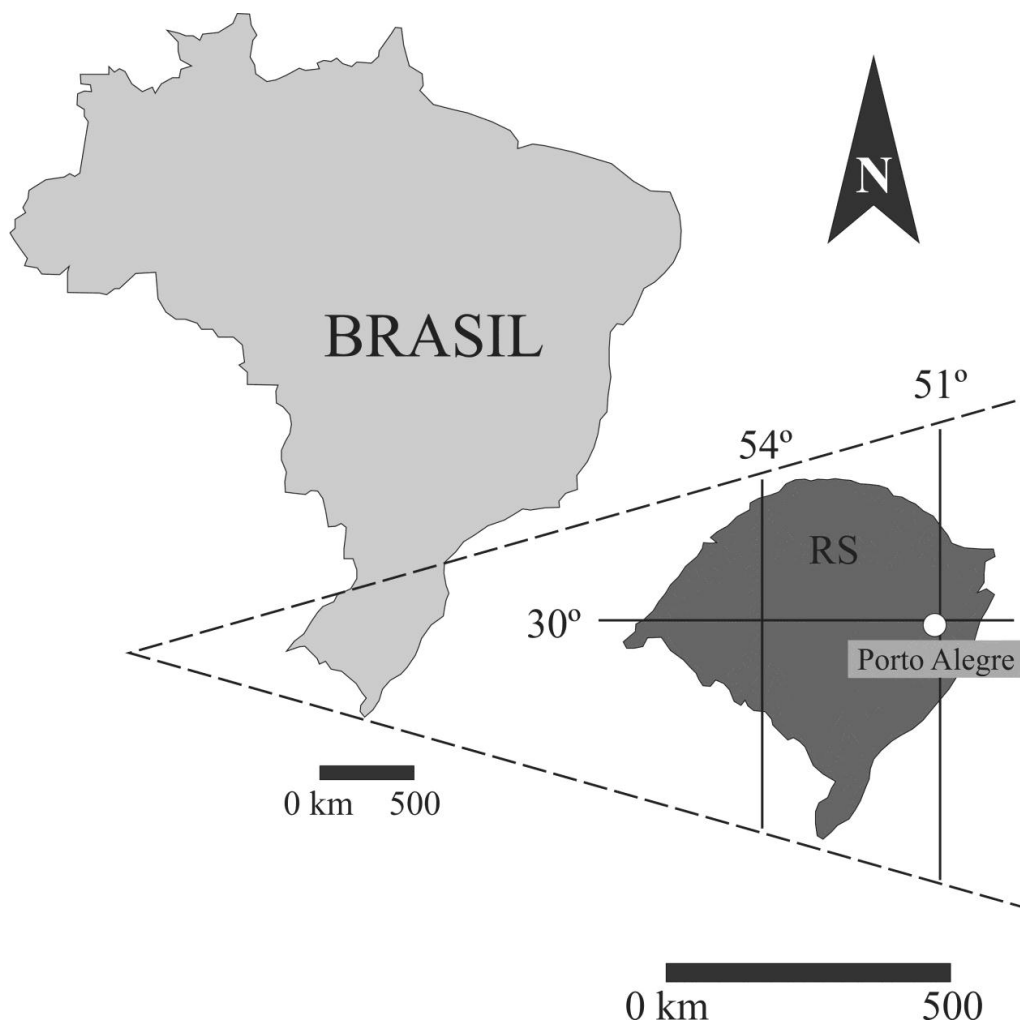


Figura 1. Mapa de localização.

Na região, o clima é subtropical úmido (Cfa-Köppen) com temperatura média do ar de 19,4 °C, valor máximo médio de 29,9 °C, mínimo médio de 15,2 °C e amplitude térmica máxima de 36,7 °C. A região de Porto Alegre caracteriza-se por chuvas distribuídas regularmente ao longo do ano. No entanto, o extrato do balanço hídrico comprova que a intensidade de chuvas é maior no período compreendido entre os meses de Maio e Outubro (Sentelhas *et al.* 1999). A precipitação pluviométrica

anual média é de 1.324 mm, a umidade relativa do ar média é de 75,9 %, a insolação anual média é de 2.310 h e o vento é Sudeste de baixa velocidade (1,35 e 2,8 m/s), conforme Menegat *et al.*, (1998), Guerra *et al.* (1998), Lange & Guerra (2002) e Freitas (1998).

A geologia regional é representada pelo Batólito Pelotas, um complexo granítico situado na porção leste do Escudo Sul-Rio-Grandense, com extensão em torno de 2.500 km<sup>2</sup>, caráter multi-intrusivo e polifásico, relacionado com o Ciclo Orogenético Brasileiro (Fragoso-Cesar, 1986). Localmente, verificamos a presença de dois domínios (Fig. 2), (i) o Embasamento Cristalino pré-Cambriano, representado pela associação de rochas graníticas e gnáissicas, e (ii) a Cobertura Sedimentar Cenozóica, representada, predominantemente, por depósitos aluviais, fluvio-lacustrinos e lagunares (Fig. 2). Como resultado, verificamos a constituição de três assembléias distintas de materiais (Menegat *et al.*, 1998): (i) ao Norte, terrenos recobertos por sedimentos fluviais do Rio Gravataí e ilhas do Delta do Jacuí; (ii) ao centro, altos topográficos representados por cristas e colinas graníticas e; (iii) ao Sul, morros graníticos isolados circundados por sedimentos lacustres. A distribuição desses materiais nas áreas de estudo pode ser verificada na Figura 2 a seguir:

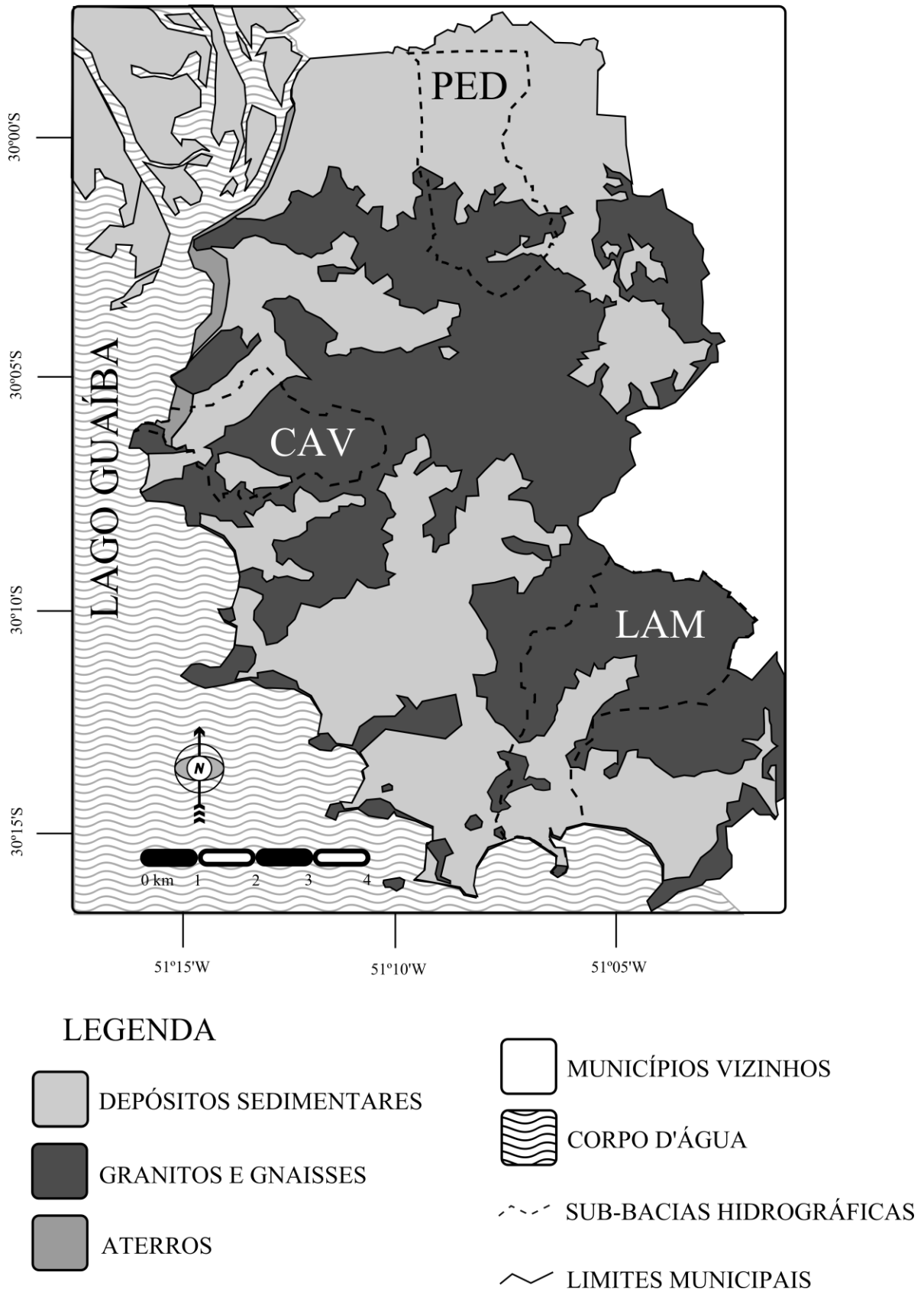


Figura 2. Mapa geológico.

A cobertura de solos do município é formada por solos podzólicos vermelho-amarelos e litólicos, resultantes da pedogênese das rochas granitóides, e solos hidromórficos (planossolos, glei e aluvionares), desenvolvidos sobre sedimentos de origem lagunar e flúvio-lacustre (IBGE, 1986). Ocorrem ainda depósitos tecnogênicos (aterros) formados ao longo de faixas marginais ao Lago Guaíba, situadas na zona central e norte do município, onde a urbanização é intensa.

A rede hidrográfica do município é constituída por vinte e sete sub-bacias, inseridas na Bacia Hidrográfica do Guaíba, na Região Hidrográfica do Guaíba (Guerra *et al.*, 1998). Os canais principais de escoamento em cada bacia compartilham a mesma área de nascente, situada na porção Leste do município. A distribuição espacial dessas vertentes resulta em padrão radial de escoamento das águas, com drenagem apresentando padrão dendrítico a subdendrítico no trecho superior e em parte do médio, em resposta ao condicionamento geoestrutural imposto por falhas e fraturas desenvolvidas sobre o embasamento granítico (Menegat *et al.*, 1998). Nas zonas de topografia suave, a drenagem desenvolve padrão subparalelo a paralelo (*e.g.* canal único de escoamento).

## **2.1 Classificação e índices relacionados ao espaço urbano e à ocupação humana**

A densidade populacional é um dos principais fatores utilizados para classificar sub-bacias hidrográficas em diferentes classes. Nesse contexto, as sub-bacias selecionadas para o presente estudo enquadram-se nas seguintes faixas de valor, de acordo com dados do IBGE (2010) e com o PDDUA (Porto Alegre, 1999):

- até 500 hab/Km<sup>2</sup> (Arroio Lami);
- de 1.001 a 5.000 hab/Km<sup>2</sup> (Arroio Cavallhada); e
- acima de 5.000 hab/Km<sup>2</sup> (Arroio Passo das Pedras).

É possível supor que o volume de resíduos sólidos e líquidos gerados em cada um desses contextos tende a refletir o seu número de habitantes. Nos locais onde não há rede de coleta e pré-tratamento de dejetos, são registrados níveis elevados de degradação dos recursos hídricos.

Dentre as sub-bacias estudadas, a Arroio Lami (99 hab/km<sup>2</sup>) é a que apresenta o menor grau de urbanização, apresentando ampla predominância de cobertura vegetal e baixa densidade populacional, como pode ser verificado na Figura 3. Essa constatação é reforçada pela presença insignificante de áreas impermeabilizadas.



Dentre as sub-bacias que apresentam grau de urbanização elevado, a Arroio Cavalhada possui 4.476 hab/km<sup>2</sup>, valor muito semelhante ao apresentado pela Arroio Passo das Pedras (5.081 hab/km<sup>2</sup>). Esta condição é reflexo do padrão de ocupação rarefeita verificado nas porções mais elevadas daquela sub-bacia.

Segundo o zoneamento urbano municipal - PDDUA (Porto Alegre, 1999), a bacia do Arroio Passo das Pedras está inserida no principal eixo de expansão da cidade, que se estende a Leste do Centro Histórico. Já a bacia do Arroio Cavalhada tem suas cabeceiras situadas em macrozona onde se desenvolvem, concomitantemente, atividades típicas dos meios rurais e urbanos, gradando à jusante para zonas de expansão secundária da cidade, que não seguem o padrão de desenvolvimento urbano da área central. A sub-bacia do Arroio Lami, por sua vez, caracteriza-se pelo amplo domínio do ambiente rural. No entanto, dada a proximidade com aglomerados urbanos, não se encontra isolada de influência da circulação humana.

Do ponto de vista industrial, verificam-se algumas diferenças entre as sub-bacias estudadas. Na sub-bacia do Arroio Cavalhada, estão instaladas indústrias dos setores alimentícios (três unidades) e químicos (uma unidade) e, também, do setor metalúrgico (uma unidade). Na sub-bacia do Arroio Passo das Pedras, verificam-se as presenças de indústrias dos setores químicos (uma unidade) e metalúrgicos (quatro unidades) e, secundariamente, do setor de alimentos (uma unidade). Não há registro de indústrias importantes na área abrangida pela sub-bacia do Arroio Lami, embora nesta área ocorra concentração de pequenos produtores rurais.

## **2.2 Materiais e Métodos**

Trabalhos preliminares foram desenvolvidos com a finalidade de obter informações que auxiliassem na caracterização das sub-bacias hidrográficas que formam a rede hidrográfica municipal, permitindo-nos identificar sub-bacias representantes de cada contexto urbano-ambiental. Os dados obtidos nesta etapa forneceram informações sobre a densidade populacional, uso e ocupação do solo (PPDUA), características físicas dos cursos d'água, bem como da geologia, pedologia e cobertura vegetal.

Do ponto de vista climatológico e hidrológico, a análise de dados de balanço hídrico permitiu a definição dos períodos mais favoráveis para a realização das campanhas de amostragem. A primeira campanha ocorreu em Setembro de 2006, mês com precipitação média de 140 mm e que marca o fim do período de superávit hídrico, e a segunda em Abril de 2008, mês com precipitação média de 86 mm e correspondente ao término do período de déficit hídrico (Porto Alegre, 2012).

A densidade de pontos da rede de amostragem foi estabelecida com base na variação produzida pelas variáveis naturais e antrópicas. De acordo com os perfis longitudinais dos arroios, foram seleccionados um ponto no curso superior, dois pontos no curso médio e dois pontos no curso inferior (Fig. 3), totalizando sessenta amostras de águas e sedimentos nos pontos de maior fluxo hídrico.

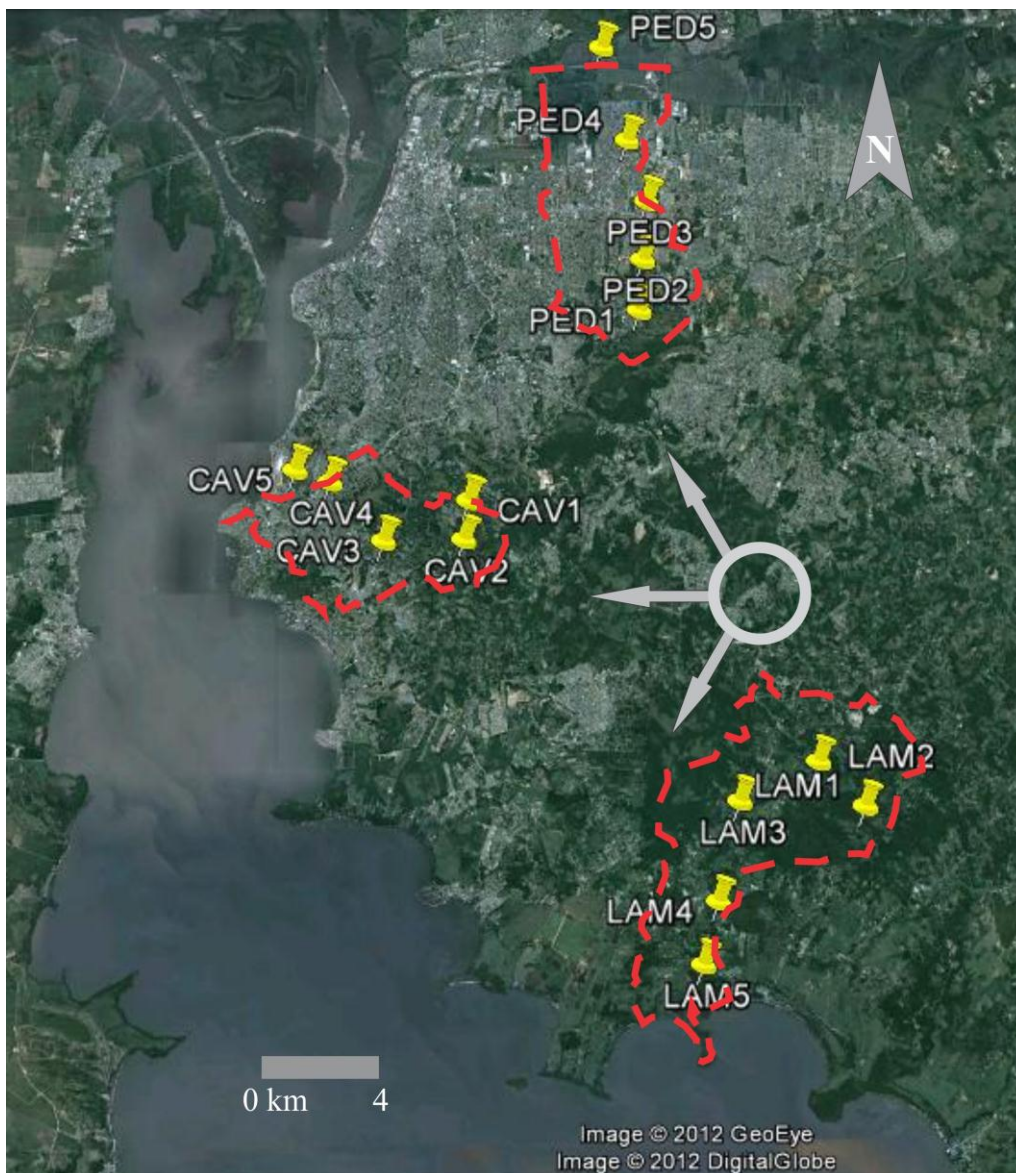


Figura 3. Mapa de pontos de coleta.

A armazenagem da água utilizou frascos de polietileno de 250 e 500 mL e frascos de vidro âmbar de 500 mL, que foram refrigerados em caixas isotérmicas (CETESB, 1987), até o encaminhamento diário para o laboratório. Os frascos para análise de metais foram previamente acidificados. Cinco parâmetros (potencial hidrogeniônico-pH, temperatura-T, potencial de redução-Eh, condutividade elétrica-CE e oxigênio dissolvido-OD) foram determinados *in situ* com o auxílio de multiparâmetro Hach (sensION 156) e sonda multiparamétrica Horiba. Já os sedimentos de corrente foram coletados com amostrador tipo *mudsnapper* e acondicionados em sacos plásticos.

Com o intuito de avaliar o impacto antropogênico foram analisados sessenta elementos e compostos químicos com uso de cromatógrafo iônico e de espectrofotômetro de absorção atômica simples ou acoplado a forno de grafite e gerador de hidretos. As análises foram realizadas de acordo com metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999) e do United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1983). Além dessas análises foram determinados os parâmetros Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) e em água e conteúdo de matéria orgânica (MO) nos sedimentos.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1 Análises de águas superficiais**

As Tabelas 1A, 1B e 1C sumarizam os resultados de parâmetros físico-químicos e concentrações de metais dissolvidos nas águas. Dos 52 elementos analisados por espectrometria, somente 9 metais (Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Hg) apresentaram concentrações acima do limite de detecção (LD) do método analítico. Os parâmetros cloreto, fosfato, nitrato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio e sódio registraram valores inferiores aos limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA e, por esta razão, eles não constam nas tabelas a seguir.

Parâmetro	LAM 1 - C	LAM 1 - S	LAM 2 - C	LAM 2 - S	LAM 3 - C	LAM 3 - S	LAM 4 - C	LAM 4 - S	LAM 5 - C	LAM 5 - S	CONAMA
pH	6,3	5,9	6,2	6,3	6,8	6,9	6,6	6,8	6,4	6,8	–
T	22	19	28	17	24	16	19	17	21	19	–
CE	110	84	95	53	129	80	132	96	176	84	–
OD	5,5	11,8	6,3	9,1	7,3	9,6	7,3	10	6	7,1	–
DBO <sub>5</sub>	<b>9,4</b>	<b>7,0</b>	<b>7,1</b>	<b>7,0</b>	<b>7,5</b>	<b>8,0</b>	<b>7,4</b>	<b>8,0</b>	<b>9,9</b>	<b>6,0</b>	5
DQO	30,0	16,0	22,8	12,0	24,2	16,0	23,7	12,0	31,8	16,0	–
Fe	<b>0,42</b>	<b>2,32</b>	<b>1,32</b>	<b>0,92</b>	<b>2,29</b>	<b>1,67</b>	<b>1,67</b>	<b>0,93</b>	<b>1,53</b>	<b>1,88</b>	0,3
Mn	<0,001	<0,001	0,06	<0,001	<b>0,11</b>	0,01	0,06	0,03	0,09	<0,001	0,1
Al	<b>0,33</b>	<0,007	<b>2,00</b>	<b>1,26</b>	<b>1,36</b>	<b>1,81</b>	<b>1,43</b>	<b>1,45</b>	<b>0,65</b>	<b>2,88</b>	0,1
Cu	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,14</b>	<0,002	<0,002	<0,002	0,009
Zn	0,02	<0,003	0,03	<0,003	0,02	<0,003	0,03	<0,003	0,10	<0,003	0,18
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Cd	<b>0,002</b>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,001
Pb	<b>0,05</b>	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002

Tabela 1A. Parâmetros físico-químicos e concentrações de metais (mg L<sup>-1</sup>) na água da sub-bacia do Arroio Lami.

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA n° 357/ 2005 para águas doce Classe 2. S = período seco; C = período chuvoso.

Parâmetro	CAV 1 - C	CAV 1 - S	CAV 2 - C	CAV 2 - S	CAV 3 - C	CAV 3 - S	CAV - 4 C	CAV 4 - S	CAV 5 - C	CAV 5 - S	CONAMA
pH	5,3	7,3	5,9	7,1	5,7	7	7,2	6,7	7,2	6,4	–
T	16	20	19	18	21	16	32	16	24	17	–
CE	59	41	191	182	256	258	642	404	664	507	–
OD	7,9	3,2	7	4,6	6,3	8,2	2	7,8	1,8	7,7	–
DBO <sub>5</sub>	<b>6,9</b>	4,0	<b>7,4</b>	<b>7,0</b>	<b>7,1</b>	3,0	<b>7,0</b>	<b>11,0</b>	<b>7,7</b>	<b>36,0</b>	5
DQO	20,8	8,0	22,4	12,0	21,6	8,0	21,2	20,0	24,0	81,0	–
Fe	<b>0,58</b>	<0,002	<b>0,45</b>	<b>0,34</b>	<b>0,65</b>	<b>1,00</b>	<b>1,41</b>	<b>0,86</b>	<b>1,51</b>	<b>1,23</b>	0,3
Mn	<b>1,34</b>	<0,001	0,04	0,02	0,08	0,08	<b>0,21</b>	<b>0,22</b>	<b>0,19</b>	<b>0,16</b>	0,1
Al	<b>0,35</b>	0,02	<b>0,25</b>	0,05	<b>0,15</b>	0,08	<b>0,35</b>	0,05	<b>0,22</b>	0,08	0,1
Cu	<b>0,27</b>	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,01</b>	<0,002	<b>0,02</b>	<0,002	0,009
Zn	0,07	<0,003	0,02	<0,003	0,07	0,02	0,08	<0,003	0,09	0,03	0,18
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Cd	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,002</b>	<0,002	<b>0,004</b>	<0,002	<b>0,003</b>	<0,002	0,001
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<b>0,53</b>	<0,00002	<b>2,14</b>	<0,00002	<b>3,46</b>	0,0002

Tabela 1B. Parâmetros físico-químicos e concentrações de metais (mg L<sup>-1</sup>) na água da sub-bacia do Arroio Cavalhada

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA n° 357/ 2005 para águas doce Classe 2. S = período seco; C = período chuvoso.

Parâmetro	PED 1 - C	PED 1 - S	PED 2 - C	PED 2 - S	PED 3 - C	PED 3 - S	PED 4 - C	PED 4 - S	PED 5 - C	PED 5 - S	CONAMA
pH	5,8	5,9	7,0	6,5	7,5	7,1	7,4	7,2	7,2	6,9	–
T	23	19	19	19	21	20	25	22	25	21	–
CE	35	23	311	267	923	579	160	587	779	447	–
OD	6,9	8,3	6,8	7,8	2,2	3,3	1,3	1,8	1,8	1,8	–
DBO <sub>5</sub>	<b>9,0</b>	4,0	<b>9,1</b>	<b>6,0</b>	<b>54,1</b>	<b>45,0</b>	<b>52,3</b>	<b>42,0</b>	<b>8,5</b>	<b>30,0</b>	5
DQO	27,7	8,0	28,6	12,0	184,0	96,0	176,0	85,0	26,9	72,0	–
Fe	0,30	0,30	<b>1,51</b>	<b>0,68</b>	<b>2,79</b>	<b>1,42</b>	<b>3,57</b>	<b>1,48</b>	<b>1,98</b>	<b>2,14</b>	0,3
Mn	<0,001	<0,001	0,10	0,05	<b>0,45</b>	<b>0,38</b>	<b>0,50</b>	<b>0,38</b>	<b>0,45</b>	<b>0,31</b>	0,1
Al	<b>0,40</b>	<b>0,61</b>	<b>0,26</b>	<b>0,44</b>	<b>0,33</b>	<b>0,11</b>	<b>0,26</b>	<b>0,23</b>	<b>0,28</b>	<b>0,51</b>	0,1
Cu	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,01</b>	<0,002	<b>0,01</b>	<0,002	<0,002	<0,002	0,009
Zn	0,07	<0,003	0,02	0,01	0,13	<0,003	0,13	<0,003	0,03	0,04	0,18
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,26</b>	<0,002	0,05
Cd	<b>0,003</b>	<0,002	<b>0,005</b>	<0,002	<b>0,004</b>	<0,002	<b>0,005</b>	<0,002	<b>0,050</b>	<0,002	0,001
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002

Tabela 1C. Parâmetros físico-químicos e concentrações de metais (mg L<sup>-1</sup>) na água da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras.

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA n° 357/ 2005 para águas doce Classe 2. S = período seco; C = período chuvoso.

Pode-se verificar que os valores de  $\text{DBO}_5$  encontram-se acima do limite estabelecido pelo CONAMA para águas doce Classe 2 em 27 das 30 amostras analisadas nas 3 sub-bacias e nas 2 campanhas de amostragem, apontando uma variação entre 3,0 e 54,1  $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$  (média 14,5;  $n = 30$ ). Ao mesmo tempo, os valores de DQO estão situados entre 8,0 e 184,0  $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$  (média 38,7;  $n = 30$ ). A razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  varia entre 0,29 e 0,67 e média 0,43.

Os valores do potencial hidrogeniônico-pH situaram-se entre 5,3 e 7,5 (média 6,7;  $n = 30$ ), estando dentro da faixa de variação das águas naturais. A temperatura, por sua vez, variou de 16 a 32  $^{\circ}\text{C}$  (média 20,5;  $n = 30$ ), situando-se dentro do intervalo de temperatura registradas na zona climática. A condutividade elétrica variou de 23 a 923  $\text{mS/cm}$  (média 278;  $n = 30$ ). A concentração de oxigênio dissolvido variou de 2 a 11,8  $\text{mg/L O}_2$  (média 5,95;  $n = 30$ ).

O teor de ferro nas águas dos arroios estudados varia entre 0,30 e 3,57  $\text{mg L}^{-1}$  (média 1,3;  $n = 29$ ), excedendo em 27 das 30 amostras, o limite máximo estabelecido pelo CONAMA (0,3  $\text{mg L}^{-1}$ ). O manganês apresenta concentrações entre 0,01 e 1,34  $\text{mg L}^{-1}$  (média 0,2;  $n = 25$ ), estando em 12 amostras acima do limite do CONAMA para águas doces de Classe 2 (0,1  $\text{mg L}^{-1}$ ), correspondentes a 7 pontos. Em 7 amostras os teores de manganês estão situados abaixo do LD (0,005  $\text{mg L}^{-1}$ ), sendo 4 amostras correspondentes a dois pontos nas estações chuvosa e seca.

O alumínio foi detectado em 29 das 30 amostras em concentrações que variam entre 0,02 e 2,88  $\text{mg L}^{-1}$  (média 0,6;  $n = 30$ ). Como o limite máximo proposto pelo CONAMA é 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ , 24 das 30 amostras não podem ser enquadradas como Classe 2 e 18 delas correspondem a pontos que não apresentaram variação sazonal significativa. Todas as amostras coletadas na sub-bacia do Arroio Cavalhada durante os meses secos estão enquadradas como Classe 2. Ao mesmo tempo, todas as demais amostras estão acima do limite em ambas as estações. A única exceção é a amostra LAM1, coletada ao fim do período chuvoso, na qual o alumínio encontra-se em concentração inferior ao LD (0,007  $\text{mg L}^{-1}$ ).

O zinco é registrado em concentrações inferiores ao LD (0,003  $\text{mg L}^{-1}$ ) em 11 amostras referentes ao período seco. Nos demais casos as concentrações variam entre 0,02 e 0,13  $\text{mg L}^{-1}$  (média 0,04;  $n = 19$ ), inferior ao limite do CONAMA para águas doces da Classe 2 (0,18  $\text{mg L}^{-1}$ ). O conteúdo de cobre situa-se abaixo do LD (0,01  $\text{mg L}^{-1}$ ) em 24 amostras, enquanto nas 6 restantes, os valores

variam entre 0,01 e 0,27 mg L<sup>-1</sup> (média 0,03; n = 6), superiores ao limite estabelecido pela resolução do CONAMA para águas de Classe 2 (0,009 mg L<sup>-1</sup>).

As concentrações de cromo situam-se abaixo do LD (0,002 mg L<sup>-1</sup>), à exceção de uma amostra do Arroio Lami (LAM5), no período chuvoso (0,26 mg L<sup>-1</sup>), cujo valor é bem superior ao limite da legislação ambiental para águas da Classe 2 (0,05 mg L<sup>-1</sup>). O cádmio apresenta teores acima do LD (0,002 mg L<sup>-1</sup>) somente no período chuvoso, em todos cursos d'água estudados, variando entre 0,002 e 0,050 (média 0,006; n = 11), valores superiores ao limite de 0,001 mg L<sup>-1</sup> do CONAMA para águas doces de Classe 2. As demais amostras incluindo a totalidade das amostras coletadas no período seco, bem como os pontos situados entre LAM2 e LAM5 estão abaixo do LD.

Uma amostra (LAM1, período chuvoso) possui relativamente elevada concentração de chumbo (0,05 mg L<sup>-1</sup>), 5 vezes superior ao limite estabelecido pelo CONAMA para águas de Classe 2 (0,01 mg L<sup>-1</sup>). As demais 29 amostras possuem teores abaixo do limite de detecção (0,003 mg L<sup>-1</sup>) do método analítico utilizado.

O mercúrio está presente acima do LD (0,00002 mg L<sup>-1</sup>) em 3 das 30 amostras analisadas, variando entre 0,002 e 0,004 mg L<sup>-1</sup>, valores muito superiores ao limite do CONAMA (0,0002 mg L<sup>-1</sup>) para águas de Classe 2. As 3 amostras contaminadas provém dos pontos à jusante da sub-bacia do Arroio Cavalhada.

### **3.2 Sedimentos de corrente**

As concentrações de seis metais (Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Hg) e de matéria orgânica nos sedimentos de corrente dos Arroios Lami, Cavalhada e Passo das Pedras são apresentadas nas Tabelas 2A, 2B e 2C. Para caracterização dos sedimentos de corrente foram utilizados os valores de referência da resolução 344/2004 do CONAMA, considerando-se águas doces de Nível 1.



Parâmetro	LAM 1 - C	LAM 1 - S	LAM 2 - C	LAM 2 - S	LAM 3 - C	LAM 3 - S	LAM 4 - C	LAM 4 - S	LAM 5 - C	LAM 5 - S	CONAMA
MO	14,0	1,1	12,8	0,43	13,9	0,21	13,1	0,25	14,8	5,0	–
Zn	2,20	6,08	3,84	0,72	4,66	<0,003	2,16	4,19	6,18	34,2	123
Cu	0,43	<0,002	0,38	<0,002	0,50	<0,002	0,12	<0,002	0,54	1,64	35,7
Cr	1,0	<0,002	0,17	<0,002	0,12	<0,002	0,10	<0,002	0,36	<0,002	37,3
Cd	0,03	<0,002	0,06	<0,002	0,08	<0,002	0,07	<0,002	0,11	<0,002	0,6
Pb	0,07	<0,003	2,11	<0,003	1,83	<0,003	0,09	<0,003	1,63	<0,003	35
Hg	<0,0002	0,003	0,05	0,003	0,06	0,019	<0,0002	0,006	<0,0002	0,024	0,17

Tabela 2A. Concentração de metais e matéria orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em sedimentos de corrente da sub-bacia do Arroio Lami.

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 344/ 2004 para sedimentos Nível 1. S = período seco; C = período chuvoso.

Parâmetro	CAV 1 - C	CAV 1 - S	CAV 2 - C	CAV 2 - S	CAV 3 - C	CAV 3 - S	CAV 4 - C	CAV 4 - S	CAV 5 - C	CAV 5 - S	CONAMA
MO	13,8	0,43	14,2	0,46	13,1	0,30	13,0	0,41	12,0	1,8	–
Zn	3,10	43,5	7,77	3,44	5,51	22,9	12,4	13,8	31,0	17,2	123
Cu	0,33	<0,002	1,11	<0,002	0,76	<0,002	3,0	<0,002	2,39	<0,002	35,7
Cr	0,11	<0,002	0,40	<0,002	0,27	<0,002	0,53	<0,002	0,26	<0,002	37,3
Cd	0,04	<0,002	0,03	<0,002	0,03	<0,002	0,05	<0,002	0,17	<0,002	0,6
Pb	0,08	<0,003	0,07	<0,003	4,18	<0,003	1,24	<0,003	0,21	<0,003	35
Hg	0,05	<0,0002	0,13	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<b>0,21</b>	<0,0002	0,07	<0,0002	0,17

Tabela 2B. Concentração de metais e matéria orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em sedimentos de corrente da sub-bacia do Arroio Cavilhada.

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 344/ 2004 para sedimentos Nível 1. S = período seco; C = período chuvoso.

Parâmetro	PED 1 - C	PED 1 - S	PED 2 - C	PED 2 - S	PED 3 - C	PED 3 - S	PED 4 - C	PED 4 - S	PED 5 - C	PED 5 - S	CONAMA
MO	12,2	4,7	12,9	1,8	13,7	1,9	12,6	0,72	14,3	6,8	–
Zn	2,51	15,7	6,74	<0,003	11,0	20,9	15,7	0,93	20,4	100,3	123
Cu	0,65	12,9	0,56	<0,002	2,25	<0,002	1,37	<0,002	7,93	19,9	35,7
Cr	1,94	23,0	1,12	<0,002	1,31	<0,002	1,40	<0,002	5,29	4,36	37,3
Cd	0,14	<0,002	0,15	<0,002	0,24	<0,002	0,11	<0,002	0,30	<0,002	0,6
Pb	5,32	13,6	3,65	<0,003	0,31	<0,003	0,34	<0,003	9,23	15,5	35
Hg	0,08	0,077	0,10	<0,0002	0,07	0,011	0,04	0,012	0,09	<0,0002	0,17

Tabela 2C. Concentração de metais e matéria orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em sedimentos de corrente da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras.

Obs: em negrito, valores acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 344/ 2004 para sedimentos Nível 1. S = período seco; C = período chuvoso.

O conteúdo de matéria orgânica varia entre 0,21 e 14,8 mg kg<sup>-1</sup> (média 7,6; n = 30), sendo sazonalmente distribuídos entre 12,0 e 14,8 mg kg<sup>-1</sup> no período chuvoso e entre 0,20 e 6,8 mg kg<sup>-1</sup> no período seco.

As concentrações de zinco estão compreendidas entre 0,72 e 100,3 mg kg<sup>-1</sup> (média 15,5; n = 28), enquanto nas duas restantes situam-se abaixo do LD (0,003 mg kg<sup>-1</sup>), correspondendo a pontos amostrados durante o período seco nos Arroios Lami e Passo das Pedras.

O cobre, cromo e chumbo possuem distribuição e comportamento semelhante nos sedimentos de corrente. Em 15 das amostras analisadas correspondentes ao período chuvoso as concentrações variam entre 0,12 e 7,93 mg kg<sup>-1</sup> (média 0,74; n = 15) para o cobre, 0,10 e 5,29 mg kg<sup>-1</sup> (média 0,96; n = 15) para o cromo e 0,07 e 9,23 mg kg<sup>-1</sup> (média 1,52; n = 15) para o chumbo. Durante a campanha do período seco, os três elementos são registrados em teores acima dos LDs (Cu e Cr = 0,002 mg kg<sup>-1</sup>; Pb = 0,003 mg kg<sup>-1</sup>) em apenas 2 amostras, que correspondem aos pontos mais à montante e mais à jusante da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras. Nestes pontos o cobre varia entre 12,9 a 19,9 mg kg<sup>-1</sup>, o cromo entre 4,36 a 23,0 mg kg<sup>-1</sup> e o chumbo entre 13,6 a 15,5 mg kg<sup>-1</sup>. O cobre ainda está presente no ponto mais a jusante do Arroio Lami (1,64 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto 12 amostras restantes apresentam concentrações inferiores aos limites de detecção para os métodos analíticos utilizados (0,003 mg kg<sup>-1</sup> - chumbo, 0,002 mg kg<sup>-1</sup> - cromo e cobre).

O cádmio no período chuvoso varia entre 0,03 e 0,30 mg kg<sup>-1</sup> (média 0,11 n = 15), enquanto nas 15 amostras correspondentes à estação seca as concentrações encontram-se inferiores ao LD do método analítico (0,002 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores de mercúrio situam-se entre 0,003 e 0,130 mg kg<sup>-1</sup> (média 0,059; n = 18). Uma única amostra coletada no período chuvoso (ponto CAV4) alcança 0,21 mg kg<sup>-1</sup>, teor superior ao limite da Resolução 344/2004 do CONAMA (0,17 mg kg<sup>-1</sup>). As restantes 11 amostras possuem concentrações inferiores ao LD (0,0002 mg kg<sup>-1</sup>). Em 5 pontos o mercúrio é detectado nas duas estações.

#### **4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

A análise dos resultados das análises físico-químicas mostra que há uma variação expressiva da concentração de certos parâmetros. No caso das amostras provenientes da sub-bacia do Arroio

Passo das Pedras, os valores de DBO<sub>5</sub>, DQO e Cd atingem valores bastante elevados, inclusive junto à nascente, onde se registrou circulação de moradores que habitam as áreas de risco do entorno. No início do curso médio deste arroio, os níveis de poluição são, provavelmente, atenuados naturalmente por uma extensa área verde. No trecho final do curso médio e no início do curso inferior, a densa urbanização afeta diretamente a qualidade da água, o que pode ser verificado pelo crescimento dos valores dos principais parâmetros ambientais. A situação é atenuada no trecho final do arroio, em virtude do lançamento a partir de uma estação de tratamento de efluentes. Já os resultados analíticos obtidos na sub-bacia do Arroio Cavalhada, em particular as concentrações de DBO<sub>5</sub>, Cu e Cd demonstram forte influência de dejetos domésticos junto à foz, localizada nas imediações de um hipódromo. Na sub-bacia do arroio Lami, o volume de esgotos lançados *in natura* é, em toda a extensão do curso d'água, inferior aos demais, como os números ressaltam no trecho inferior (DBO<sub>5</sub> média de 8 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, contra 15 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> em CAV e 33 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> em PED), abrangido por uma reserva biológica municipal.

No que se refere às diferenças de qualidade ambiental entre os dois compartimentos amostrados, verificamos que as águas superficiais das três sub-bacias registram um maior número de casos que ultrapassam os valores de referência da legislação ambiental, se comparados com os sedimentos de corrente. Esta situação decorre do material particulado ser essencialmente arenoso, com pouca incidência de sedimentos finos, cuja capacidade de adsorção é maior. O mercúrio detectado em sedimentos de corrente alcança valor superior à legislação ambiental somente em ponto situado no curso médio do Arroio Cavalhada, à montante de uma indústria de abate de aves, não tendo sido localizadas fontes potenciais desse elemento. No caso das águas superficiais, deve ser destacado que os níveis elevados de DBO<sub>5</sub> servem de indício da presença de esgotos domésticos em quantidades que extrapolam a capacidade de autodepuração do meio. Fica evidente, também, que metais-traço estão presentes em teores mais elevados nas áreas de maior adensamento urbano das sub-bacias dos Arroios Cavalhada e Passo das Pedras. No caso do cádmio, seus teores se devem, provavelmente, a degradação de baterias, utensílios domésticos e peças automotivas.

Posto isto, após a análise dos dados mostrados anteriormente, é possível afirmar que a qualidade ambiental é fortemente influenciada pela variação do grau de urbanização verificado entre a nascente e a foz das sub-bacias. A sub-bacia do Arroio Passo das Pedras apresenta o grau de

urbanização mais elevado dentre as áreas estudadas e, conseqüentemente, os maiores níveis de degradação ambiental. A sub-bacia do Arroio Cavalhada possui grau de urbanização intermediário, resultado da baixa densidade populacional no curso superior. A sub-bacia do Arroio Lami apresenta o menor grau de urbanização, devido ao afastamento dos eixos de expansão da cidade de Porto Alegre. Como consequência, exibe as melhores condições de qualidade ambiental dentre as áreas estudadas. No intuito de ressaltar, de forma cabal e inquestionável, as variações registradas na concentração de alguns dos principais parâmetros físico-químicos ao longo dos cursos de água, foram elaborados os seguintes gráficos referentes a amostras de água (Fig. 4A-C) e sedimento (Fig. 5A-C):

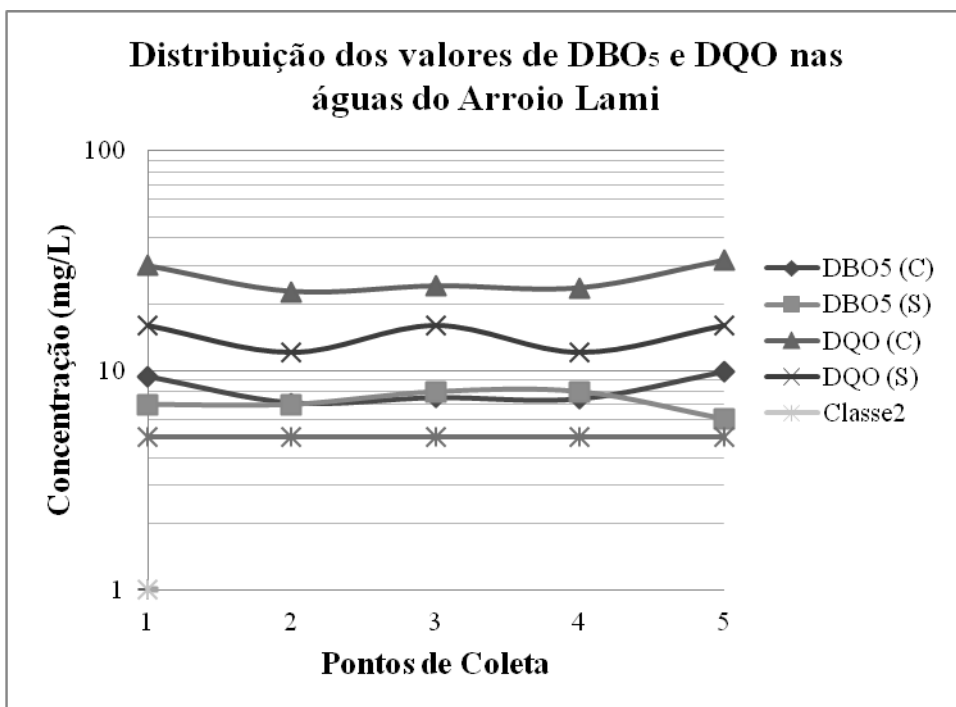


Figura 4A. Distribuição dos teores de DBO<sub>5</sub> e DQO nas águas da sub-bacia do Arroio Lami.

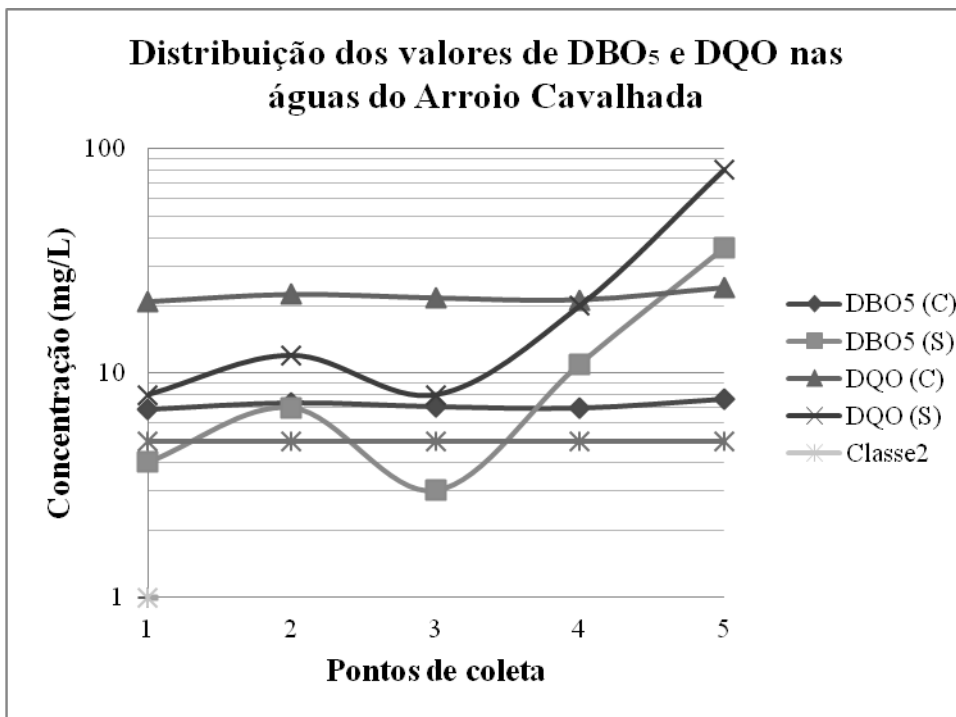


Figura 4B. Distribuição dos teores de DBO<sub>5</sub> e DQO nas águas da sub-bacia do Arroio Cavalhada.

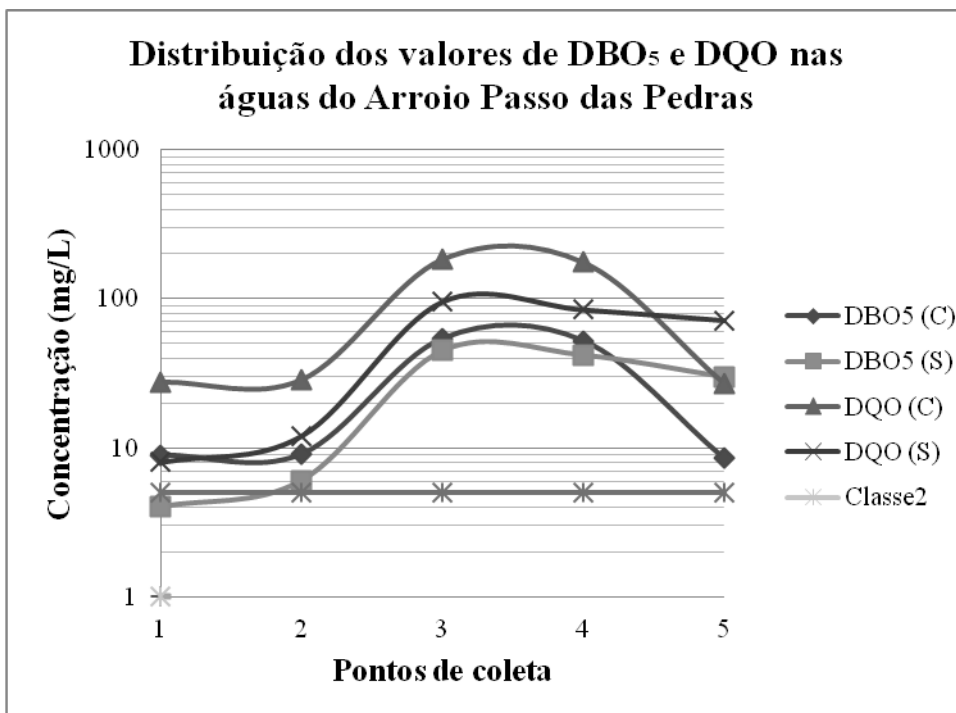


Figura 4C. Distribuição dos teores de DBO<sub>5</sub> e DQO nas águas da sub-bacia do Arroio Passo das Pedras.

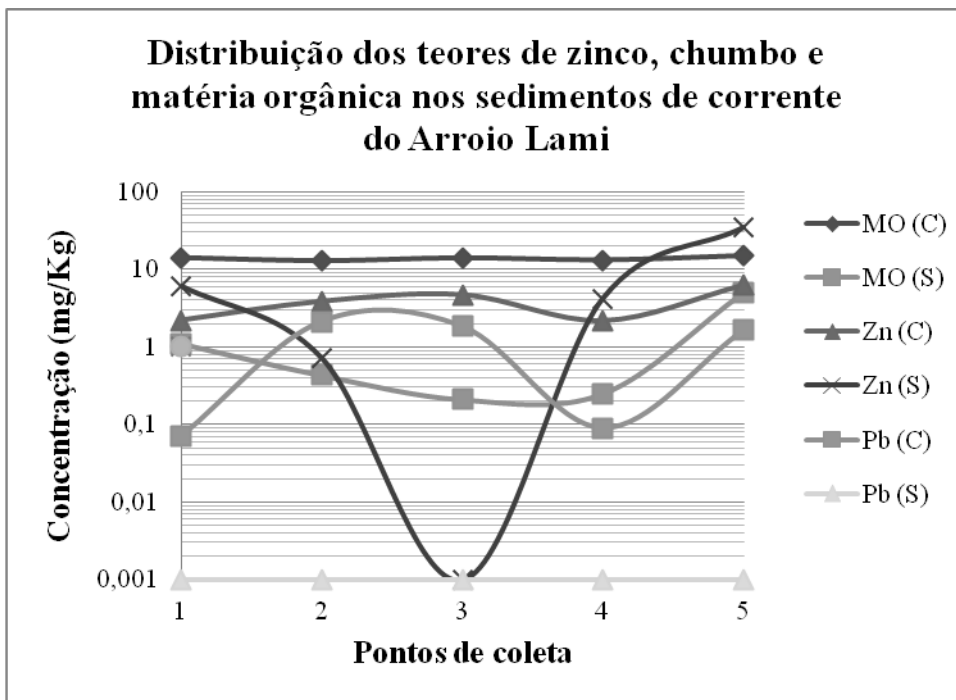


Figura 5A. Distribuição dos teores de zinco, chumbo e matéria orgânica nos sedimentos de corrente do Arroio Lami.

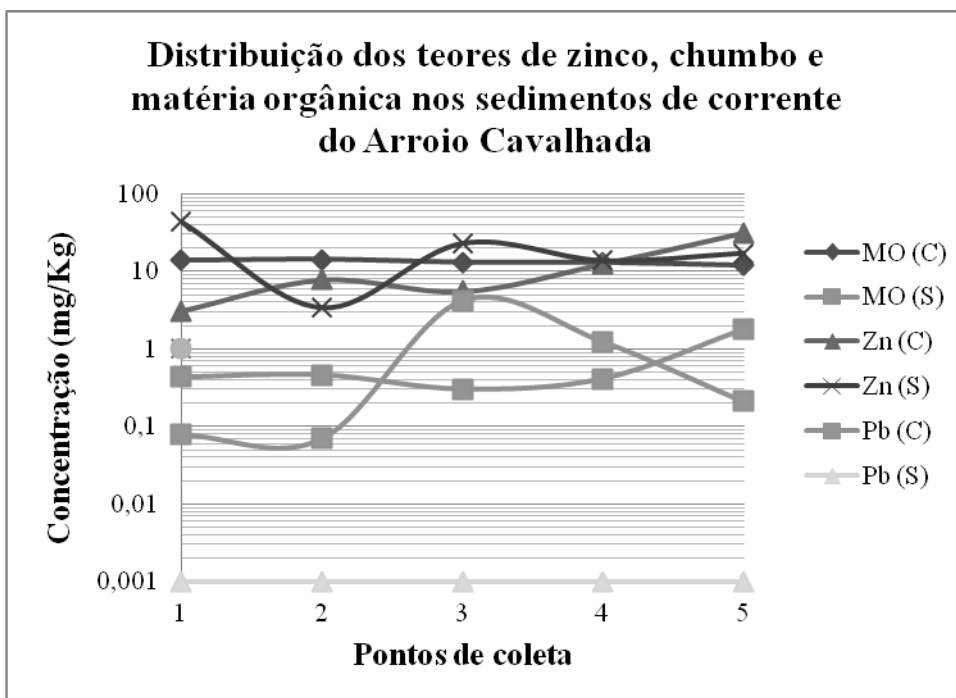


Figura 5B. Distribuição dos teores de zinco, chumbo e matéria orgânica nos sedimentos de corrente do Arroio Cavalhada.



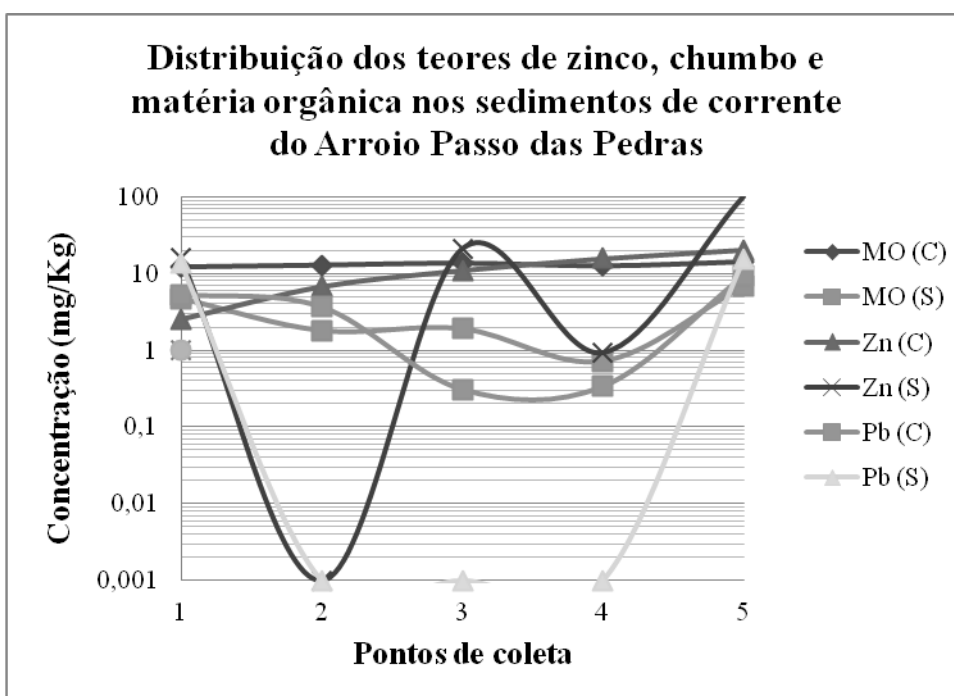


Figura 5C. Distribuição dos teores de zinco, chumbo e matéria orgânica nos sedimentos de corrente do Arroio Passo das Pedras.

## 5. CONCLUSÕES

O diagnóstico hidrogeoquímico das três sub-bacias analisadas no Município de Porto Alegre demonstra claramente os diferentes graus de impacto da urbanização e do uso e ocupação do território na composição físico-química de águas e sedimentos de corrente. Desta forma, pode-se afirmar que os resultados analíticos obtidos corroboram o zoneamento urbano-ambiental existente (Porto Alegre, 1999), elaborado, essencialmente, a partir da análise das demografias habitacionais e populacionais, da organização territorial e da vegetação.

A sub-bacia do Arroio Lami representa a drenagem menos afetada pela urbanização, face à relativamente baixa densidade populacional e ausência de atividade industrial. Por sua vez, a sub-bacia do Arroio Passo das Pedras encontra-se em situação diametralmente oposta, decorrente do alto grau de urbanização e da presença de seis unidades industriais de porte e potencial poluidor elevados. A sub-bacia do Arroio Cavalhada, caracterizada por padrão de ocupação rarefeito no trecho à montante e presença de cinco unidades industriais, representa um cenário de transição entre os dois contextos anteriormente referidos.

A variação nos teores dos principais parâmetros ao longo das campanhas de amostragem, registrada nos laudos de análise físico-química do conjunto de amostras, indica um aumento na carga de dejetos no período de maior pluviosidade. Este fato é explicado pelo registro de baixos níveis de precipitação pluviométrica no período amostrado, aliado ao tempo de residência relativamente baixo nas sub-bacias, propriedade relacionada, principalmente, as dimensões reduzidas das três áreas de estudo.

Para finalizar, os níveis de degradação registrados nos três arroios evidenciam a necessidade de ampliação da rede de coleta e tratamento de esgotos, como medida para reduzir a carga de poluentes que atingem o Lago Guaíba. Considerando que este manancial é utilizado como fonte principal para o abastecimento do próprio município de Porto Alegre, ações que reduzam a degradação da sua qualidade servirão, também, para reduzir os custos de seu tratamento.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq por haver atribuído bolsa de doutorado a um dos autores (R.M.). Este trabalho é parte integrante de tese de doutoramento vinculada ao IG/UFRGS.

## **REFERÊNCIAS**

APHA. American Public Health Association. 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, APHA.

Bertalanffy, L. 1973. *Teoria Geral dos Sistemas*. Petrópolis, Vozes, 351p.

Bertrand, G. 1971. Paisagem e geografia física global: esboço metodológico. *Caderno de Ciências da Terra (IGEO/USP)*, 13: 1-27.

Christofolletti, A. 1999. *Modelagem de sistemas ambientais*. São Paulo, Edgard Blücher, 236p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 1987. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo, CETESB, 155p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 344/2004. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

\_\_\_\_\_. Resolução 357/2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

Crepani, E., Medeiros, J.S., Azevedo, L.G., Hernandez Filho, P., Florenzano, T.G., Duarte, V. 1996. *Curso de sensoriamento remoto aplicado ao zoneamento econômico-ecológico*. São José dos Campos, INPE. (Relatório técnico-científico)

Fragoso-Cesar, A.R.S., Figueiredo, M.C.H., Soliani Jr., E., Faccini, U.F. 1986. O Batólito de Pelotas (Proterozóico Superior/ Eo-Paleozóico) no Escudo do Rio Grande do Sul. *In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*. Goiânia, 1986. Anais... Goiânia: SBG, v. 3, p. 1322-1343.

Freitas, M.A. 1998. *Avaliação do potencial hidrogeológico de terrenos cristalinos através de técnicas de geoprocessamento*. Porto Alegre, 127p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Guerra, T., Spanemberg, G.S., Pedroso, C., Zancan, L.C., Hasenack, H., Machado, N.A.F. 1998. Avaliação ambiental da microbacia do Arroio Cavalhada, Porto Alegre, RS, Brasil. *In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL - Gerenciamento de resíduos e certificação ambiental*. Porto Alegre, 1998, p. 344-358.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Banco de dados\Cidades@\Porto\_Alegre. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/xtras/perfil.php?codmun=431490&r=2>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

---

. 1986. *Folha SH.22 Projeto RADAMBRASIL - Porto Alegre e parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. In: Levantamento de Recursos Naturais 33. Rio de Janeiro, IBGE, 791p.*

Lange, O. & Guerra, T. 2002. Análise ambiental da sub-bacia do Arroio Itapuã. *Caderno para educação ambiental (UFRGS)*, 1:1-104.

Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C., Fernandes, L.A.D. 1998. *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. Porto Alegre, Editora da UFRGS, 228p.

Porto Alegre. Rede Metroclima: Médias históricas do nível do Lago Guaíba e da Precipitação Pluviométrica de Porto Alegre. 2012. Disponível em:  
<[http://www2.portoalegre.rs.gov.br/metroclima/default.php?p\\_secao=16](http://www2.portoalegre.rs.gov.br/metroclima/default.php?p_secao=16)>. Acesso em: 23 jan. 2012.

Porto Alegre. Lei Complementar 434 (Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano Ambiental - PDDUA). 1999. Disponível em: <<http://www.portoalegre.rs.gov.br/planeja/pddua.htm>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

Ross, J.L.S. 1990. *Geomorfologia: ambiente e planejamento*. São Paulo, Contexto, 85p.

Sentelhas, P.C., Pereira, A.R., Marin, F.R., Angelocci, L.R., Alfonsi, R.R., Caramori, P.H., Swart, S. 1999. *Balanços Hídricos Climatológicos do Brasil - 500 balanços hídricos de localidades brasileiras*. ESALQ, 1 CD-ROM. Disponível em:  
<<http://www.bdclima.cnpem.embrapa.br/resultados/balanco.php?UF=&COD=225>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

Sochava, V.B. 1977. O estudo do geossistema. *Métodos em Questão*, 16: 1-51.

Tricart, J. 1977. *Ecodinâmica*. Rio de Janeiro, IBGE/Supren, 97p.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. 1979. *Methods for chemical analysis of water and wastes*. Disponível em:

<<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30000Q10.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981%20Thru%201985%7C1976%20Thru%201980%7CHardcopy%20Publications&Docs=&Query=600479020%20Methods%20Chemical%20Analysis%20Water%20Wastes&Time=&EndTime=&SearchMethod=2&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C76THRU80%5CTXT%5C00000001%5C30000Q10.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=15&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r65g4/r65g4/x150y150g16/i360&Display=p%7Cf&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x>>. Acesso em: 07 mai. 2011.

## **7. Artigo II**

### **Comparing Zn and Pb Isotopic Responses for Urban Geochemistry: A Case-Study in the City of Porto Alegre, Southern Brazil**

Comparação entre as respostas isotópicas de Zn e Pb à geoquímica urbana: estudo de caso na cidade de Porto Alegre/RS, Região Sul do Brasil

Artigo submetido à **Aquatic Geochemistry**

## Aquatic Geochemistry

### Comparing Zn and Pb isotopic responses for urban geochemistry: a case-study in the City of Porto Alegre, southern Brazil –Manuscript Draft–

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Full Title:</b>	Comparing Zn and Pb isotopic responses for urban geochemistry: a case-study in the City of Porto Alegre, southern Brazil
<b>Article Type:</b>	Original Article
<b>Keywords:</b>	stable isotopes; lead isotopes; zinc isotopes; surface water pollution; urban pollution; subtropical climate.
<b>Corresponding Author:</b>	Rafael Midugno, MSc. FEPAM Porto Alegre, Rio Grande do Sul BRAZIL
<b>Corresponding Author Secondary Information:</b>	
<b>Corresponding Author's Institution:</b>	FEPAM
<b>Corresponding Author's Secondary Institution:</b>	
<b>First Author:</b>	Rafael Midugno, MSc.
<b>First Author Secondary Information:</b>	
<b>Order of Authors:</b>	Rafael Midugno, MSc. Ari Roisenberg, PhD Michel Loubet, PhD
<b>Order of Authors Secondary Information:</b>	
<b>Abstract:</b>	The present study concerns the application of lead and zinc stable isotope ratios on the geochemical evaluation of three urban hydrographic sub-basins located in the city of Porto Alegre, the southernmost metropolis in Brazil. Each of these three areas exhibits a distinctive level of urbanisation, population density and anthropogenic activity, such that differences in the properties of riverine constituents, markedly the fine-grained suspended particles, are also expected. As isotope composition of materials varies on a narrow range, accurate procedures based on a combination of high-resolution analysis equipment (MC-ICP-MS) and an external calibration method (bracketing) was adopted, resulting in a measurement precision of up to 1%. In environmental studies, the employment of $^{206}\text{Pb}$ and $^{66}\text{Zn}$ ratios allows the correlation between the lead and zinc content in samples and potential sources for metal loadings in the river system. In the case of the Pb isotopes the main source is the mineral rocks represented by the Granite Basement, although there is a smaller contribution from fossil fuels associated with vehicular traffic. Similarly, the Zn isotopes are mainly derived from plant remains and secondly from the wear of automobile parts (e.g., brake pads, linings and tyres).
<b>Suggested Reviewers:</b>	<p>Alberto P Fiori, PhD Professor, Universidade Federal do Parana, Brasil fiori@ufpr.br The author is recognized in Brazil as an expert in environmental geochemistry.</p> <p>Sambasiva R Patchineelam, PhD Professor, Universidade Federal Fluminense, Brasil geosam@vm.uff.br The author is recognized in Brazil as an expert in environmental geochemistry</p> <p>Cesar A Goso, PhD Professor, Universidad de la Republica, Uruguay goso@fcien.edu.uy</p>

COMPARING ZN AND PB ISOTOPIC RESPONSES FOR URBAN GEOCHEMISTRY: A CASE-STUDY IN THE CITY OF PORTO ALEGRE, SOUTHERN BRAZIL

MIDUGNO, Rafael<sup>1</sup>; ROISENBERG, Ari<sup>1</sup> & LOUBET, Michel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Avenida Bento Gonçalves, 9.500, bl. 43.126, sl.105, 91501-970, Agronomia, Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>2</sup> Géosciences Environnement Toulouse (GET), CNRS/Université Paul Sabatier  
14, Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

E-mail: [midugno@hotmail.com](mailto:midugno@hotmail.com); mobile: +55 51 9113-4324; fax: +55 51 3288-8144

ABSTRACT

The present study concerns the application of lead and zinc stable isotope ratios on the geochemical evaluation of three urban hydrographic sub-basins located in the city of Porto Alegre, the southernmost metropolis in Brazil. Each of these three areas exhibits a distinctive level of urbanisation, population density and anthropogenic activity, such that differences in the properties of riverine constituents, markedly the fine-grained suspended particles, are also expected. As isotope composition of materials varies on a narrow range, accurate procedures based on a combination of high-resolution analysis equipment (MC-ICP-MS) and an external calibration method (bracketing) was adopted, resulting in a measurement precision of up to 1‰. In environmental studies, the employment of  $\delta^{206}\text{Pb}$  and  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios allows the correlation between the lead and zinc content in samples and potential sources for metal loadings in the river system. In the case of the Pb isotopes the main source is the mineral rocks represented by the Granite Basement, although there is a smaller contribution from fossil fuels associated with vehicular traffic. Similarly, the Zn isotopes are mainly derived from plant remains and secondly from the wear of automobile parts (e.g., brake pads, linings and tyres).

KEYWORDS: stable isotopes, lead isotopes, zinc isotopes, surface water pollution, urban pollution, subtropical climate.



## 1. INTRODUCTION

The pollution generated in urban centres is one of the main current environmental problems (Naveh 1982; Svirezhev and Svirejeva-Hopkins 1998). According to the Brundtland Report, the population density and socio-economic development (United Nations 1987) has affected the environmental balance of the ecosphere (Naveh 1995; Naveh 2000) to such an extent that anthropic impact can be compared with geological impact (Menegat 2006). One of the major changes imposed on nature in urban areas, is the soil sealing coverage with subsequent modifications in the pattern of drainage networks and in the hydrological cycle (Tucci 2008). Since the eighteenth century and the Industrial Revolution, the development of the technosphere has been based on intensive exploitation of non-renewable natural resources (Klopffer 1994). With the production of toxic wastes in quantities above the metabolic capacity of the environment, ecosystems have entered into an imbalance (Meadows et al. 1978), which has been causing serious damage to the health of the human population (Azar et al. 1996). The degree of disturbance caused by human occupation of the land surface is one of the main objectives of an environmental assessment. The surveys consist of a preliminary analysis of the structural arrangement of the landscape resulting from the urban space zoning (Skopek and Bartos 1988). The ecosphere is composed of three types of landscape characterised by different degrees of anthropic impact (Naveh 1994): (i) semi-natural and semi-agricultural landscapes, controlled by mixing natural and cultural information and processes; (ii) agro-industrial landscapes, almost entirely controlled by processes and agrotechnical information; and (iii) technosphere landscapes, completely controlled by anthropic processes. These landscapes are the result of interactions, relationships and connections between elements from the geobiosphere, technosphere and sociosphere and are consequently, the synthesis of the occupied land.

In addition to the analysis of the environmental arrangement it is necessary to describe, among other things, the vectors of exposure (water, soil, air), the geochemical carriers of pollutants (e.g., suspended solids, total suspended particulate matter) and the chemical routes. In the case of the surface water systems, environmental analysis includes the spatial mapping of concentration of chemical elements. Displayed on a map, such data can provide a more considered interpretation of the close relationships between them and discharges associated with potential pollution sources. Moreover, the interpretation of compositional evolution is hampered by changes in the physical-chemical conditions that control the mobility and availability of pollutants, thus resulting in variations of content different to anthropogenic flux (Frische et al. 1982; Bullhofer and Rosman 2000). Areas where significant changes in physical-chemical conditions occur are known as geochemical barriers (Glazovskaya 1963; Perel'man 1986; Glazovskaya 1990; Mirlean and Roisenberg 2007). These areas are responsible for altering the assembly of chemical species that are in equilibrium with the environment and can even cause the accumulation of dangerous substances. Geochemical barriers do not interfere in the isotopic composition of the materials because isotopes do not fractionate by direct action of natural physical and chemical processes. In the case of a relative abundance of isotopes, it is observed that only zinc may have changed its composition by the action of biogeochemical processes.

Zinc and lead are important metallic pollutants in urban runoff (USEPA 1986; Palm and Ostlund 1996). Since the 70s, the lead content of various industrial products, especially petrol, was reduced through the implementation of environmental policies. In the same period, the zinc content in the anthropogenic environment increased due to the expansion of urban space and automotive traffic and the consequent rise in tyre and brake pad waste (Rose and Shea 2007).

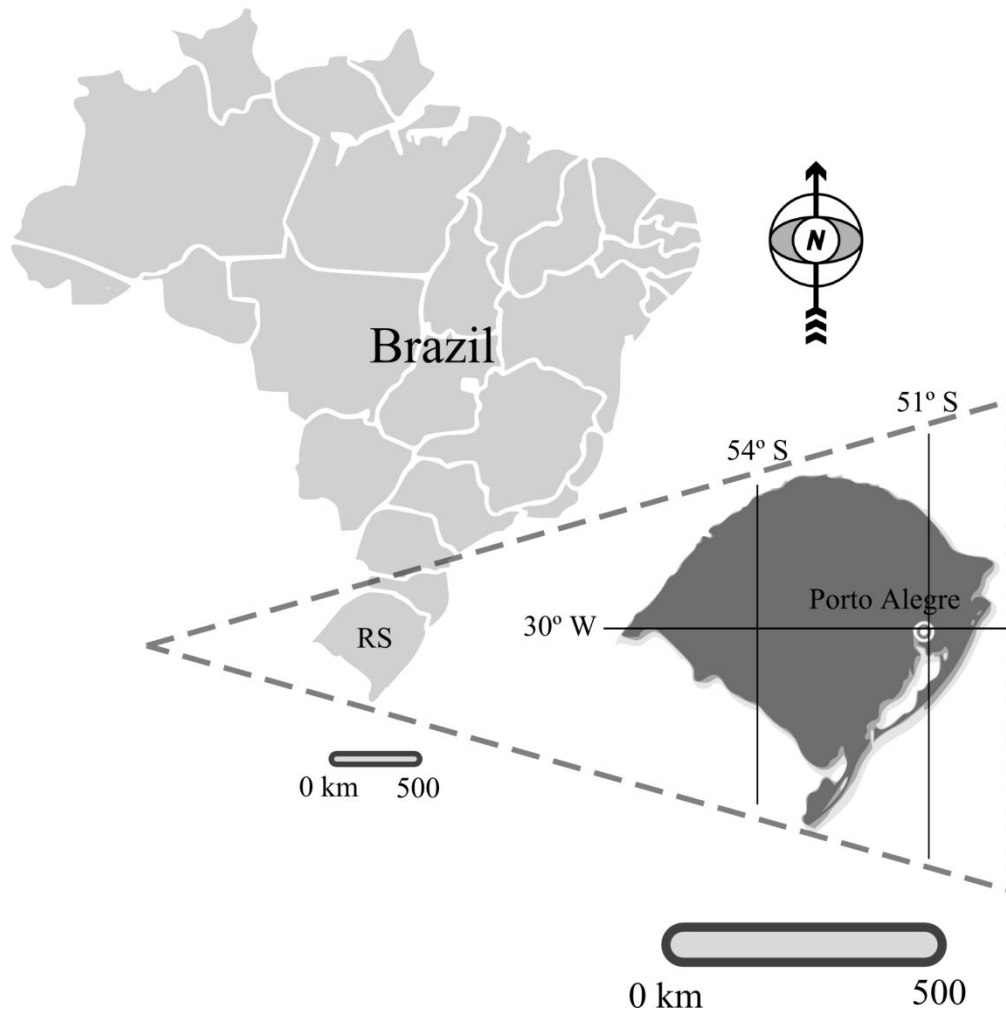
Porto Alegre is the Brazilian city with highest rate of sewage treatment: 27% of the total volume generated (Hall et al. 2002). On the other hand, as urbanisation expanded radially from the downtown area, part of the population has moved to areas under geotechnical risks and environmental protection (tops of hills and stream banks).

The evaluation of local air quality, conducted by the state licensing authority for the environment, is based on quality standards established by Brazilian legislation. The parameters monitored increase during critical episodes, especially in downtown areas and along the axes of urban sprawl. A similar situation is observed in soil impacted by toxic products from industrial, domestic and agricultural sources. Pollution of surface water is however, the main environmental problem for the city due to the hydrological imbalance between the generation of liquid effluent and potable water supply. The  $1.4 \times 10^6$  inhabitants demand a supply of  $6 \times 10^8$  litres/day of potable water, whereas the volume required for the dilution of the effluent load discharged without pre-treatment is  $6 \times 10^9$  litres/day of untreated water (Menegat 2006). The dilution water used in the pre-treatment comes from the pumping of Lake Guaíba, fed by the Jacuí, Sinos and Gravataí rivers, in addition to urban streams and precipitation.

In this study, fifteen samples of suspended matter – that represents the exchangeable compartment – were analysed from three urban streams; two of them flowing directly into Lake Guaíba and the other indirectly, through the river Gravataí. These water courses run through landscapes with different levels of urbanisation, resulting in intakes of pollutants with heterogeneous chemical characteristics.

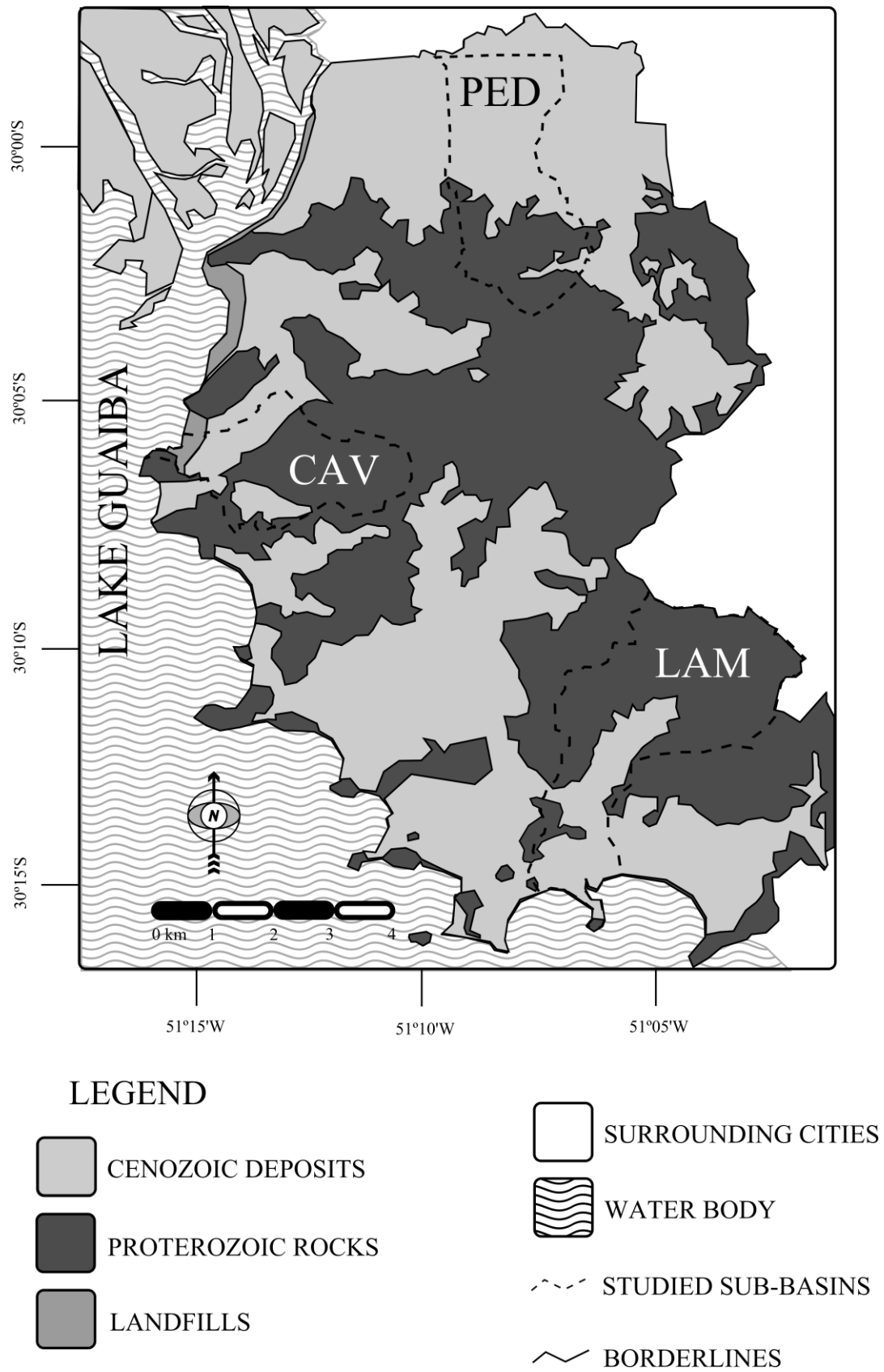
## **2. STUDY AREA**

The city of Porto Alegre is located in southern Brazil (Fig. 1) and is subject to a humid subtropical climate (Peel et al. 2007).



**Fig. 1:** Regional location map

The local terrain is composed of granitic rocks and sedimentary deposits, fragmented geographically, according to Menegat et al. (1998) and comprises: (i) sedimentary cover from the Rivers Gravatai and Jacui to the north; (ii) granitic hills and crests in the centre; and (iii) lacustrine sedimentary cover surrounding residual granitic hills to the south (Fig. 2).



**Fig. 2:** Geological map with location of the studied areas

In this paper we studied the Passo das Pedras (PED), Cavalhada (CAV) and Lami (LAM) streams. The three sub-basins are located in the eastern part of Guafba Hydrographic Basin, a member of the Guafba Hydrographic Region, which is the main hydrographic region of the State. Arranged radially from the area situated in the central-western part of the city, the basins flow in three different directions: to the north in the case of PED; to the west in the case of CAV; and to the south in the case of LAM.

### 3. ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF LEAD AND ZINC

Lead has four stable isotopes:  $^{204}\text{Pb}$  (relative abundance 1.4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) and  $^{208}\text{Pb}$  (52.4%), the latter three are the final members of U-Th radioactive decay chain. The isotopic composition is not constant over time, as the half-life of radiogenic isotopes and concentration of uranium and thorium source materials are different. The use of isotopic ratios based on  $^{204}\text{Pb}$  allows us to control variations in source materials and at the same time, reduces the analytical error because is associated with the more abundant isotope. At the same time, the environmental evaluation will be conducted with the comparison between  $\delta^{206}\text{Pb}$  ratios on samples and the reference data.

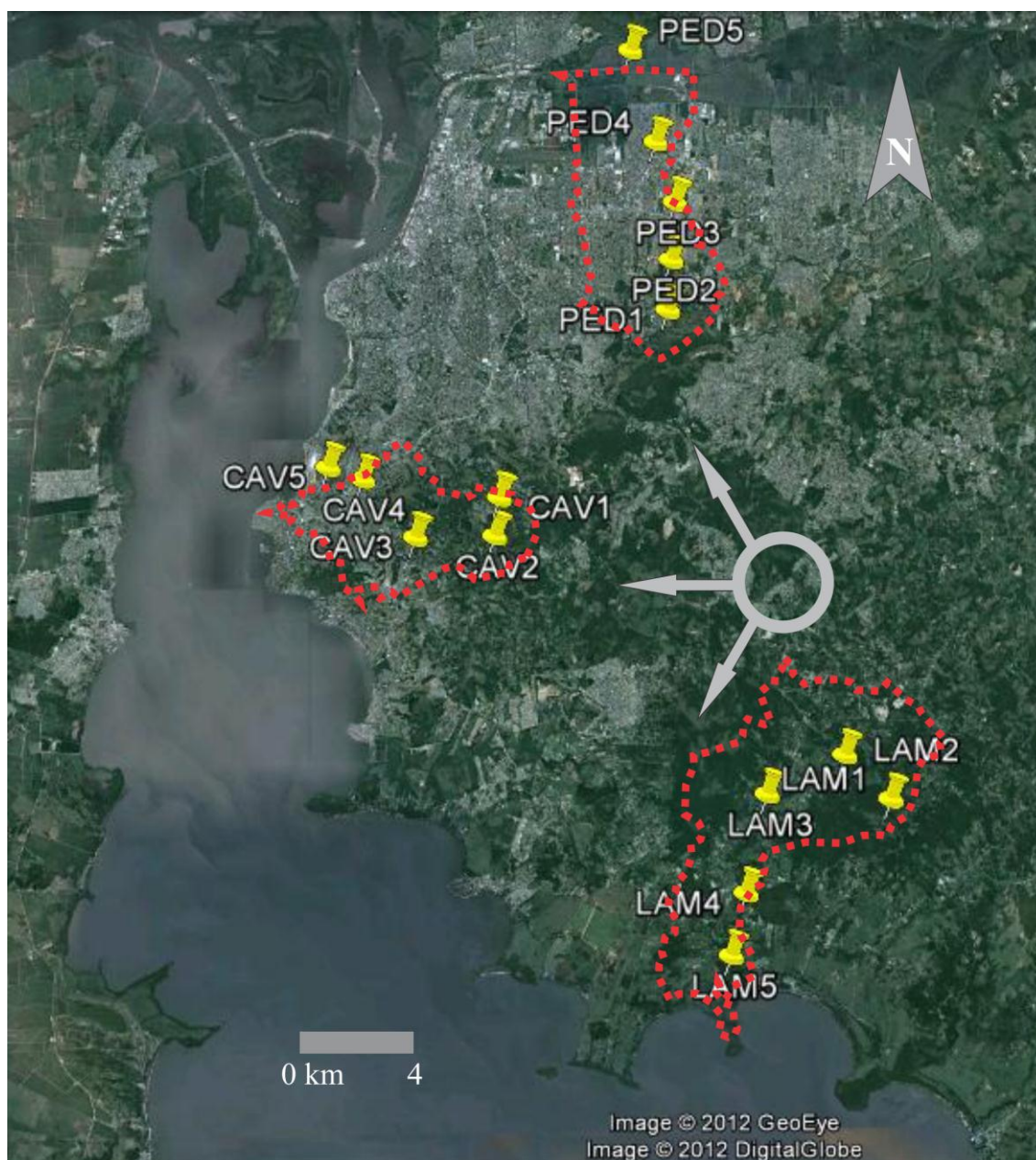
Zinc is a transitional metal composed of five stable isotopes:  $^{64}\text{Zn}$  (relative abundance 48.89%),  $^{66}\text{Zn}$  (27.81%),  $^{67}\text{Zn}$  (4.11%),  $^{68}\text{Zn}$  (18.57%) and  $^{70}\text{Zn}$  (0.62%). In this paper, the ratio  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  (or  $\delta^{66}\text{Zn}$ ) is employed as an indicator for environmental studies because it presents a lower analytical error. In contrast with research related to lead isotopes, the fractionation of zinc isotopes is induced by biogeochemical processes (Pichat et al. 2003; Pokrowsky et al. 2005).

The combined application of isotopic determination of elements with distinct isotopic behaviour, such as lead and zinc, aims to track the action of supergenic processes of fractionation that affect the redistribution of isotopes in nature.

## 4. MATERIALS AND METHODS

### 4.1. Sampling

Single samples of suspended matter ( $n = 30$ ) were collected at five points along the three urban streams during two sampling campaigns in order to determine the lead and zinc isotopic compositions. The selection of sampling points was based on the profile obtained from the hypsometric curve of each stream in order to monitor the hydrodynamic and urbanistic variations. For the three streams studied the distribution was the same, being one point in the upper course, two in the middle course and two in the lower course (Fig. 3).



**Fig. 3** Map of the sampling points in the three sub-basins

Bottles of high density polyethylene, previously washed with HCl 1 N and with a storage capacity of 1 L, were used to collect water from streams. The suspended matter was separated by filtration with the aid of 0.22 mm (Millipore) cellulose acetate-nitrate membranes in a vacuum system comprising containers of high density polyethylene (holder) and a manual vacuum pump. The membranes were conditioned on Petri dishes and preserved at temperatures around 4 °C.

#### 4.2. Analysis of lead isotopes

The determination of lead isotopic composition in the fifteen samples of suspended matter was performed at the Laboratory of Isotopic Geology, UFRGS (LGI/UFRGS). The digestion of the material contained in the filtration membranes was performed in bottles of Teflon-PFA according to the laboratory's chemical

protocol: stage i) attack with a mixture of concentrated acids (2 mL of HNO<sub>3</sub> and 5 mL of HF); evaporation to dryness on a hotplate at 80–120 °C; addition of concentrated acid mixture (1 mL of HNO<sub>3</sub> and 6 mL of HF); evaporation to dryness on a hotplate at 80–120 °C for 72 h; dissolution of the residue with 5 mL of HCl; replacement of the bottles; evaporation to dryness on a hotplate (80–120 °C) for 24 h followed by evaporation; stage ii) dissolution of the dry residue with 4 mL of HNO<sub>3</sub>; evaporation to dryness on a hotplate; dissolution of the residue with 1 mL of HBr 0.6 N. Samples with high organic material content were passed through a stage of attack with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (acqua regia).

The removal of lead contained in the samples occurs by chromatographic process, using micro-columns filled with ionic exchange resin, which are successively subjected to attack by HCl and HNO<sub>3</sub> and by which chemical elements are released in accordance with established elution chemistry sequence (Board 1).

Material description	
Column	10 mL Polyethylene
Resin volume	0.2 mL
Resin type	200–400 mesh AG 1-X8 45–106 µm chlorine form
Chemical separation steps	
Cleaning	2 mL 0.6 N HBr (×4) Milli-Q
Conditioning	0.6 N HBr
Charging and Elution	
Sample charging	0.6 N HBr
Zn, Fe, Cu and matrix elution	Matrix elution 0.6 N HCl Cleaning/Rinsing 0.6 N HCl Pb elution 1 mL 6 N HCl (×2)

**Board 1:** Pb separation protocol adopted by LGI/UFRGS.

Following chromatographic separation, 0.05 mL of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.25 N is added to the residual solution, before heating to evaporate. The sample preparation is completed by adding 1–2 mL of silica gel and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to the residue of evaporation.

The analysis of lead content was conducted on MC-ICP-MS equipment (Neptune, ThermoFinnigan). The measurements of the samples were interspersed with the pattern SEM 981 (bracketing) that had oscillations below 1% throughout the procedure.

### 4.3. Analysis of zinc isotopes

The determination of zinc isotopic composition in the group of samples was conducted at the Géosciences Environnement Toulouse (GET, UMR5563-CNRS, UR154-IRD), Université Paul Sabatier in Toulouse, France.

The laboratory procedures begin with the removal of suspended matter retained on the membrane filter, through submersion in deionised water and heating to 50 °C for 4 days. In cases where the removal was incomplete, an ultrasonic device was used in sessions of 15–30 min.

The acid digestion and purification of the samples consisted of: (i) adding 0.5 mL of super-pure HF, followed by fifteen minutes of ultrasonic bath, adding 0.6 mL of redistilled HNO<sub>3</sub> and heating of bottles (capped) on a hotplate at 90 °C for at least two hours, adding 0.6 mL of doubly distilled HNO<sub>3</sub> (second dose) and replacement of the bottles on the hotplate at 50 °C (temperature indicated to prevent the formation of insoluble oxides); (ii) adding 0.5 to 1.0 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for complete dissolution of organic material.

The second stage corresponds to the chemical analysis of samples by ICP-MS equipment (Agilent 7500 Series) coupled with autosampler (Cetac Aspire-50). The analysis preparation is made by dilution of samples in proportions predefined by tests performed with samples of the preliminary surveys. As a rule, the digested samples were diluted until obtaining a minimum ratio of 1:6.000. After that, 0.3 g of In-Re (1% of sample total mass) is added for analysis accuracy.

The chromatographic zinc separation conducted through polypropylene micro-columns (Poly-Prep, Bio-Rad), results from the interaction of the macroporous analytical grade resin, (AG MP-1, BioRad) with the sample, dissolved in 30 mL, and acids (HNO<sub>3</sub> and HCl). The addition of the solutions follows the chemical chromatographic separation protocol of Marechal et al. (1999), from which is obtained the purified solution containing 300 ng of Zn (see Board 2 below).



Material description	
Column	10 mL Polypropylene
Resin volume	1.6 mL
Resin type	100–200 mesh AG MP-1 150–75 µm chlorine form
Chemical separation steps	
Cleaning	10 mL Milli-Q 7 mL 0.5 N HNO <sub>3</sub> 2 mL Milli-Q 7 mL 0.5 N HNO <sub>3</sub> 2 mL Milli-Q 7 mL 0.5 N HNO <sub>3</sub> 2 mL Milli-Q
Conditioning	6 mL 7 N HCl + 0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Charging and elution	
Sample charging	1 mL 7 N HCl + 0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Zinc, Fe, Cu and matrix elution	Matrix elution 10 mL 7 N HCl + 0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu elution 20 mL 7 N HCl + 0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe elution 10 mL 2 N HCl + 0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cleaning/Rinsing 2 mL 0.5 N HNO <sub>3</sub> Zn elution 8 mL 0.5 N HNO <sub>3</sub>

**Board 2:** zinc separation protocol, according to Marechal et al. (1999).

Zinc isotope ratios were determined by mass spectrometry with a plasma source, magnetic filter system and coupled multicollector equipment (MC-ICP-MS, Neptune/Thermo-Finnigan). The multicollector configuration is based on the arrangement of seven Faraday cups (L4, L2, L1, C, H1, H2 E H3) where the isotopes of copper and zinc are measured (<sup>62</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>64</sup>Zn, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn and <sup>68</sup>Zn, respectively). The sampling is automated, using a device that conducts the solution to the fuel injection system, which consists of a quartz glass chamber and a nebuliser. After conditioning the solutions in 0.05 N HNO<sub>3</sub> matrix, the analysis of the concentration of elements in samples was performed in the standard solution Cu NIST 976 (400 ppb), in Cu NIST 976-JMC 3-0749L Zn (400 ppb) standardized mixture and in a control solution composed by ultrapure water (Milli-Q Element Millipore), using the bracketing method. This method permits, through the interspersed analysis between solutions, the control of the analytical error and correct reading of the concentrations. Also, it is necessary to subtract the results of the control

solution analysis from those obtained for the standards and samples. During the samples analysis  $^{62}\text{Ni}$  was measured simultaneously with  $^{64}\text{Ni}$  and  $^{64}\text{Zn}$  to suppress any isobaric interference between them.

## 5. RESULTS

The analysis of the lead and zinc isotopic composition in the group of samples provided a precise and reliable data set as follows:

### 5.1. Lead

The lead isotopic compositions of fifteen samples are presented in Table 1:

**Table 1:** Lead isotope ratios determined in samples from the Cavalhada (CAV), Lami (LAM) and Passo das Pedras (PED) streams:

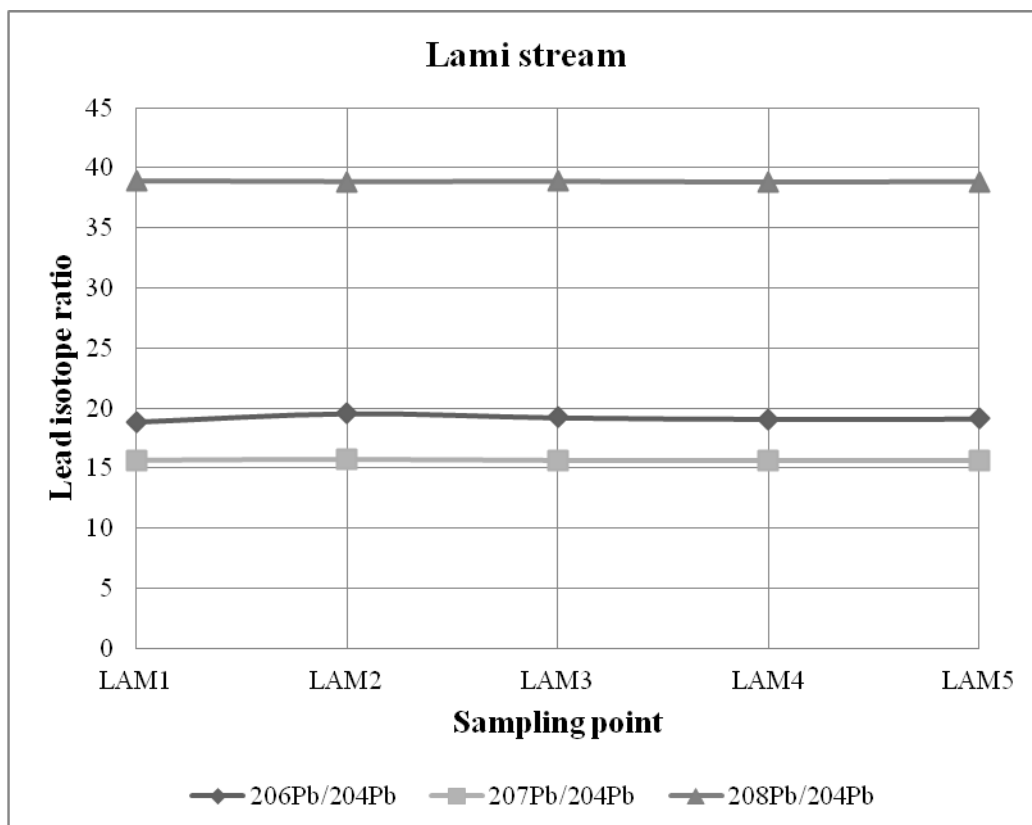
Sampling point	$\delta^{206/207}\text{Pb}$	1 $\sigma$	$\delta^{206/204}\text{Pb}$	1 $\sigma$	$\delta^{208/206}\text{Pb}$	1 $\sigma$
CAV1	1.1968	0.088	18.7264	0.358	2.0585	0.038
CAV2	1.1942	0.022	18.6786	0.261	2.0637	0.037
CAV3	1.1934	0.012	18.6481	0.079	2.0670	0.022
CAV4	1.1702	0.021	18.3010	0.268	2.0905	0.025
CAV5	1.1637	0.024	18.2078	0.416	2.0935	0.020
LAM1	1.2033	0.012	18.8653	0.195	2.0635	0.026
LAM2	1.2444	0.022	19.5413	0.188	1.9888	0.012
LAM3	1.2258	0.009	19.2117	0.169	2.0239	0.020
LAM4	1.2189	0.023	19.0941	0.362	2.0325	0.039
LAM5	1.2203	0.014	19.1137	0.070	2.0330	0.024
PED1	1.1788	0.012	18.4124	0.209	2.0789	0.029
PED2	1.2427	0.014	19.5398	0.084	2.0181	0.025
PED3	1.1694	0.048	18.2573	0.250	2.0872	0.036
PED4	1.1714	0.017	18.2876	0.199	2.0853	0.027
PED5	1.1755	0.012	18.3693	0.052	2.0792	0.022

The variation intervals of the ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  in the sub-basins studied are:  $\delta^{206/207}\text{CAV}$  - 1.1637–1.1968‰;  $\delta^{206/207}\text{LAM}$  - 1.2033–1.2444‰ and  $\delta^{206/207}\text{PED}$  - 1.1694–1.2427‰. As can be seen, the values determined in the LAM and CAV show a variation of the same order of magnitude. In the case of PED, the spread is larger, extending from the lower value of CAV to the greatest value of LAM.

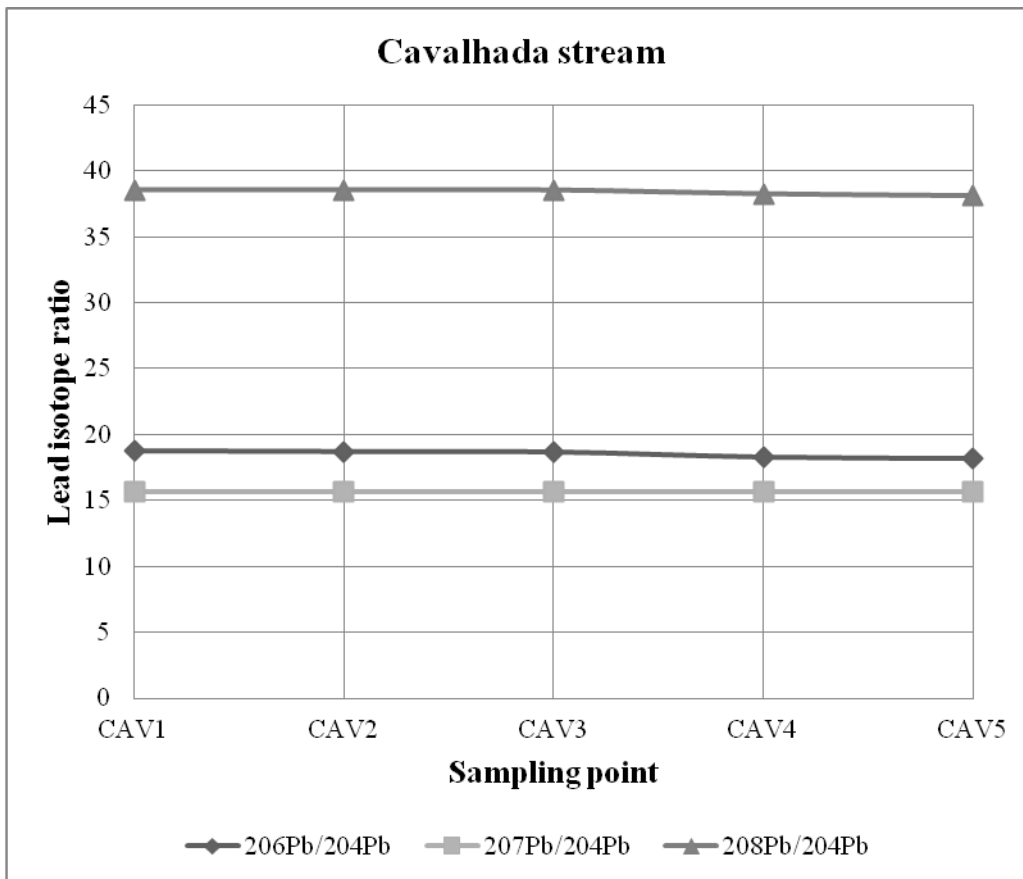
The variation intervals of the ratio  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  are:  $\delta^{206/204}\text{CAV}$  - 18.2078–18.7264‰;  $\delta^{206/204}\text{LAM}$  - 18.8653–19.5413‰ and  $\delta^{206/204}\text{PED}$  - 18.2573–19.5398‰. The variation of samples from CAV is the smallest of the three sub-basins, whilst PED had the highest and LAM, the intermediary.

The variation intervals of the ratio  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  are:  $\delta^{208/206}\text{CAV}$  - 2.0585–2.0935‰;  $\delta^{208/206}\text{LAM}$  - 1.9888–2.0635‰ and  $\delta^{208/206}\text{PED}$  - 2.0181–2.0872‰. The values analysis corresponding to  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  reason, points to the following order of variability: CAV has amounts within a narrow interval, whilst LAM and PED have a similar composition.

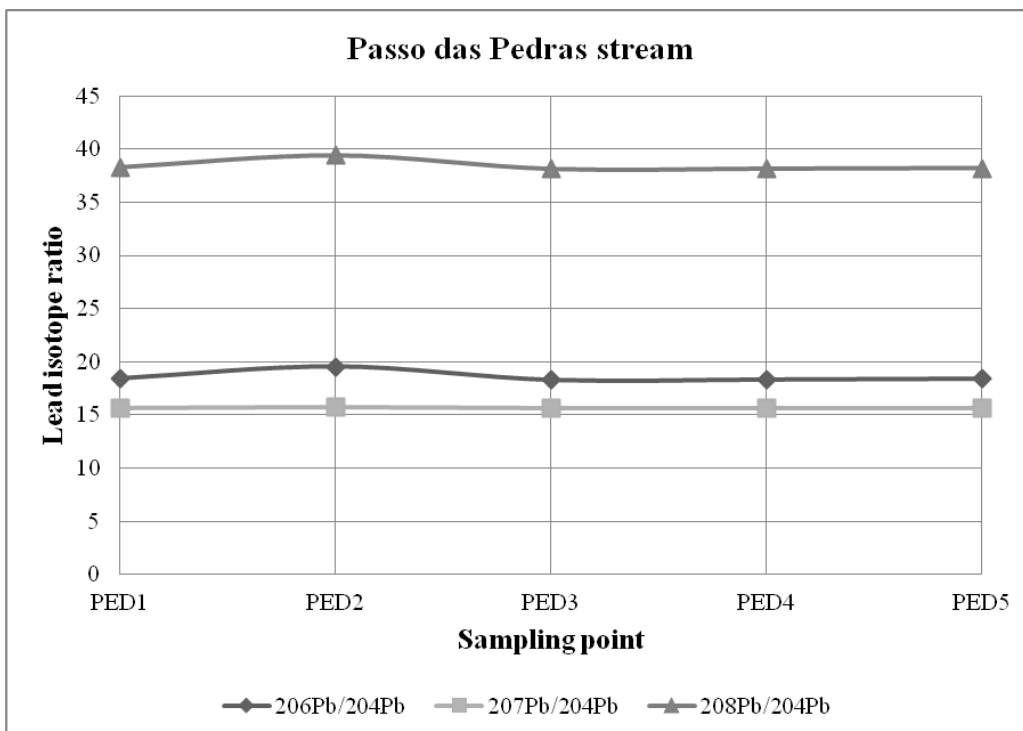
The distribution of lead isotopic ratios in the longitudinal profile of the Lami (LAM), Cavahada (CAV) and Passo das Pedras (PED) streams are presented in Fig. 4a, 4b and 4c, respectively.



**Fig. 4a** Lead isotope trajectories in Lami stream



**Fig. 4b** Lead isotope trajectories in Cavahada stream



**Fig. 4c** Lead isotope trajectories in Passo das Pedras stream

As can be seen, the trajectories are very linear in all streams except for a small variation registered in the sample named PED2.

## 5.2. Zinc

The determination of zinc isotope ratios in fifteen samples from three streams is expressed below (Table 2):

**Table 2:** Zinc isotope ratios determined in samples from Cavalhada (CAV), Lami (LAM) and Passo das Pedras (PED) streams.

Sampling point	$\delta^{66/64}\text{Zn}$	$2\sigma$	$\delta^{67/64}\text{Zn}$	$2\sigma$	$\delta^{68/64}\text{Zn}$	$2\sigma$
CAV1*	-	-	-	-	-	-
CAV2	0.2123	0.0468	0.4367	0.0441	0.5020	0.0478
CAV3	0.1573	0.0363	0.2176	0.0576	0.2545	0.0738
CAV4	0.1483	0.0734	0.1151	0.1078	0.1705	0.1453
CAV5	0.0496	0.0662	0.0138	0.0938	0.0116	0.1220
LAM1	0.0792	0.0404	0.1814	0.0225	0.1664	0.0330
LAM2	0.1104	0.0297	0.2213	0.0599	0.2222	0.0730
LAM3	0.1031	0.0214	0.1309	0.0727	0.1368	0.0825
LAM4	0.1115	0.0004	0.1739	0.0395	0.2086	0.0392
LAM5*	-	-	-	-	-	-
PED1	0.0932	0.0097	0.2077	0.0140	0.2473	0.0150
PED2	0.0945	0.0261	0.1426	0.0313	0.2399	0.0306
PED3	0.4663	0.0771	0.6195	0.0848	0.8622	0.1098
PED4	0.1317	0.1339	0.0825	0.1547	0.1382	0.1993
PED5	0.0585	0.0379	0.0735	0.0381	0.1264	0.0509

\* samples with mass interference

It is observed that the isotopic ratios  $\delta^{66}\text{Zn}$  are distributed in intervals of different amplitude in each sub-basin (LAM 0.079–0.111‰; CAV 0.050–0.212‰; PED 0.058–0.466‰).

The variation intervals of the ratio  $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  are:  $\delta^{67}\text{CAV}$  - 0.048–0.145‰;  $\delta^{67}\text{LAM}$  - 0.181–0.221‰ and  $\delta^{67}\text{PED}$  - 0.074–0.619‰. The variation intervals of the LAM samples is smaller than the others, whilst CAV had the highest and PED, the intermediary.

The variation intervals of the ratio  $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  are:  $\delta^{68}\text{CAV}$  - 0.014–0.437‰;  $\delta^{68}\text{LAM}$  - 0.033–0.082‰ and  $\delta^{68}\text{PED}$  - 0.015–0.199‰. The ordering of minor and major variations is the same as observed with  $\delta^{67}$ .

The distribution of zinc isotopic ratios in the longitudinal profile of the Lami (LAM), Cavalhada (CAV) and Passo das Pedras (PED) streams are presented in Fig. 5a, 5b and 5c, respectively.

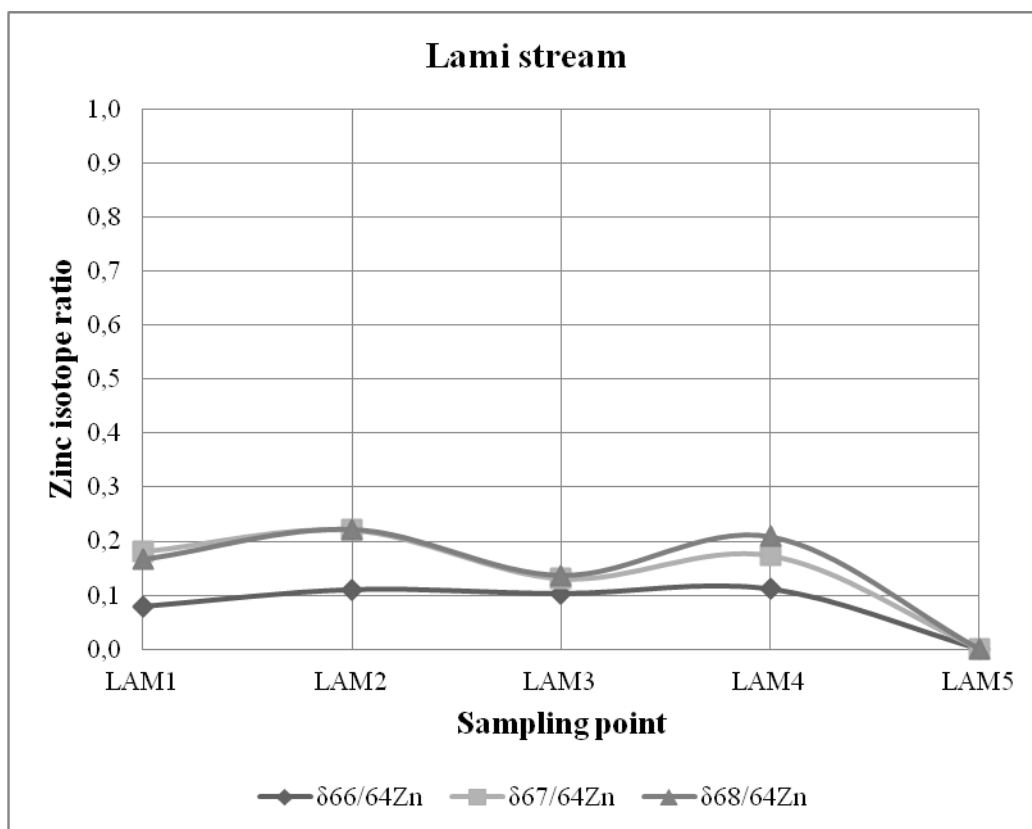
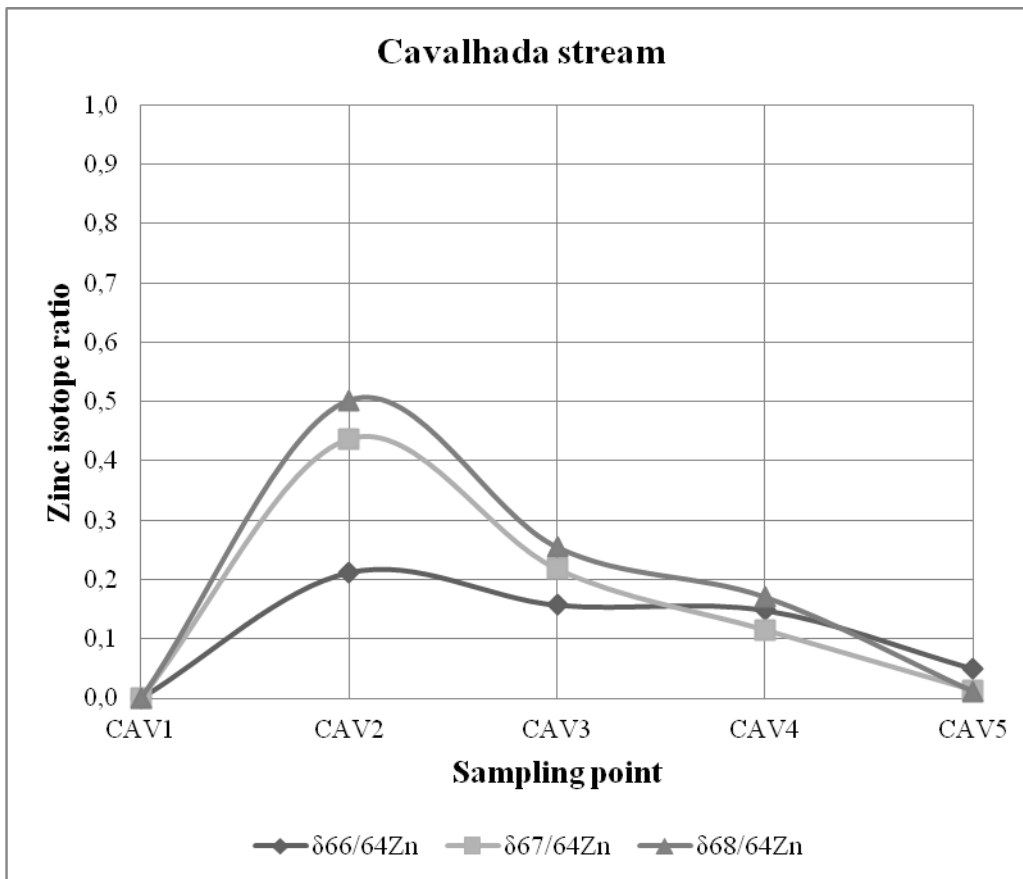
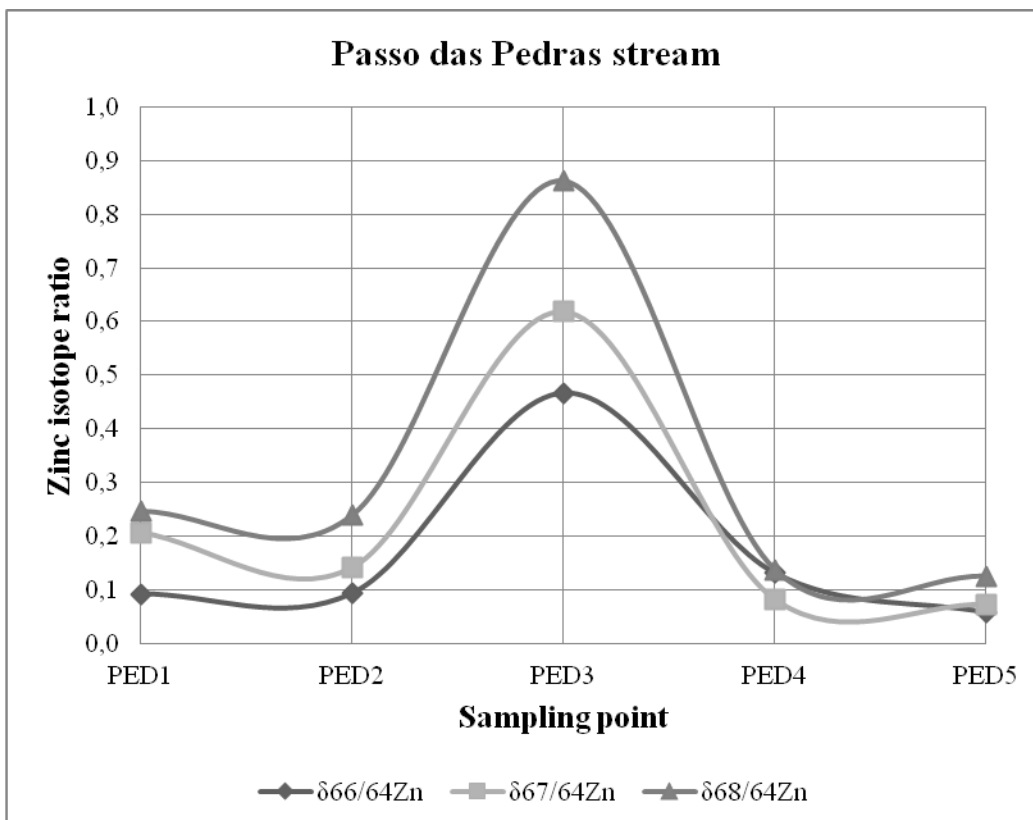


Fig. 5a Zinc isotope trajectories in Lami stream



**Fig. 5b** Zinc isotope trajectories in Cavahada stream



**Fig. 5c** Zinc isotope trajectories in Passo das Pedras stream

The trajectories depicted above shown high variation in zinc ratios and no common pattern between streams as seen in the case of lead isotope ratios.

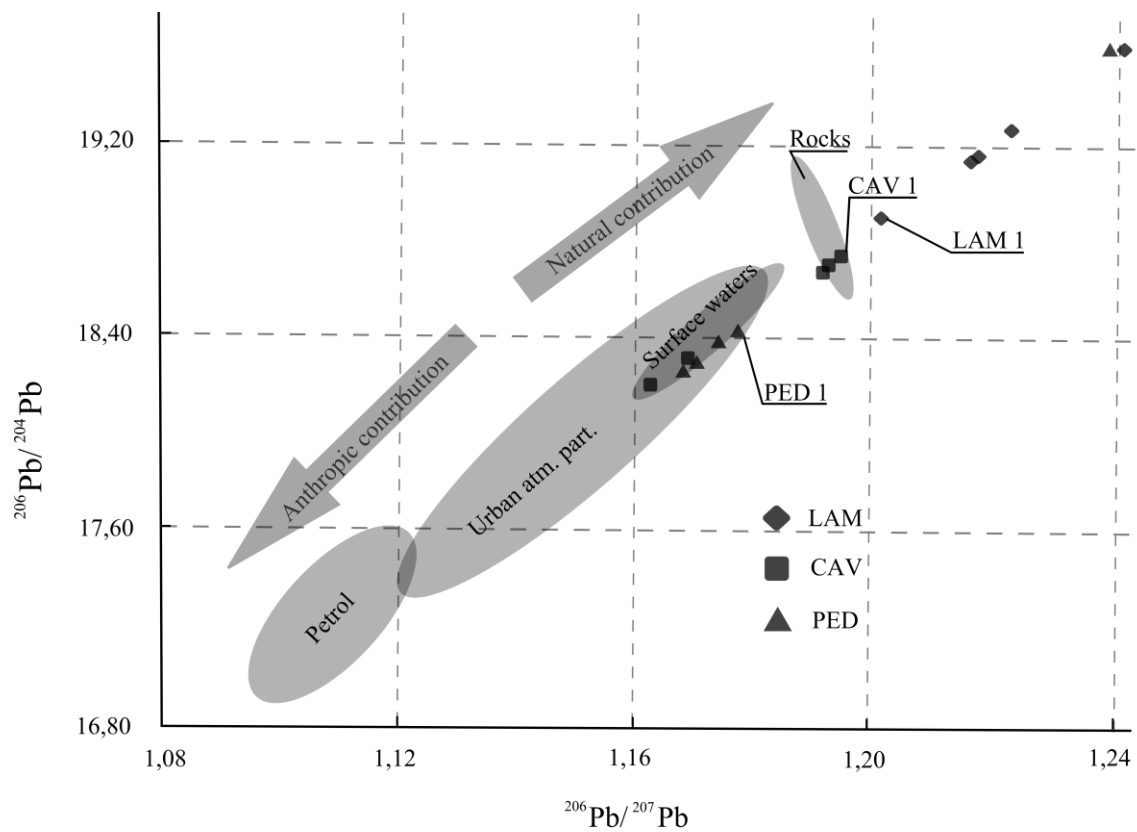
## 6. DISCUSSION

The trajectories analysis of lead (Figs. 4a-4c) and zinc (Figs. 5a-5c) isotope ratios reveals differences in the chemical behaviour of these elements. In the case of the lead, the ratio values are constant along the stream while zinc suffers with subtle variations. The previous graphics also shown that  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$  and  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$  and  $^{68}\text{Zn}$  are varying in same order of magnitude that the reference isotopes  $^{204}\text{Pb}$  and  $^{64}\text{Zn}$ , respectively.

If lead trajectories are monotonous the same are not applied to zinc isotopes. The data analysis allows us to assert that there is a relative enrichment of the  $^{64}\text{Zn}$  downward the Cavahada stream, which determines a stronger inclination of the  $\delta^{67}\text{Zn}$  and  $\delta^{68}\text{Zn}$  trajectories between CAV2 and CAV5. In the case of the sub-basin of the Passo das Pedras stream, the strong enrichment in heavy isotopes that occurred at PED3 should be related to the discarding of materials by midsize companies located on its upstream margins, a few hundred metres away from the sampling point. The situation registered in the Lami stream is diverse with zinc ratios trajectories showing weak variation when compared to Passo das Pedras and Cavahada streams, except for the tendency to reduce the ratios at the stream outlets.

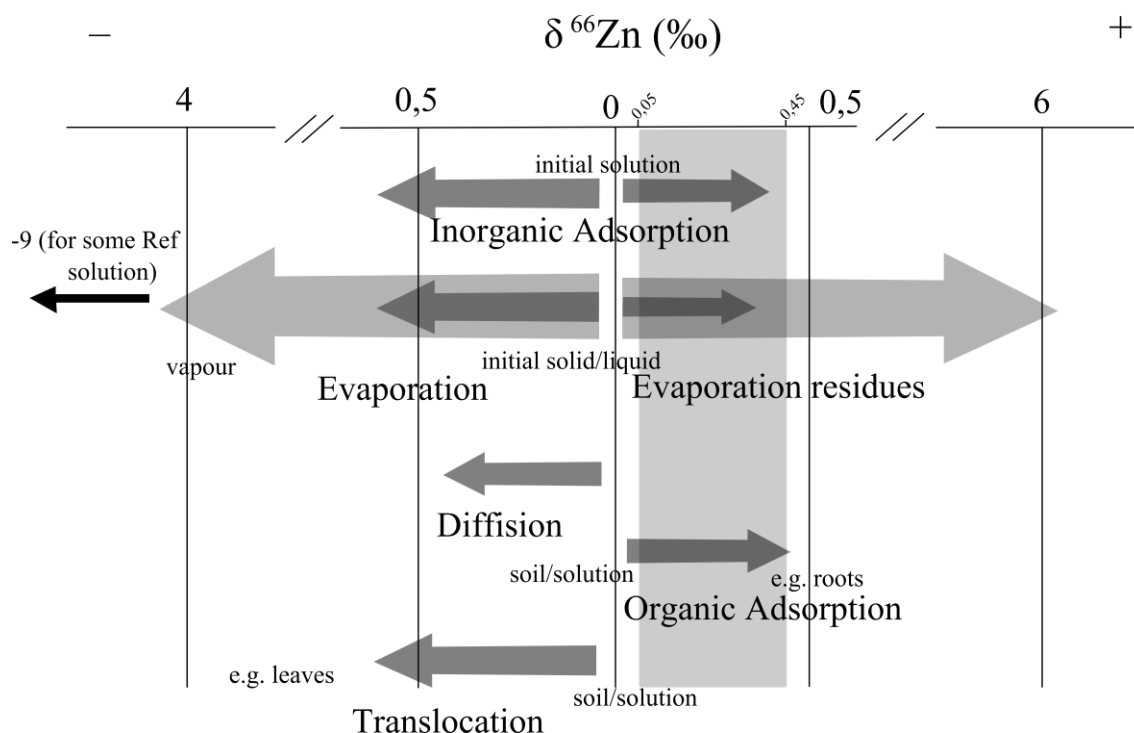
The lead and zinc isotope ratios in the studied areas are mostly similar to results obtained in other locations (Pb: Gioia et al. 2006; Zn: Chen et al. 2009). To help the investigation of potential sources, the data was plotted in binary graphics (Figs. 6, 7) as presented by Monna et al. (1994) and Cloquet et al. (2008):





**Fig. 6:** Distribution of the lead isotope ratios from fifteen samples and its relationship to fields of source material (according to Monna et al. 1994) Obs:  $R^2 = 0,9982$

The diagram above shows that lead apportion from anthropogenic sources is secondary and proportional to the level of urbanisation verified in each sub-basin.



**Fig. 7** Interval distribution of  $\delta^{66/68}\text{Zn}$  values in LAM, CAV and PED samples (grey vertical stripe) and its relationship with the main processes of isotopic fractionation (according to Cloquet et al. 2008)

**Note:** The size of arrows is proportional to the distribution ranges and can indicate the magnitude of fractionation

The  $\delta^{66}\text{Zn}$  data plotted in the reference graphic indicates that the abundance of this element in the fifteen samples is controlled by adsorption and evaporation processes (Fig. 7). That can be explained by isotopic composition of soil minerals that tends to be enriched with heavier isotopes if compared with water (Monna et al. 1994). The same situation is verified in the case of plants that remove preferentially heavier isotopes from interstitial solutions (Weiss et al. 2004).

## 7. CONCLUSION

The results of the lead and zinc isotope determinations in the suspended particulate matter from three distinctive hydrographic sub-basins located in southern Brazil reveal the dominance of natural over anthropogenic sources. For the lead isotopes, the main sources are surface waters and rocks, and for the zinc isotopes, sediments and vegetables (fragments of sticks and leaves). The data set also reflects, at some extent, the different levels of urbanisation, (in such a manner that) since the ordering based on this criteria was corroborated by the isotopic composition of the samples. Nevertheless, the anthropogenic contribution, whose influence is evident on the organoleptic aspect of the river water, does not impose major changes in the isotopic content of the selected environments. Minor variations are typical of relatively short water courses, which do not allow the establishment of an extensive and deep process of partitioning.

**ACKNOWLEDGMENTS**

We would like to thank Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) for providing a scholarship to the main author and also the Géosciences Environnement Toulouse (GET), in the name of Prof. Michel Loubet and Prof. Jérôme Viers, for supporting the isotope analyses.

**REFERENCES**

Azar C, Holmberg J, Lindgren K (1996) Socio-ecological indicators for sustainability. *Ecol. Econ.* 18:89-112

Bullhofer A, Rosman KJR (2000) Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 64:3.251-3.262.

Chen JB, Gaillardet J, Louvat P, Huon S (2009) Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 73:4060-4076.

Cloquet C, Carignan J, Lehmann MF, Vanhaecke F (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 390:451-463.

Frische R, Esser G, Schonborn W, Klopffer W (1982) Criteria for assessing the environmental behavior of chemicals: Selection and preliminary quantification. *Ecotox. Environ. Safe.* 6:283-293.

Gioia SMCL, Pimentel MM, Tessler M, Dantas EL, Campos JEG, Guimaraes EM, Maruoka MTS, Nascimento ELC (2006) Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília - central Brazil. *Sci. Total Environ.* 356:125-142.

Glazovskaya MA (1963) On geochemical principles of the classification of natural landscapes. *Int. Geol. Rev.* 5:1403-1430.

Glazovskaya MA (1990) Methodological guidelines for forecasting the geochemical susceptibility of soils to technogenic pollution. *ISRIC - World Soil Information, Netherlands*, pp. 46.

Hall D, Lobina E, Viero OM, Maltz H (2002) Water in Porto Alegre, Brazil: accountable, effective, sustainable and democratic. PSIRU-DMAE. <http://www.psir.org/reports/2002-08-W-dmae.pdf>. Accessed 09 December 2011.

Klopffer W (1994) Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products - Part 1: General Assessment Principles. *Environ. Sci. Pollut. R.* 1:47-53.

Marechal CN, Telouk P, Albarede F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* 156:251-273.

Meadows DH (1978) Limites do crescimento: um relatório para o projeto do Clube de Roma sobre o dilema da humanidade. *Perspectiva*, Sao Paulo.

Menegat R (2006) Cultura urbana: como viver num gigantesco e insustentável organismo?. AJURIS, Porto Alegre.

\_\_\_\_\_, Porto ML, Carraro CC, Fernandes LAD (1998) Atlas Ambiental de Porto Alegre. UFRGS, Porto Alegre.

Mirlean N, Roisenberg A (2007) Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate-fertilizer production emission (southern Brazil). Environ. Geochem. Hlth. 29:179-187.

Monna F, Ben-Othman D, Luck JM (1994) Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. Sci. Total Environ. 166:19-34.

Naveh Z (1982) Landscape ecology as an emerging branch of human ecosystem science. In: Advances in Ecological Research 12. Academic Press, London, pp. 189-237.

\_\_\_\_\_ (1994) Introduction to landscape ecology as a practical transdisciplinary science of landscape study, planning, and management. In: Cattaneo D and Semenzato P (ed), Atti del XXXI corso "Landscape Ecology". Università degli studi di Padova Dipartimento Territorio e Sistemi Agroforestali. pp. 38-40.

\_\_\_\_\_ (1995) Interactions of landscapes and cultures. Landscape Urban Plan. 32:43-54.

\_\_\_\_\_ (2000) What is holistic landscape ecology? A conceptual introduction. Landscape Urban Plan. 50:7-26.

Palm V, Ostlund C (1996) Lead and zinc flows from technosphere to biosphere in a city region. Sci. Total Environ. 192:95-109.

Peel MC, Finlayson BL, McMahon TA (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrol. Earth Syst. Sc. 11:1633-1644.

Perel'man AI (1986) Geochemical barriers: theory and practical applications. Appl. Geochem. 1:669-680.

Pichat S, Douchet C, Albarede F (2003) Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. Earth Planet. Sc. Lett. 210:167-178.

Pokrovsky OS, Viers J, Freydier R (2005) Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. J. Colloid Interf. Sci. 291:192-200.

Rose S, Shea JA (2007) Environmental geochemistry of trace metal pollution in urban watersheds. In: Sarkar D et al. (ed.) *Developments in Environmental Sciences Volume 5: Concepts and Applications in Environmental Geochemistry*. Elsevier, pp. 99-131.

Skopek V, Bartos M (1988) An Anthro-ecological Approach to Landscape Use Optimization. *Geojournal* 17:365-372.

Svirezhev YM, Svirejeva-Hopkins A (1998) Sustainable biosphere: critical overview of basic concept of sustainability. *Ecol. Model.* 106:47-61.

Tucci CEM (2008) Urban Waters. *Estudos Avançados* 22:97-112.  
[http://www.scielo.br/pdf/ea/v22n63/en\\_v22n63a07.pdf](http://www.scielo.br/pdf/ea/v22n63/en_v22n63a07.pdf). Accessed 09 November 2011.

United Nations (1987) *Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and Development*. Oxford University Press: New York, pp. 400.

US Environmental Protection Agency - USEPA (1986) *The National Water Quality Inventory: Report to Congress*. USEPA, Washington D.C., pp. 191.

Weiss DJ, Kober B, Dolgoplova A, Gallagher K, Spiro B, Le Roux G, Mason TFD, Kylander M, Coles BJ (2004) Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS. *Int. J. Mass Spectrom.* 232:205-215.

## **8. Artigo III**

### **Correlation Between Stable Lead Isotopes in Urban Streams and Regional Waters: A Case-Study in Porto Alegre Metropolitan Area, Southern Brazil**

Correlação entre isótopos estáveis de chumbo em arroios urbanos e em águas regionais: um estudo de caso na Região Metropolitana de Porto Alegre, Região Sul do Brasil

Artigo submetido à **Isotopes in Environmental and Health Studies**



**Stable lead isotope correlation between urban streams and regional waters: The case of the Porto Alegre metropolitan area, Southern Brazil**

Journal:	<i>Isotopes in Environmental &amp; Health Studies</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Miduqno, Rafael; FEPAM, DRH/SEMA; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Mineralogia e Petrologia Roisenberg, Ari; Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Departamento de Mineralogia e Petrologia Loubet, Michel; Universite Paul Sabatier, Geosciences Environnement Toulouse - GET
Keywords:	isotope geochemistry < Isotope geology, heavy isotopes < Isotope measurements, methods and equipment, water cycle < Isotope geology

SCHOLARONE™  
Manuscripts



**Correlation between stable lead isotopes in urban streams and regional waters: a case-study in Porto Alegre metropolitan area, southern Brazil**

R. Midugno<sup>a1</sup>, A. Roisenberg<sup>a</sup> and M. Loubet<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>b</sup> Geosciences Environnement Toulouse (GET), Universite Paul Sabatier, Toulouse, France

**Abstract**

In order to trace sources of metal pollution in three representative urban watersheds located in Porto Alegre City and inserted on the Guaiba Hydrographic Basin, Southern Brazil, an isotopic survey based on lead isotopic composition of stream sediments was conducted. Fifteen samples were prepared and analysed in an MC-ICP-MS machine. The isotopic  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the suspended fractions ranged from 1,1637 to 1,2444. To take into account regional sources, five samples were collected in surrounding areas: three on Lake Guaiba and two located at the Jacui and Gravatai River outlets. The data confrontation indicated that anthropogenic sources, represented by the highest ratios, were responsible for a significant amount of metal charges released into water bodies. Nevertheless, the environmental impact due to the growth of urban areas (highly-concentrated urban areas, high population densities) remains lower than the natural attenuation capacity provided by high quantities of rainfall and other factors.

**Keywords:** lead isotopes, surface water pollution, urban pollution, geochemical analysis, land use impact

---

<sup>1</sup> corresponding author: Email [rafael.midugno@ufrgs.br](mailto:rafael.midugno@ufrgs.br)

## **1 Introduction**

Environmental changes due to human activities pose a constant threat to the Nature's wellbeing. In order to evaluate the significance of anthropogenic impacts, stable isotopes analysis offers a cost-effective response on both a local and regional scale. This involves the conduction of hydrogeochemical surveys in order to verify pollutant sources.

Technological advances in stable isotope measurements, carried out by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), have aided the exploration of the isotopic variability of elements such as Pb and other non-traditional isotopes (Zn, Cu, Fe, Hg) [1] [2]. Analytical protocols for these elements have been developed since the late 1980s and were adapted during the 1990s and 2000s [3] to different materials and scenarios. Due to the constant presence of Pb in anthropogenic materials, the isotopic variations of Pb have been extensively used worldwide to diagnose urban environments and help with the description of geochemical processes [4].

## **2 The study area**

Porto Alegre (Figure 1), the southernmost state capital of Brazil and its drainage is inserted on the Guaíba Hydrographic Basin and, to a large extent, in the Guaíba Hydrographic Region. The city is limited in the West by Lake Guaíba (also known as Guaíba River), a vast water body which primarily receives discharges from the Jacuí and Gravataí rivers. Both courses receive significant inputs of agrochemicals (chemical pesticides) due mainly to rice plantations in the flood areas, although the River Gravataí also presents organic and inorganic pollution reflecting untreated sewages from highly urbanised areas.

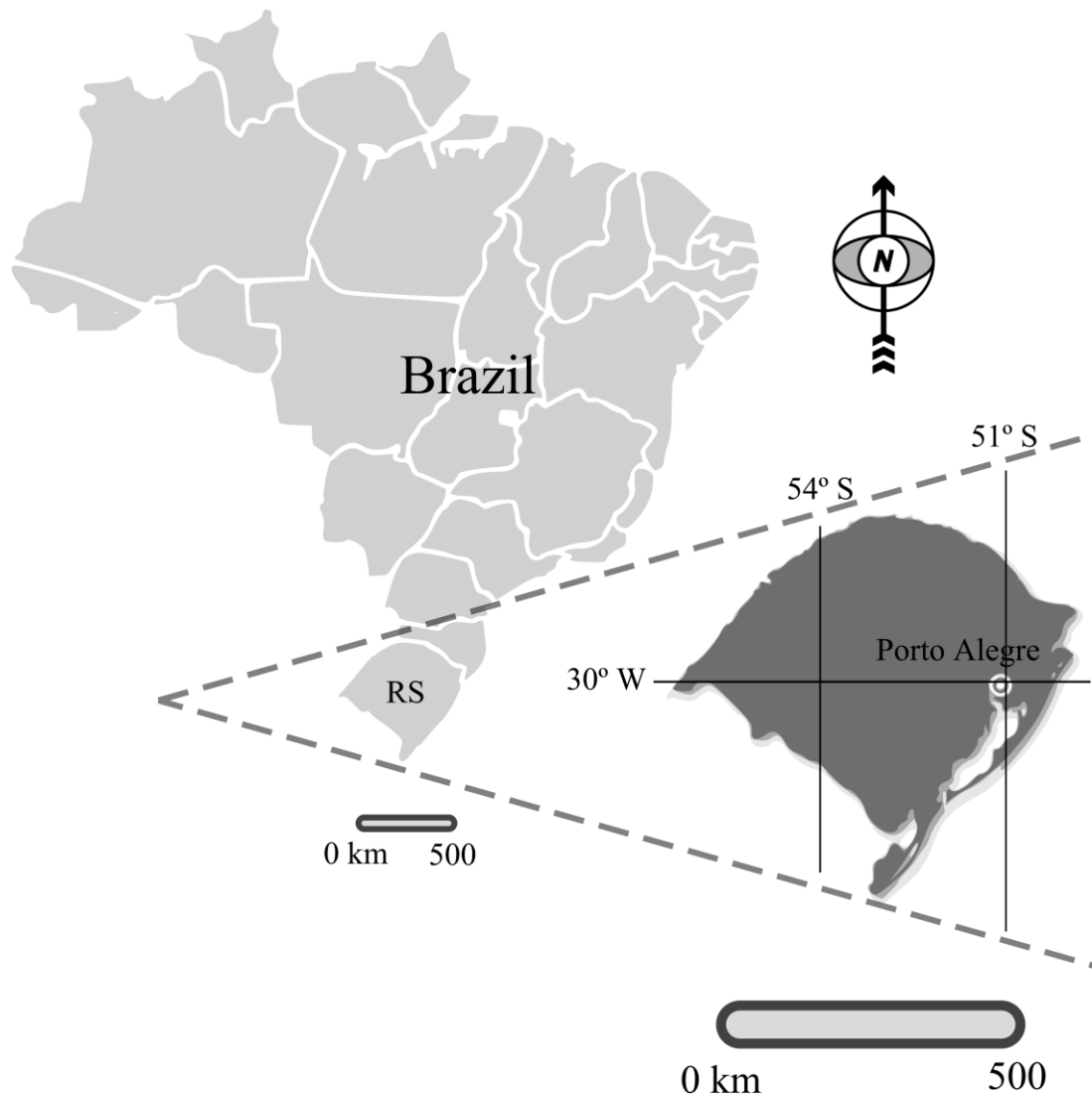
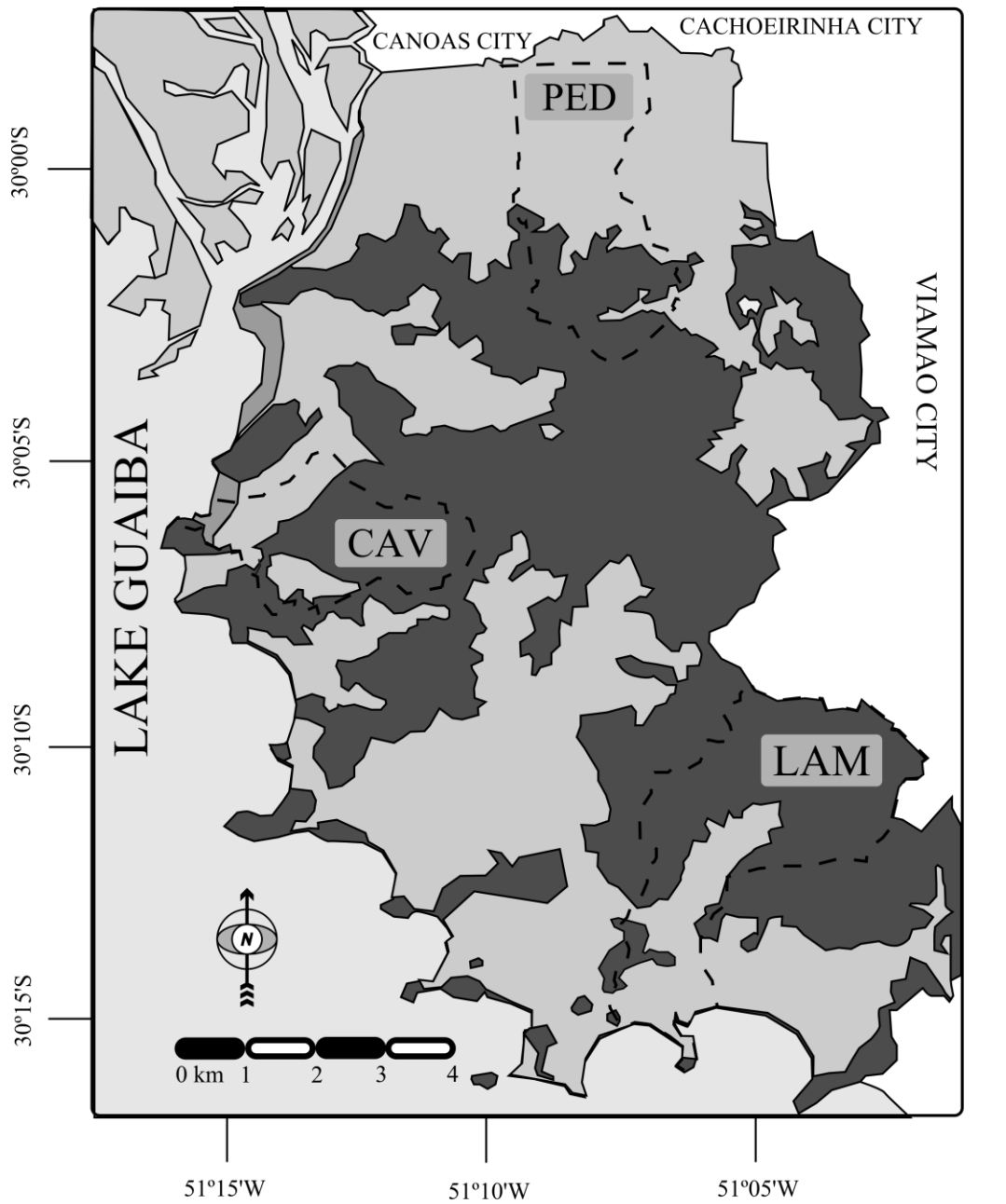


Figure 1. Location of the study area.

Note: RS = Rio Grande do Sul State.

The area is subjected to humid subtropical climate conditions, with average annual rainfall of approximately 1250 mm. It is extensively covered by podzols and planosols developed over a Proterozoic Granitic-gnaissic Shield and Cenozoic to Tertiary sedimentary deposits. Quaternary sediments are restricted to the main streams (Figure 2).



**LEGEND**









- |   |                    |   |  |
|---|--------------------|---|--|
|  | CENOZOIC DEPOSITS  |  | WATER BODY                               |
|  | PROTEROZOIC ROCKS  |  | WATER COURSES                            |
|  | LANDFILLS          |  | BORDER LINES                             |
|  | SURROUNDING CITIES |  | STUDY SUB-AREAS<br>(HYDROGRAPHIC BASINS) |

Figure 2. Geology of the study area.

Together with the natural geochemical background sources, there are also anthropogenic contributions (urban runoff, domestic sewage) which result in a complex chemical composition where lead isotopes can be used as effective tracers in order to evaluate the human effects on the geochemical landscape.

### **3 Materials and methods**

The present study involved the sampling of suspended sediments along three urban streams (Lami, Cavahada and Passo das Pedras streams) which represented different geochemical scenarios, ranging from rural to heavily urbanised areas. In order to take into account regional reference values, additional samples were collected in the mouths of the rivers Jacui and Gravatai, and in Lake Guaiba. The sampling sites are described as follows:

- Lami (LAM), Cavahada (CAV) and Passo das Pedras (PED) streams: station 1 represents the stream springs corresponding to background values; stations 2 and 3 represent the middle course and stations 4 and 5 the low course of the river's profile.

- Lake Guaiba (GNC, GCC, GSC) represents the end-member of the hydrographic region.

- Jacui and Gravatai river mouths (JAC, GRA) represent the regional major contributors which reach the Lake Guaiba, showing no influence in the studied urban streams.

The water sampling and preservation procedures were conducted in accordance with EPA's Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater [5], using high density polypropylene (HDPE) 0,5 L bottles for storage. Sample filtration was carried out at the field sites in order to separate the suspended fraction, using a holder connected to a manual pump and filtration membranes (0,22  $\mu\text{m}$  cellulose acetate-cellulose nitrate). As the quantity of suspended material was variable, the number of membranes required to filter it also varied from point to point.

Physicochemical analyses were performed following the current Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater methodologies [6].

The isotope analysis comprised the digestion of the suspended fraction through sequential acid attacks (HCl-HNO<sub>3</sub>-HF) in order to completely dissolve constituents. The sample treatment was concluded with the separation of lead in microcolumns in accordance with the chemical protocol developed at Lyon University [7]. The stream samples and samples from Lake Guaiba and JAC and GRA rivers were analysed on a

MC-ICP-MS Thermo-Finnigan Neptune, using the same protocol, at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie LMTG (Université Paul Sabatier – UPS, Toulouse, France) and at the Laboratório de Geologia Isotópica - LGI,(Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Brazil).

## **4 Results and discussion**

### ***4.1 Considerations on the physicochemical data***

Physicochemical data are presented in Tables 1(a), 1(b) and 1(c), respectively to streams LAM, CAV and PED. In Table 2 physicochemical data corresponds to Lake Guaíba and to JAC and GRA rivers. The results were evaluated according to federal quality standards and criteria, defined in the current Brazilian environmental regulation, the CONAMA 357/2005 [8] which is analogue to the current United States regulation [9] based on the 1977 Clean Water Act [10] and the 1987 Quality Criteria for Water – The EPA's Goldbook [11]: Class 1 and 2 in CONAMA represents Class AA, A (all designated uses) and B (all designated uses except domestic water supply, primary contact recreation, etc); Classes 3 and 4 represent Class C (industrial water supply, secondary contact recreation, navigation, etc). The results are presented in Tables 1(a), 1(b), 1(c) and 2.

The data was normalised using enrichment factor (EF) calculations for the most significant heavy metals. The EFs for the elements were obtained by putting the content at any sample point over its content at sample point 1 or the spring point. We considered the spring points as background values for each watershed.

Table 1(a). Physicochemical data of stream waters LAM (mg L<sup>-1</sup> except for pH).

<i>Parameter/Station</i>	<i>LAM1</i>	<i>LAM2</i>	<i>LAM3</i>	<i>LAM4</i>	<i>LAM5</i>	<i>Conama limit values</i>
OBD	9,4	7,1	7,5	7,4	9,9	5/10
OCD	30	22,8	24,2	23,7	31,8	–
pH	6,3	6,2	6,8	6,6	6,4	6 to 9
∑Fe	0,42	1,32	2,29	1,67	1,53	0,3/5
∑Mn	<0,001	0,06	<b>0,11</b>	0,06	0,09	0,1/0,5
Al	<b>0,33</b>	<b>2,00</b>	<b>1,36</b>	<b>1,43</b>	<b>0,65</b>	0,1/0,2
Cu	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,14</b>	<0,002	0,009/0,01
Zn	0,02	0,03	0,02	0,03	0,1	0,18/5
∑Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Cd	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,001/0,01
Pb	<b>0,05</b>	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01/0,033
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002/0,002

Note: in bold, values which exceeded the limits of CONAMA's Class 2. In the righter most column, limit values from Class 3.

Table 1(b). Physicochemical data of stream waters CAV (mg L<sup>-1</sup> except for pH).

<i>Parameter/Station</i>	<i>CAV1</i>	<i>CAV 2</i>	<i>CAV 3</i>	<i>CAV 4</i>	<i>CAV 5</i>	<i>Conama limit values</i>
OBD	6,9	7,4	7,1	7	7,7	5/10
OCD	20,8	22,4	21,6	21,2	24	–
pH	5,3	5,9	5,7	7,2	7,2	6 to 9
∑Fe	0,58	0,45	0,65	1,41	1,51	0,3/5
∑Mn	<b>1,34</b>	0,04	0,08	0,21	0,19	0,1/0,5
Al	<b>0,35</b>	<b>0,25</b>	0,15	<b>0,35</b>	<b>0,22</b>	0,1/0,2
Cu	<b>0,27</b>	<0,002	<0,002	0,01	<b>0,02</b>	0,009/0,01
Zn	0,07	0,02	0,07	0,08	0,09	0,18/5
∑Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Cd	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,001/0,01
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01/0,033
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002/0,002

Note: in bold, values which exceeded the limits of CONAMA's Class 2. In the righter most column, limit values from Class 3.

Table 1(c). Physicochemical data of stream waters PED (mg L<sup>-1</sup> except for pH).

<i>Parameter/Station</i>	<i>PED1</i>	<i>PED 2</i>	<i>PED 3</i>	<i>PED 4</i>	<i>PED 5</i>	<i>Conama limit values</i>
OBD	9	9,1	<b>54,1</b>	<b>52,3</b>	8,5	5/10
OCD	27,7	28,6	184	176	26,9	–
pH	5,8	7,0	7,5	7,4	7,2	6 to 9
∑Fe	0,3	1,51	2,79	3,57	1,98	0,3/5
∑Mn	<0,001	0,1	<b>0,45</b>	<b>0,5</b>	<b>0,45</b>	0,1/0,5
Al	<b>0,40</b>	<b>0,26</b>	<b>0,33</b>	<b>0,26</b>	<b>0,28</b>	0,1/0,2
Cu	<0,002	<0,002	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<0,002	0,009/0,01
Zn	0,07	0,02	0,13	0,13	0,03	0,18/5
∑Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,26</b>	0,05
Cd	0,003	0,005	0,004	0,005	<b>0,05</b>	0,001/0,01
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01/0,033
Hg	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,0002/0,002

Note: in bold, values which exceeded the limits of CONAMA's Class 2. In the righter most column, limit values from Class 3.

Table 2. Physicochemical data of waters from Lake Guaiba (GNC, GCC and GSC), JAC and GRA rivers.(mg L<sup>-1</sup> except for pH)

<i>Parameter/Station</i>	<i>JAC</i>	<i>GRA</i>	<i>GNC</i>	<i>GCC</i>	<i>GSC</i>	<i>Conama limit values</i>
OBD	0,5	5,2	0,9	1,2	0,6	5/10
OCD	13,1	30,6	14,1	14,5	11,2	–
pH	6,9	6,6	7	7	7	6-9
∑Fe	2370	2350	4560	2680	2680	0,3/5
∑Mn	0,035	0,061	0,086	0,031	0,029	0,1/0,5
Al	<b>9,0</b>	<b>4,0</b>	<b>7,9</b>	<b>5,2</b>	<b>5,0</b>	0,1/0,2
Cu	0,004	<b>0,004</b>	0,009	0,004	0,005	0,009/0,01
Zn	0,011	0,050	0,018	0,028	0,046	0,18/5
∑Cr	<b>0,005</b>	0,005	0,007	0,009	0,007	0,05
Cd	<0,002	0,001	<0,002	<0,002	<0,002	0,001/0,01
Pb	<0,003	0,02	<0,003	<0,003	<0,003	0,01/0,033
Hg	0,00011	<0,00002	0,00017	<b>0,00100</b>	0,00010	0,0002/0,002

Note: in bold, values which exceeded the limits of CONAMA's Class 2. In the righter most column, limit values from Class 3.



The Al concentrations in the GUA, JAC and GRA samples were higher (4,00 to 9,00 mg L<sup>-1</sup>) than the urban streams (0,15 to 2,00 mg L<sup>-1</sup>). Higher values were expected due to the influence of the volcanic sediment provenance. The highest contents in urban stream samples were detected in LAM, as this stream is developed on a lacustrine paleoenvironment terrain with high content of clay minerals (Figure 3(a)). It should be noted that Al content in GUA sediments was similar to the content in the JAC, demonstrating the control demanded by the latter with regards the distribution of this element (Figure 3(a)). The Al concentration in GUA tended to decline in response to discharges of rivers and streams draining granitic terrains. The EF indicated that the aluminium content in LAM was substantial while CAV and PED registered the diminution of this metal (Figure 3(b)).

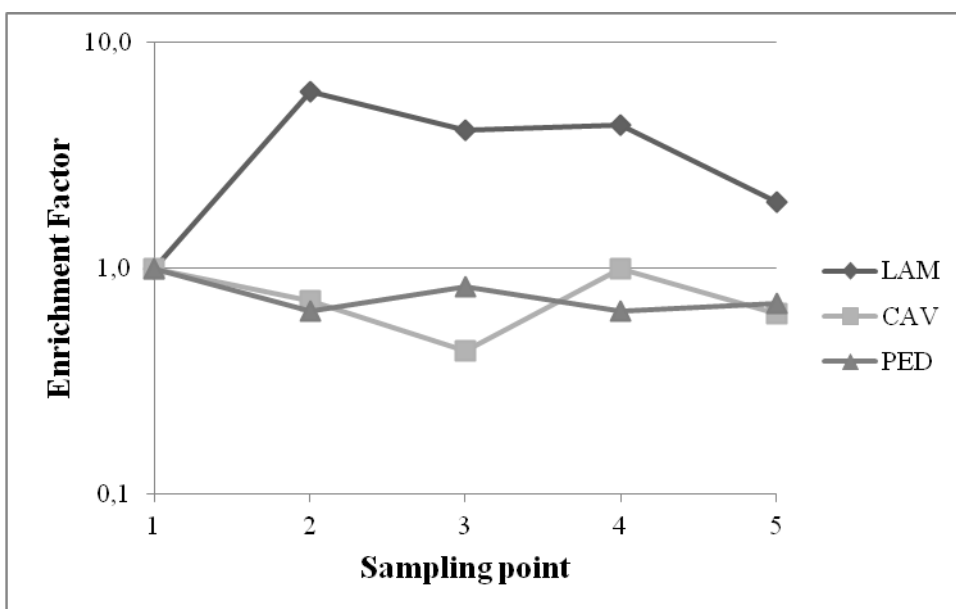


Figure 3(a). Al concentration in JAC, GRA, GUA (GNC, GCC and GSC). Urban streams are represented by a mean value.

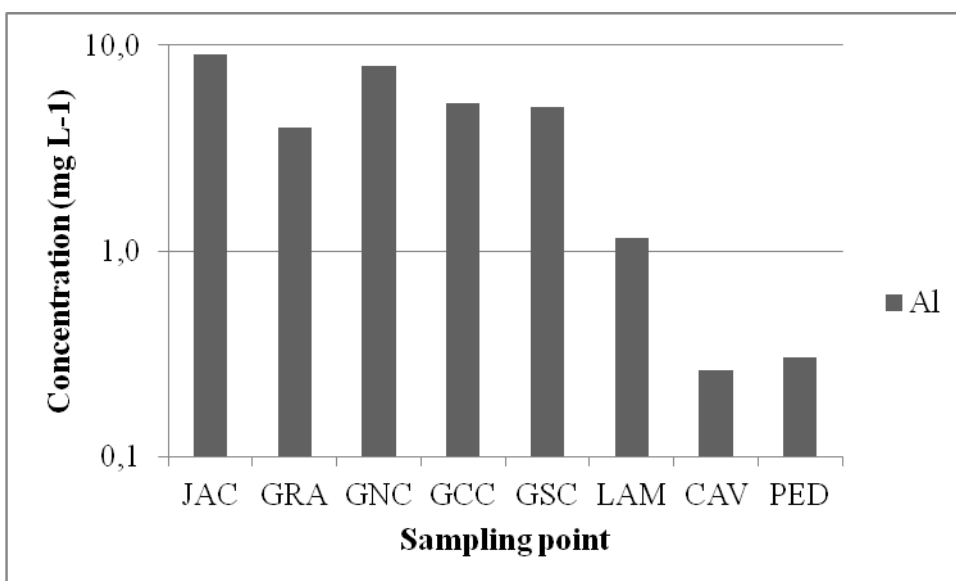


Figure 3(b). Al enrichment factors in streams.

The Fe exhibited identical behaviour, which could be explained by the Al with higher concentrations in the GUA, JAC and GRA samples ( $2.350$  to  $4.560$   $\text{mg L}^{-1}$ ), compared to LAM, CAV and PED ( $0,30$  to  $3,57$   $\text{mg L}^{-1}$ ). This was due to the basaltic provenance of sediments (Figure 4(a)). The enrichment factor trajectories were also similar except for the difference in the magnitude of the concentration values: PED was 2 times higher than the CAV, while in LAM the values were transitional (Figure 4(b)).

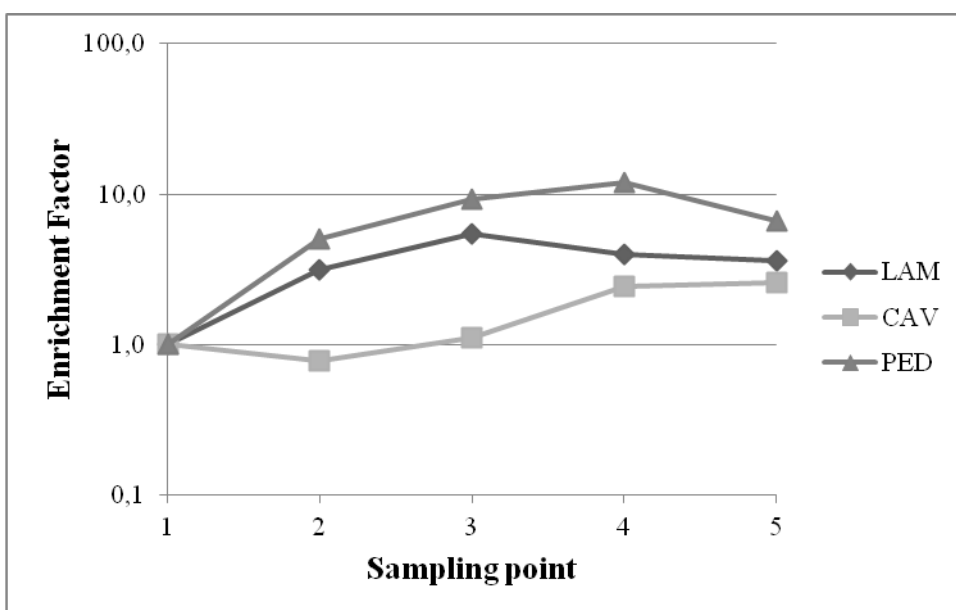


Figure 4(a). Fe concentration in JAC, GRA, GUA (GNC, GCC and GSC). Urban streams are represented by a mean value.

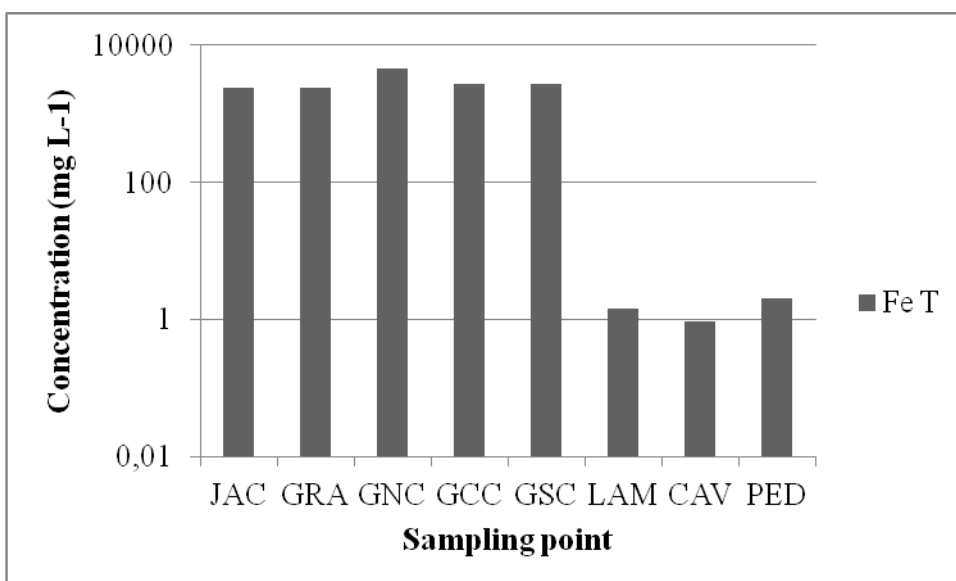


Figure 4(b). Fe enrichment factor in streams.

The Zn showed higher concentrations in the urban streams (0,02 to 0,13 mg L<sup>-1</sup>) in relationship to the GUA, JAC and GRA samples (0.011 to 0.050 mg L<sup>-1</sup>) which may suggest galvanic effluent contributions. The zinc content in PED was higher than in LAM and slightly higher than in CAV, reflecting the degree of urbanisation (Figure 5(a)). The analyses of the EF indicated that the element varied significantly along the streams and basins, suggesting that this availability reflected anthropogenic inputs in the sampling points located in more urbanised sites (Figure 5(b)).

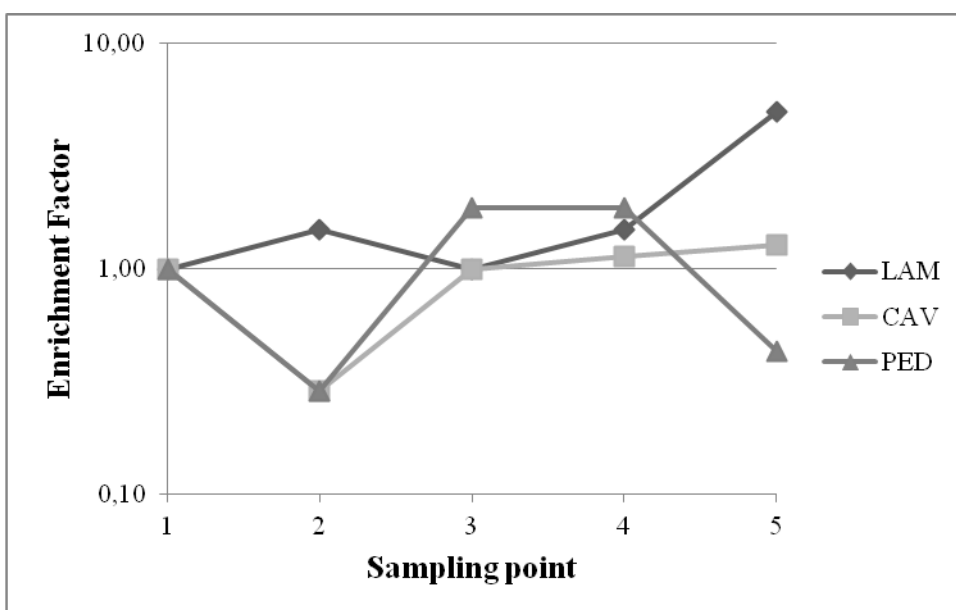


Figure 5(a). Zn concentration in JAC, GRA, GUA (GNC, GCC and GSC). Urban streams are represented by a mean value.

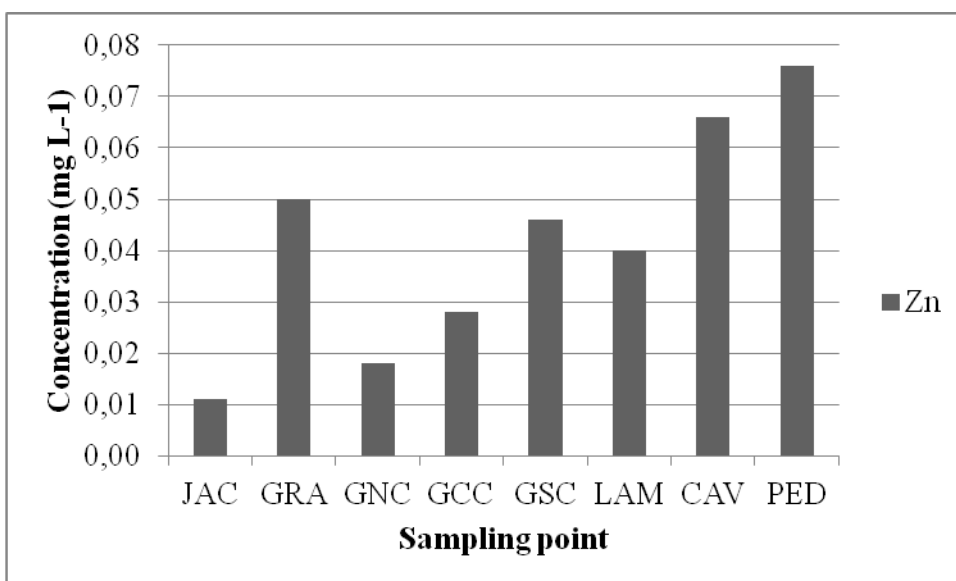


Figure 5(b). Zn enrichment factor in streams.

OCD was 4 times higher in PED than in the other two streams and 5 times higher than the average of GUA samples. The same ratio was also recognised with OBD concerning the streams, which was 13 times higher than in the lake and rivers. Data analysis found a greater dilution capacity for high-size water bodies and rivers, which was displayed by lower values. At the same time, this highlighted the distinction between urban sewage and industrial effluents, causing minor ratios OBD /OCD in river-lake settings.

#### **4.2 Lead isotopes distribution**

Isotopic ratios  $^{206/207}\text{Pb}$ ,  $^{206/204}\text{Pb}$  and  $^{208/206}\text{Pb}$  were determined in the stream samples (Table 3) and in Lake Guaiba and Gravatai and Jacui river samples (Table 4).

Table 3. Lead stable isotopes of LAM, CAV and PED stream samples.

<i>Sample</i>	$\delta^{206/207}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$	$\delta^{206/204}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$	$\delta^{208/206}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$
CAV1	1,1968	0,088	18,7264	0,358	2,0585	0,038
CAV2	1,1942	0,022	18,6786	0,261	2,0637	0,037
CAV3	1,1934	0,012	18,6481	0,079	2,067	0,022
CAV4	1,1702	0,021	18,3010	0,268	2,0905	0,025
CAV5	1,1637	0,024	18,2078	0,416	2,0935	0,020
LAM1	1,2033	0,012	18,8653	0,195	2,0635	0,026
LAM2	1,2444	0,022	19,5413	0,188	1,9888	0,012
LAM3	1,2258	0,009	19,2117	0,169	2,0239	0,020
LAM4	1,2189	0,023	19,0941	0,362	2,0325	0,039
LAM5	1,2203	0,014	19,1137	0,07	2,033	0,024
PED1	1,1788	0,012	18,4124	0,209	2,0789	0,029
PED2	1,2427	0,014	19,5398	0,084	2,0181	0,025
PED3	1,1694	0,048	18,2573	0,25	2,0872	0,036
PED4	1,1714	0,017	18,2876	0,199	2,0853	0,027
PED5	1,1755	0,012	18,3693	0,052	2,0792	0,022

Table 4. Lead stable isotopic analyses of GUA, JAC and GRA samples.

<i>Sample</i>	$\delta^{206/207}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$	$\delta^{206/204}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$	$\delta^{208/206}\text{Pb}$	<i>1</i> $\sigma$
JAC	1,1927	0,0184	18,5765	0,0186	2,0683	0,0021
GRA	1,1857	0,0153	18,4626	0,0148	2,0681	0,0016
CN	1,1889	0,0270	18,5199	0,0261	2,0753	0,0052
CC	1,1986	0,0160	18,6985	0,0163	2,0583	0,0019
CS	1,1979	0,0269	18,6883	0,0285	2,0619	0,0032
CTRL	1,1452	0,0475	17,8513	0,0478	2,1070	0,0053

The urban samples ranged from 1,1637 and 1,2444 ( $\delta^{206/207}\text{Pb}$ ), 18,2078 and 19,5413 ( $\delta^{206/204}\text{Pb}$ ) and 0,012 and 0,039 ( $\delta^{208/206}\text{Pb}$ ). The lake and river lead isotopic ratios varied between 1,1857 and 1,1986 for  $\delta^{206/207}\text{Pb}$ , 17,8513 and 18,6985 for  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  and 2,0583 to 2,1070 for  $\delta^{208/206}\text{Pb}$ .

The isotope compositions displayed a linear distribution in the water streams, while the lake (GUA) and the rivers GRA and JAC were slightly moved with a narrow distribution of values (Fig. 6).

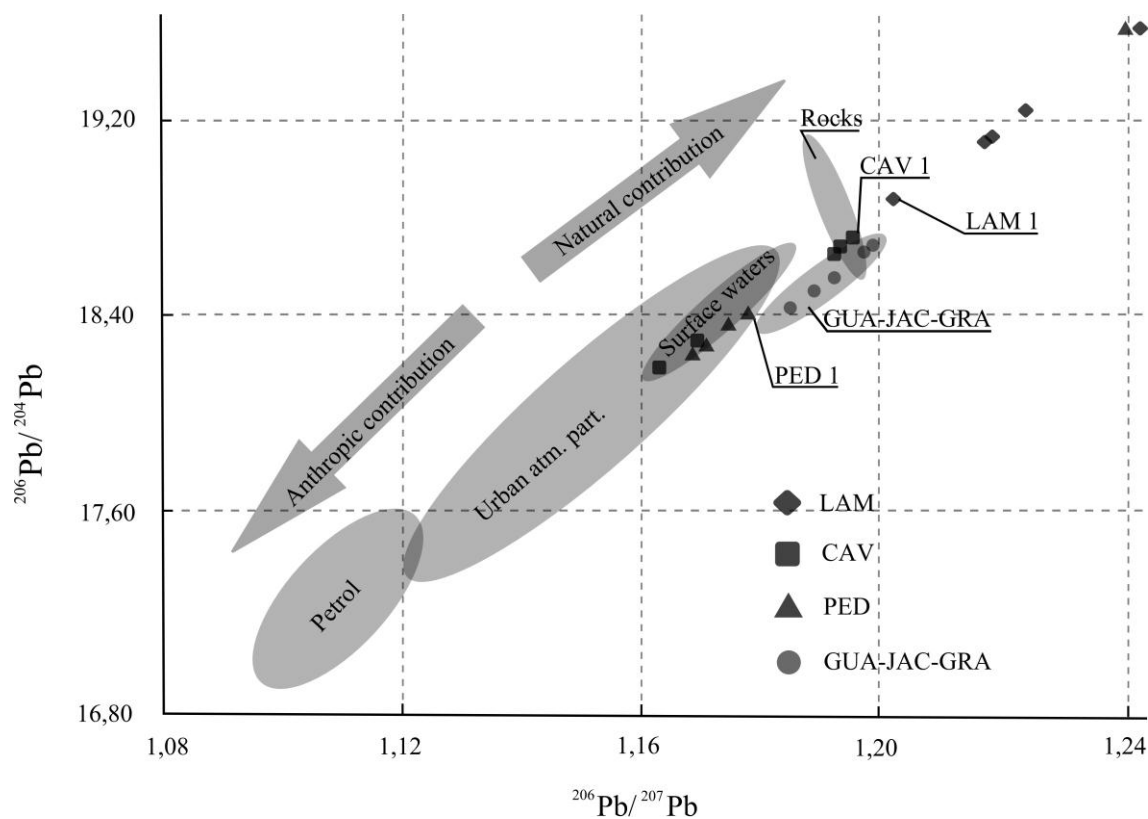


Figure 6. Lead isotope ratios and limits for  $\delta^{206/204}\text{Pb}$  vs  $\delta^{206/207}\text{Pb}$  in stream samples, Lake Guaiba and Gravatai and Jacui rivers.

Note: based on Monna *et al.* [12].

When comparing the results, it can be stated that urban stream samples cover a wider range of values while the distribution can be related both to urban atmospheric particulates (anthropic contributions) and geological fractions (natural contributions). Similar conditions were observed by Gioia *et al.* [13] in the city of Brasilia, central Brazil. The straight linearity of values in GUA, GRA e JAC clearly represents the interdependence of the lake water composition from the rivers.

The results obtained in the present study indicated low fractionation of lead isotopes. This fact was most probably related to the short length of the streams and the fact that geochemical processes along surface water streams were less effective than the biogeochemical processes with regards promoting isotope fractionation.

The evolution path of isotopic compositions from spring sites to downstream sites was quite variable. In the case of CAV, we saw a continuous decrease of values, which may reflect the mixture of source material, including anthropogenic materials. The values decreased in CAV4 and CAV5 because the samples were collected in more urbanised sites. The LAM samples did not display a constant tendency, with LAM1

yielding an isotopic ratio smaller than the downstream samples. This could be explained by the crescent contribution of natural materials carried by runoff in intermediary sites. The samples collected in PED sub-basin had very similar isotopic ratios, with the exception of PED2, where the isotopic ratio was much larger than the others. It is a sample site with a relative large area covered with dense vegetation in the surroundings. This environment could explain the high isotopic ratio.

Comparing the mean values obtained in each urban basin, it is possible to confirm that the highest ratios, related to natural materials, were detected in LAM samples, while the lowest values were detected in PED samples. The CAV samples were located in intermediary position, indicating that the use of isotopic ratios leads to the same result of landscape criteria.

As stated by Sivry *et al.* [14], relative enrichment in  $^{206}\text{Pb}$  in urban sites (+0.57 ‰) reflected the influence of urbanisation and anthropogenic sources on the water composition. These conditions explain the distribution of  $\delta^{206}\text{Pb}$  values in the water streams and the relatively homogeneous distribution in GUA, JAC and GRA (+0.31 ± 0.06 ‰, n = 3) compared with the urban streams (+0.16 ± 0.20 ‰ n = 15).

## 5 Conclusions

The stable lead isotopes analyses allowed for the investigation of potential sources of lead-based pollutants and other substances, both natural and anthropogenic, through the recognition of fields of provenance correlated to diverse geochemical landscapes. In this context, the results obtained at isotopic level were more conclusive if compared with conventional multi-elemental analysis. The higher level of efficiency of the methodology and the representativeness of the results reflected the inherent capacity of isotopes to retain the characteristics of the source materials. The isotopic analysis confirmed, quantitatively speaking, the previous landscape classification of urban basins of the Porto Alegre City, thus proving that it is possible to apply this framework to relatively small anthropised hydrographic basins.

The results indicated that the samples, comprising suspended fine-grained sediments, were composed predominantly of natural materials, while in highly impacted areas the isotopic ratios varied significantly in response to anthropogenic inputs.

The hydrographic basin formed by the Lami stream was the least urbanised among the studied basins and showed highest lead isotopic ratios while the Passo das Pedras basin, the more urbanised, exhibited the lowest ratios. The Cavahada basin is

located in a transitional urban landscape and, coherently displays isotopic ratios positioned between the other two.

The major metal content presented in the streams was lower than those detected in the rivers' mouths and along the lake because granitic substrata showed higher weathering resistance than basaltic rocks. On the other hand, Zn and other trace metals usually occur in higher concentrations due to higher quantities of anthropogenic materials carried by runoff and wastewater discharges.

Finally, when considering only this set of parameters and its water quality standards, it is obvious that in order to provide public water supply, a regular three-stage treatment plant is sufficient. This fact suggests that although Porto Alegre city receives a considerable amount of domestic sewage input, it nevertheless has better water conditions when compared with other large Brazilian cities. The same situation is verified regionally through the analysis of 5 (five) samples collected in representative locations (regional reference values). Overall, it can be stated that the Porto Alegre metropolitan area maintains a relatively good water quality in the Brazilian scenario.



**Acknowledgments**

We would like to thank the Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq for the doctoral scholarships to RM and also to the Geosciences Environnement Toulouse - GET (University Paul Sabatier).

## References

1. J.E. Sonke, Y. Sivry, J. Viers, R. Freydier, L. Dejonghe, L. Andre, J.K. Aggarwal, F. Fontan, and B. Dupre, Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter, *Chem. Geol.* **252**, 145 (2008).
2. F. Albarede, and B. Beard, Analytical methods for non-traditional isotopes. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 113 (2004).
3. C. Johnson, B. Beard, and F. Albarede, Geochemistry of non-traditional stable isotopes – Preface & Acknowledgements. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, vi (2004).
4. G. Charalampides, and O. Manoliadis, Sr and Pb isotopes as environmental indicators in environmental studies. *Environ. Int.* **28**, 147 (2002).
5. United States Environmental Protection Agency – USEPA, *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*, (EPA, Cincinnati, 1982).
6. A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice, and A.E. Greenberg (Eds.), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. (APHA, Washington, 2005).
7. C.N. Marechal, P. Telouk, and F. Albarede, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chem. Geol.* **156**, 251 (1999).
8. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, *Resolucao n° 357*, (Ministerio do Meio Ambiente, Brasilia, 2005).
9. United States Environmental Protection Agency – EPA, Water Quality Standards for Surface Waters, <<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/>> (2012).
10. United States Environmental Protection Agency – EPA, *Clean Water Act of 1977*. (USEPA, Washington D.C., 1977)
11. United States Environmental Protection Agency – EPA, *Quality Criteria for Water 1986*. (USEPA, Washington D.C., 1987).
12. F. Monna, D. Ben-Othman, and J.M. Luck, Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France):

- constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Total Environ.* **166**, 19 (1994).
13. S.M.C.L. Gioia, M.M. Pimentel, M. Tessler, E.L. Dantas, J.E.G. Campos, E.M. Guimaraes, M.T.S. Maruoka, and E.L.C. Nascimento, Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasilia – central Brazil. *Sci. Total Environ.* **356**, 125 (2006).
14. Y. Sivry, J. Riotte, J.E. Sonke, S. Audry, J. Schafer, J. Viers, G. Blanc, R. Freydier, and B. Dupre, Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chem. Geol.* **255**, 295 (2008).

## 9. Análise Integrada dos Resultados

O presente trabalho trata da análise hidrogeoquímica e isotópica de materiais provenientes de três cursos de água localizados no município de Porto Alegre e de amostras provenientes do Lago Guaíba e das desembocaduras dos Rios Jacuí e Gravataí, todos pertencentes à Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba.

Considerando que as sub-áreas selecionadas apresentam graus de urbanização distintos, foram determinados níveis de contaminação do ambiente fluvial através da análise físico-química de amostras de água e sedimento de fundo. Os estudos foram refinados pela determinação do conteúdo de isótopos estáveis de chumbo e zinco no material em suspensão.

### **A qualidade ambiental como reflexo do grau de adensamento urbano**

O grau de adensamento urbano condiciona, de maneira clara, a qualidade ambiental das sub-bacias e, conseqüentemente, dos cursos de água estudados.

No caso dos metais dissolvidos na água, essa situação é evidente: alumínio e ferro alcançam níveis superiores aos limites da legislação ambiental nas três sub-bacias; outros metais também se encontram em concentrações elevadas, como o cádmio e o manganês nas sub-bacias dos Arroios Cavahada e Passo das Pedras, especialmente durante o período de maior precipitação atmosférica; o cobre é registrado, eventualmente, no curso médio e inferior das três sub-bacias, durante o período de maior pluviosidade; já o mercúrio é detectado nas águas do curso médio e inferior da sub-bacia do Arroio Cavahada, durante o período seco.

Por outro lado, os sedimentos de fundo mostraram concentrações de metais inferiores aos limites da legislação ambiental nas três sub-bacias estudadas, exceto no caso do mercúrio, no ponto situado no curso médio da sub-bacia do Arroio Cavahada. No entanto, nenhuma fonte potencial de poluição foi localizada.

A presença de dejetos domésticos, perceptível em vistorias de campo pelo aspecto sanitário da água, foi comprovada pelos resultados de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que extrapolaram os limites para enquadramento dos corpos hídricos na Classe 2 da resolução nº 357 do CONAMA. Esse fato demonstra que a carga lançada é superior a capacidade de autodepuração do manancial.

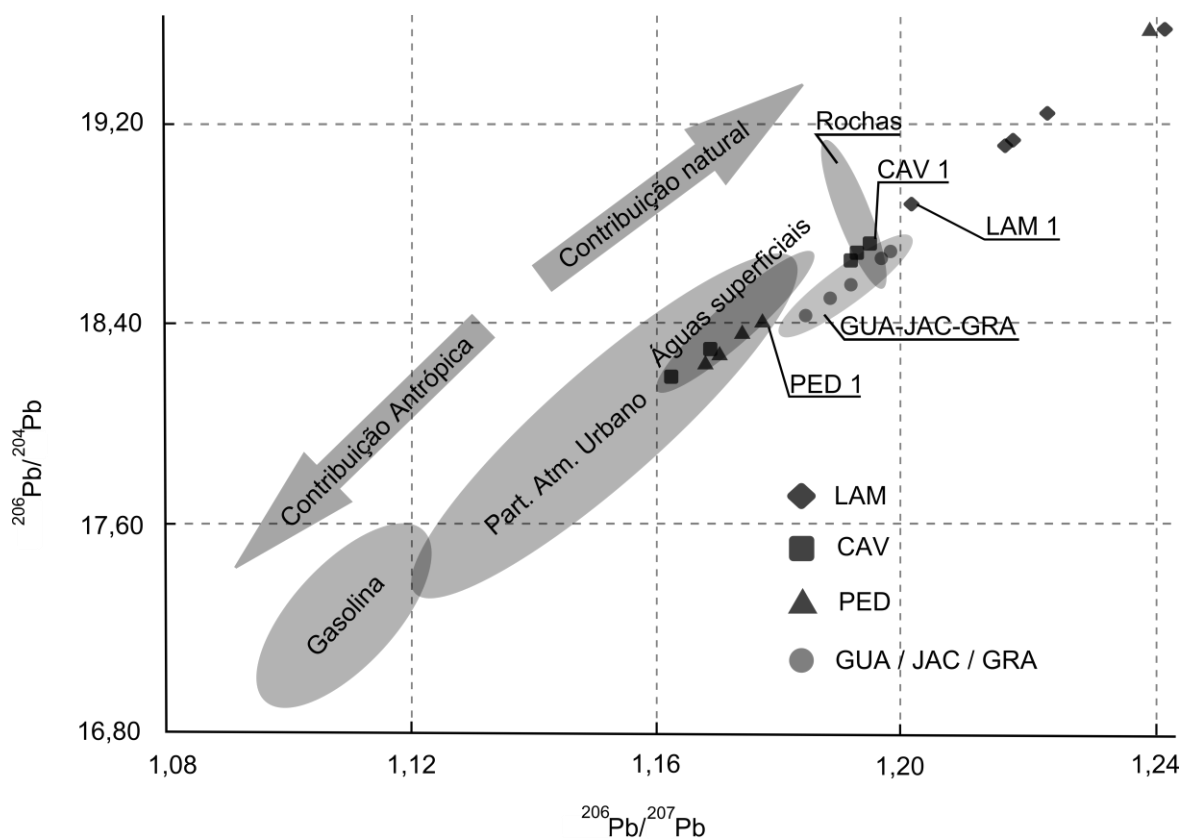
Com base na comparação entre os dados analíticos e os limites estabelecidos pelas resoluções nº 357/05 (água) e nº 344/04 (sedimento) do CONAMA, é possível

afirmar que as águas superficiais estão mais degradadas se comparadas aos sedimentos de fundo. Esse fato é justificado pela granulometria dos sedimentos de fundo, essencialmente arenosos, e pela sua capacidade baixa de adsorção de cátions.

Portanto, verificamos que a sub-bacia do Arroio Passo das Pedras apresenta o maior nível de degradação ambiental e, também, o maior nível de ocupação do território. Esta condição é contraposta pelos resultados obtidos na sub-bacia do Arroio Lami, considerada uma área pouco impactada, decorrente do seu distanciamento geográfico do eixo de desenvolvimento urbano. Por sua vez, a sub-bacia do Arroio Cavalhada possui nível de urbanização intermediário e, conseqüentemente, qualidade ambiental compatível com seu contexto socioambiental.

### **Aplicação dos isótopos estáveis de chumbo e zinco na investigação ambiental**

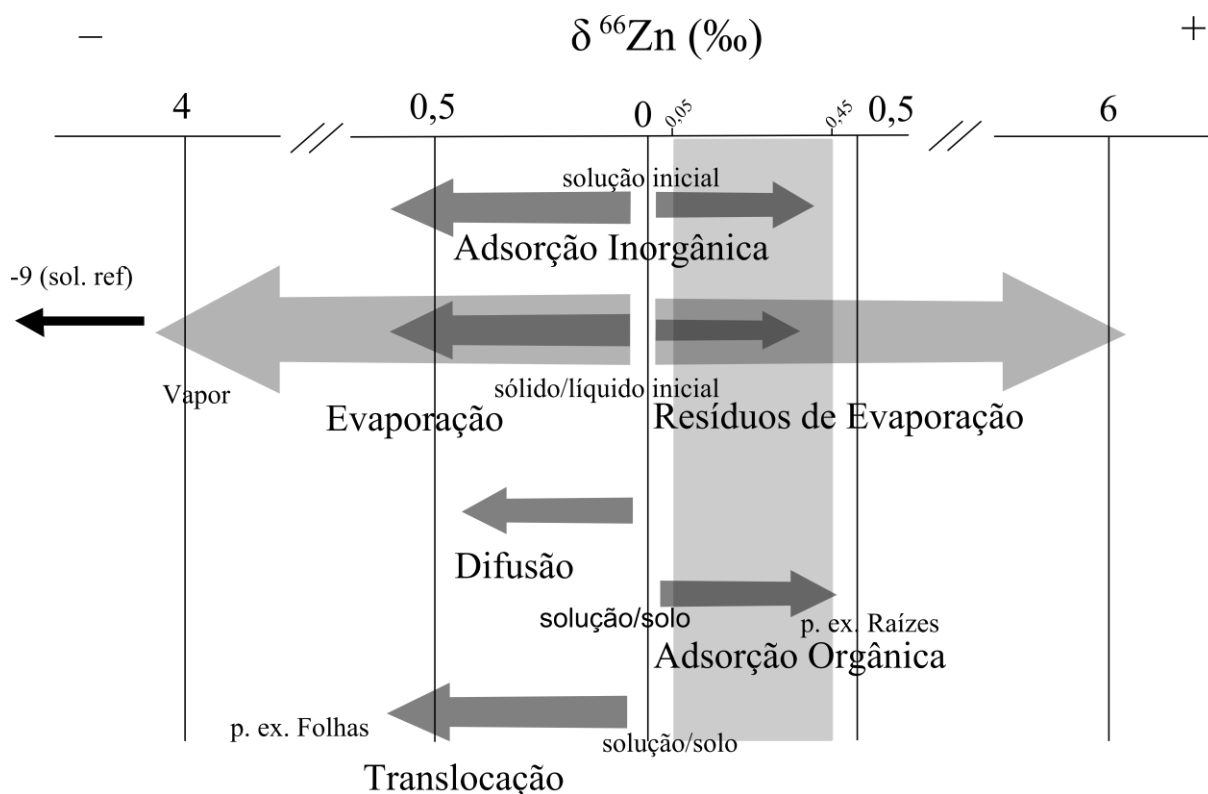
A investigação de fontes potenciais dos metais Pb e Zn baseou-se na determinação das razões isotópicas associadas ao material em suspensão. Na comparação com dados bibliográficos, verificamos que, no caso do chumbo (ver Gioia *et al.*, 2006), as razões isotópicas apresentam dispersão menor se comparadas com as razões de isótopos de zinco (ver Cloquet *et al.*, 2008). Notamos, no diagrama binário abaixo, que a distribuição das razões isotópicas de chumbo ocorre no campo de dominância de fontes naturais (Fig. 9.1).



**Figura 9.1** - Distribuição das razões isotópicas de chumbo no material em suspensão e sua relação com os principais materiais de origem (modificado de Monna, Ben-Othman & Luck, 1994). Obs:  $R^2 = \sim 0,99$ .

A contribuição antropogênica, associada ao tráfego automotivo e ao lançamento de dejetos domésticos, pode ser identificada, de forma mais pronunciada, nas amostras provenientes dos arroios situados em áreas de maior grau de urbanização. As amostras de referência regional formam um agrupamento distinto, reforçando o contraste composicional existente entre os substratos geológicos e os dejetos produzidos na capital nas áreas situadas mais a montante da Bacia Hidrográfica do Guaíba.

Similarmente ao verificado no caso dos isótopos de chumbo, as razões de zinco, referidas abaixo pela razão  $\delta^{66}\text{Zn}$ , situam-se no intervalo de abrangência de processos naturais, tais como adsorção e evaporação (Fig. 9.2).



**Figura 9.2** - Intervalo de distribuição dos valores de  $\delta^{66/68}\text{Zn}$  nas amostras LAM, CAV e PED (faixa vertical) e sua relação com os principais processos de fracionamento isotópico (modificado de Cloquet *et al.*, 2008). Obs: A dimensão das flechas é proporcional aos intervalos de distribuição e podem indicar a magnitude do fracionamento.

A análise do comportamento dos isótopos de zinco no meio físico revela que o processo de fracionamento (enriquecimento e depleção) ocorre à medida que o elemento troca de compartimento e posição. Quando há transferência de zinco da água para os solos, ocorre o enriquecimento de isótopos pesados (Monna, Ben-Othman & Luck, 1994), fenômeno idêntico verificado pela ação das raízes de plantas sobre as soluções intersticiais (Weiss *et al.*, 2004). De forma oposta, na estrutura das plantas, há depleção de zinco entre o sistema radicular e o sistema aéreo, de modo que 85% do zinco é transportado e fixado entre a parte inferior e a superior.

Ao analisarmos a evolução das razões isotópicas ao longo dos três cursos de água, verificamos que não há uma tendência evolutiva homogênea. CAV é o arroio que apresenta a sequência de valores mais regular. Nele, verificamos que o conteúdo de isótopos  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$  e  $^{68}\text{Zn}$ , em relação ao isótopo de referência  $^{64}\text{Zn}$ , está diminuindo. Consequentemente, o enriquecimento relativo do isótopo leve ao longo da trajetória de CAV deve estar associado à introdução de restos vegetais que, conforme dito anteriormente, são provenientes do sistema aéreo das plantas. Ao mesmo tempo, comparando os valores obtidos em CAV com as demais sub-

bacias, constatamos que o conteúdo de isótopos  $^{67}\text{Zn}$  e  $^{68}\text{Zn}$  é maior, provavelmente, em virtude da condição de conservação ambiental das áreas de entorno. PED apresenta forte enriquecimento em isótopos pesados em ponto de coleta intermediário, o que deve estar relacionado ao descarte de materiais metálicos por empresas localizadas à montante, distantes a poucas centenas de metros do local, e que armazenam tonéis e ferragem junto a sua margem. No caso de LAM, a trajetória em *zig-zag* reflete a intercalação entre zonas de cobertura vegetal e de intervenções antrópicas pontuais, representadas pela proximidade dos pontos de coleta de água com as vias de acesso.



## 10. Conclusão Geral

Os níveis de urbanização, definidos pelos usos do solo e padrões de ocupação do território em cada uma das áreas estudadas, impuseram caráter determinante na diferenciação ambiental dos arroios Lami, Cavalhada e Passo das Pedras. Como previsto, a relação entre urbanização e poluição é direta, embora o impacto associado a metais pesados nas sub-áreas estudadas seja pequeno.

A análise de isótopos estáveis de chumbo e zinco possibilitou a determinação das fontes potenciais para esses metais. Os resultados apontam que eles são oriundos, predominantemente, de fontes naturais. No entanto, pode-se constatar que o nível de urbanização mantém relação direta com o volume relativo de contribuição antropogênica desses poluentes.

Em LAM, a quase total ausência de esgotos domésticos e industriais é confirmada pelas concentrações relativamente baixas em metais-traço e matéria orgânica. Já em CAV, é possível perceber que o esgoto doméstico já se encontra presente em níveis elevados, desde o início do curso médio, atingindo concentrações crescentes no final do curso médio e alcançando níveis críticos junto à foz, localizada nas imediações do Hipódromo do Cristal. PED apresenta a nascente impactada pela circulação de pessoas que habitam o entorno do local, porém, no início do curso médio, os níveis de poluição decaem em virtude da passagem do arroio por uma área com vegetação preservada, situada nos fundos da Faculdade Porto-alegrense – FAPA. A recuperação dos níveis de qualidade da água está associada à diminuição dos lançamentos de esgotos e, provavelmente, a atenuação natural, promovida pela degradação de poluentes através da atividade vegetal e microbiológica e da infiltração nos solos de parte da água que escoar pelo canal. No trecho final do curso médio e no início do curso inferior, a densa urbanização afeta intensamente a qualidade das águas. A situação é melhorada no trecho inferior em função da entrada de águas provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Arvoredo, operada pelo Departamento Municipal de Águas e Esgoto - DMAE (FAURGS, 2004).

Considerando a similaridade geológica e socioambiental entre as sub-bacias formadoras da rede de drenagem local, é possível supor que os resultados obtidos nas sub-bacias dos arroios Lami, Cavalhada e Passo das Pedras possam ser extrapolados às sub-bacias de igual enquadramento no município, auxiliando nos seus gerenciamentos.

É possível inferir, também, com base exclusivamente nos parâmetros analisados, que a carga de poluentes aportada pelos arroios não impacta significativamente a qualidade da água do lago. Esse fato está associado à alta capacidade de diluição do sistema fluvial, em especial, o Rio Jacuí, seu principal tributário. Desse modo, a água captada no Guaíba para fins de abastecimento público requer apenas tratamento convencional, constituído pela combinação de métodos físicos e químicos.

De modo geral, considerando que a utilização de isótopos estáveis não convencionais é incipiente, principalmente no estudo de áreas de porte pequeno e/ou situadas em clima subtropical, os dados apresentados reforçam a capacidade dessa técnica para a caracterização de processos e fontes em ambientes impactados pela ocupação humana, especialmente zonas urbanas.

## Referências Bibliográficas

1. Allen. 1989. **Chemical analysis of ecological materials**. London: Blackwell Scientific Publications, 368p.
2. Almeida, F. F. M.; Hasui, Y.; Neves, B. B. B.; Fuck, R. A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE nº 8. Campina Grande, 1977. **Atas...** Campina Grande: SBG, p. 363-391.
3. APHA. 1995. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed. Washington: APHA.
4. Bastos, C. A. B. 1991. **Mapeamento e caracterização geomecânica das unidades geotécnicas de solos oriundos dos granitos, gnaisses e migmatitos de Porto Alegre**. Porto Alegre, 156 p. Dissertação (mestrado), ENG/UFRGS.
5. Bertrand, G. 1971. Paisagem e geografia física global: esboço metodológico. **Caderno de Ciências da Terra (IGEO/USP)**, 13: 1-27.
6. Boening, D. W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, p 1335-1351.
7. CETESB, 1977. Guia técnico de coleta de amostras de água. 257 p. São Paulo: CETESB.
8. CETESB, 1988. Guia de coleta e preservação de amostras de água. 150 p. São Paulo: CETESB.
9. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2005. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo (2004)**. São Paulo, CETESB, 297p.
10. Cloquet, C.; Carignan, J.; Lehmann, M.F.; Vanhaecke, F. 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 390:451-463.

11. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 344/2004.
12. \_\_\_\_\_. Resolução 357/2005.
13. Costa, M. C. O. 2003. **Mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas por contaminação de hidrocarbonetos na sub-bacia do Arroio Dilúvio, POA-RS**. Porto Alegre, 116 p. Trabalho de Conclusão (Geologia), IG/UFRGS.
14. CPRM, 2003. Manual técnico da área de geoquímica. 77 p. Disponível em: <[www.cprm.gov.br/pgagem/manutec.pdf](http://www.cprm.gov.br/pgagem/manutec.pdf)>. Acesso em: 2004.
15. Crombie, D.; Doering, R.L. 1991. An ecosystem approach to the regeneration of cities. Ecodecision, New York, USA, December 1991, p. 57-59.
16. Darnley A.G.; Björklund, A.; Bølviken, B.; Gustavsson, N.; Koval, P.V.; Plant, J.A.; Steenfelt, A.; Tauchid, M.; Xuejing, X. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. Earth Sciences 19, UNESCO, Paris.
17. DEP. 2001. **Plano Diretor de Drenagem Urbana de Porto Alegre, 1ª fase**. Porto Alegre: IPH/UFRGS.
18. EPA. 1983. **Methods for chemical analysis of water and wastes**. Cincinnati: EPA. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/html/Pubs/pubtitleORD.htm>>. Publication Title List: 600479020 Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Acesso em Novembro de 2011.
19. \_\_\_\_\_. 2005. National Management Measures to Control Nonpoint Source Pollution from Urban Areas. Washington-DC: EPA. Disponível em: <[http://www.epa.gov/nps/urbanmm/pdf/urban\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/nps/urbanmm/pdf/urban_guidance.pdf)>. Acesso em: Novembro de 2011.

20. FAURGS. 2002. **Caracterização da qualidade das águas subterrâneas de Porto Alegre**. Porto Alegre, 179 p. UFRGS: DMAE. Documento digital fornecido por Roisenberg, A. em 2002.
21. FAURGS. 2004. **Diagnóstico ambiental do Município de Porto Alegre**. Relatório Técnico N°6. Porto Alegre, 77 p. UFRGS: DMAE. Disponível em: <[http://www.ecologia.ufrgs.br/atlasdigital/diag\\_ambiental/docs/Relatorio6.pdf](http://www.ecologia.ufrgs.br/atlasdigital/diag_ambiental/docs/Relatorio6.pdf)>. Acesso em Janeiro de 2006.
22. Förstner, U.; Wittmann, G. T. W. 1983. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag, 486 p.
23. Fragoso-Cesar, A. R. S.; Figueiredo, M. C. H.; Soliani Jr., E.; Faccini, U. F. 1986. O Batólito de Pelotas (Proterozóico Superior/ Eo-Paleozóico) no Escudo do Rio Grande do Sul. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Goiânia, 1986. **Anais...** Goiânia: SBG, v. 3, p. 1322-1343.
24. Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Tessler, M.; Dantas, E.L.; Campos, J.E.G.; Guimaraes, E.M.; Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília - central Brazil. *Sci. Total Environ.* 356:125-142.
25. Guerra, T., Spanemberg, G. S., Pedroso, C. Zancan, L. C., Hasenack, H. & Machado, N. A. F. 2000. Avaliação ambiental da microbacia do Arroio Cavalhada, Porto Alegre, RS, Brasil. In: GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL: SELEÇÃO DE ARTIGOS TÉCNICOS APRESENTADOS NO II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2000.
26. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. 1986. RADAMBRASIL: Folha SH.22 Porto Alegre e parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. **Levantamento de Recursos Naturais**, v. 33. Rio de Janeiro: IBGE, 791 p.

27. Jenne, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. Amer. Chem. Soc., v. 73, p. 337-387.
28. Krauskopf, K. B. 1967. **Introduction to geochemistry**. USA: McGraw-Hill, 721 p.
29. Lange, O. & Guerra, T. 2002. **Análise ambiental da sub-bacia do arroio Itapuã: Caderno para educação ambiental**. Porto Alegre: UFRGS, 104 p.
30. Lanna, A. E. L. 1995. **Gerenciamento de bacia hidrográfica: aspectos conceituais e metodológicos**. Brasília: IBAMA, 170 p.
31. Laws, E. A. **Aquatic Pollution: An Introductory Text**. 1993. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 611 p.
32. Licht, O. A. B. 2001. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil**. Curitiba, 209 p. Tese (doutorado), UFPR.
33. Lottermoser, B.G.; Morteani, G. 1993. Sewage sludges: toxic substances, fertilizers, or secondary metal resources?. *Episodes*, v. 16, n. 1-2. p. 329-333.
34. Mantei, E. J.; Sappington, E. J. 1994. Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions. **Environmental Geology**, v. 24, n. 4, p. 287-292.
35. Menegat, R., Porto, M. L., Carraro, C. C. & Fernandes, L. A. D. **Atlas Ambiental de Porto Alegre**. 1998. Porto Alegre: UFRGS, 228 p.
36. Mirlean, N; Roisenberg, A. 2007. Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate-fertilizer production emission (southern Brazil). *Environ. Geochem. Hlth.* 29:179-187.

37. Moore, D. M.; Reynolds Jr., R. C. 1989. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University, 332 p.
38. Monna, F., Ben Othman, D., Luck, J. M. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. 1994. **Science of the total environment**, n. 166, p. 19-34.
39. Nardi, L.V.S., Formoso, M.L.L. 1978. Aspectos geoquímicos da distribuição do cobre em solos, aplicados à prospecção de mineralizações no escudo Sul-riograndense. In: 30º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. SBG, Recife. Anais, v. 5, p. 2087-2101.
40. Organização das Nações Unidas - ONU. Indicators on Population. In: United Nations Statistics Division. Demographic and Social Statistics. Statistical Products and Databases. Social Indicators, 2011. Disponível em <<http://unstats.un.org/unsd/demographic/products/socind/population.htm>>. Acesso em: jan.2012.
41. Odum, E. P. 1988. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 434 p.
42. Philipp, R. P. A. 1998. **Evolução Geológica e Tectônica do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul**. São Paulo, 371 p. Tese (doutorado), IG/USP.
43. Plant, J.A.; R. Raiswell. 1983. Principles of environmental geochemistry. In: Thornton, I. (ed.) Applied environmental geochemistry. Academic Press, London. p. 1-39.
44. Porto Alegre. Lei Complementar 434 (Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano Ambiental - PDDUA). 1999.
45. Rees, W. E. 1997. Urban ecosystems: the human dimension. *Urban Ecosystems* 1:63-75.
46. Rose, A. W.; Hawkes, H. E.; Webb, J. S. 1979. **Geochemistry in mineral exploration**. 2 ed. London: Academic Press, 657 p.

47. Smith, V. H.; Tilman, G. D.; Nekola, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, Massachusetts, EUA, v. 100, n. 2, p. 179-196, jul. 1999.
48. Soares, M. C. C., Mizusaki, A. M. P., Guerra, T., Vignol, M. L. 2004. Análise geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre-RS-Brasil. **Pesquisas em Geociências**, vol. 31, nº 1, p. 39-50.
49. Sotchava, V.B. 1977. O estudo do geossistema. **Métodos em Questão**, 16: 1-51.
50. Toldo Jr. & Medeiros. 1986. PANICOM. Programa para Computador. CECO: UFRGS.
51. Tucci, C.; Porto R.; Barros, M. (org). **Drenagem Urbana**. Porto Alegre: ABRH/Editora da Universidade/UFRGS, 1995.
52. Tucci, C. E. M. 2006. Drenagem Urbana. In: Gestão das Águas, p. 36-37. Documento digital fornecido por Marques, D. M. em Janeiro de 2006.
53. USGS. 1979. **Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments**. Washington: USGS, 626 p.
54. Villwock, J. A. & Tomazelli, L. J. 1995. Geologia costeira do Rio Grande do Sul. Notas técnicas, nº 8, p. 1-45. Porto Alegre: UFRGS.
55. Ward, A. D.; Elliot, W. J. 1995. **Environmental Hydrology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 462 p.
56. Weiss, D.J.; Kober, B.; Dolgoplova, A.; Gallagher, K.; Spiro, B.; Le Roux, G.; Mason, T.F.D.; Kylander, M.; Coles, B.J. 2004. Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS. *Int. J. Mass Spectrom.* 232:205-215.



## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS, IG/UFRGS

### ANEXO I

TÍTULO DA TESE: Análise geoquímica comparativa entre arroios do município de Porto Alegre e corpos d'água da bacia hidrográfica do Lago Guaíba, Rio Grande do Sul, Brasil.

Área de Concentração : Geoquímica

Autor: RAFAEL MIDUGNO

Orientador: Prof. Dr. Ari Roisemberg.

Examinador: Prof. Dr. Luiz Fernando Scheibe

Porto Alegre, 04 de dezembro de 2012.

Conceito: B (Bom)

### PARECER:

O trabalho representa uma interessante contribuição ao conhecimento da qualidade das águas de alguns arroios de Porto Alegre, do lago Guaíba e de seus principais afluentes. Ao introduzir a análise das relações isotópicas do chumbo e do zinco nos métodos mais usuais praticados nos levantamentos geoquímicos, amplia as possibilidades de interpretação do caráter das contribuições derivadas do uso e ocupação da terra – especialmente os usos urbanos – para a contaminação dos corpos de água, bem como dos sedimentos a eles diretamente relacionados.

Na parte redigida em português, o trabalho está bem escrito e é de leitura agradável. O abstract e os artigos redigidos em inglês revelam de modo geral uma tentativa de versão muito estrita a partir do original, e deverão certamente requerer cuidadosa revisão antes de serem publicados, já que algumas passagens dificultam, inclusive, o entendimento das ideias do autor.



As figuras são muito simples, deixando de apresentar detalhes apontados na legenda ou de interesse para a compreensão do leitor, como no caso das figuras 2.1 (onde o lago Guaíba?), 2.3 (a qual cidade se refere?).

No artigo 1, as legendas das figuras são demasiado lacônicas: a figura 3, por exemplo, não menciona sequer a fonte. Nas figuras 1 dos trabalhos 2 e 3, latitude e longitude estão invertidas.

A descrição geral da Geologia (item 2.3, página 13) necessita ser revista. A confusão se reflete adiante, em aspectos conceituais importantes. Na descrição do item 2.3.2 (Cobertura Sedimentar Cenozóica), como em outros, não há clareza quanto à autoria das descrições.

Do ponto de vista das interpretações dos dados, a diferença da densidade populacional entre as áreas PED e CAV é pouco significativa, e as conclusões que as colocam como, respectivamente, “densamente habitada” e “de população rarefeita” perdem muito de sua consistência: a porção urbanizada da CAV deve ser mais densamente habitada do que a da PED, para abrigar praticamente a mesma densidade média populacional. Este aspecto teria que ser tratado desde logo com mais detalhe, como vai aparecer, inclusive, no último dos artigos apresentados.

O item 3 – “Estado da Arte” – apresenta informações de interesse, mas apoiadas de modo geral em bibliografia bastante conservadora. Chamar-se-ia, talvez, com maior propriedade, como de “Conceitos básicos”, já que predominam artigos das décadas de 70 e 80 do século passado, chegando à de 90, no caso das relações isotópicas.

O item 4 – Materiais e Métodos – revela grande preocupação com os procedimentos de campo e laboratório, reforçando sobremaneira a credibilidade nos resultados analíticos apresentados no item 5.

Quanto aos artigos apresentados no item 6, ressentem-se parcialmente da classificação das áreas quanto à população. No meio da leitura, parece em alguns casos que a maior diferença entre as áreas PED e CAV seria quanto ao número e especialmente o tipo de indústrias presentes numa e noutra, com suas contribuições específicas para a poluição das águas. No último artigo aparece menção a zinco proveniente de galvanização... este fato, se

comprovado, teria que estar muito mais claramente explicitado, desde o início do trabalho.

Quanto aos resultados, a supressão de parâmetros como cloreto, fosfato, nitrato, sulfato, etc., mesmo abaixo dos limites legais, priva o leitor da possibilidade de buscar outras correlações. Seria uma informação de grande valor, devida ao leitor, já que foi obtida no contexto geral da pesquisa.

Outra questão de certa forma surpreendente e pouco explicada aparece, por exemplo, nas tabelas 1A e 1B do primeiro artigo: no período chuvoso, de modo geral, a qualidade das águas é mais pobre do que no tempo seco, quando a capacidade de diluição deveria ser mais reduzida. Alguns detalhes quanto a amostras muito mais poluídas poderiam, também, ser melhor explorados.

Com relação ao artigo 2, que trata mais especificamente das relações isotópicas, alguns dos princípios mais básicos do fracionamento isotópico poderiam ser melhor contemplados, para facilitar a compreensão dos raciocínios utilizados. Nas figuras 5b e 5c, o comportamento anômalo das amostras CAV2 e CAV3, e especialmente PED3, poderia talvez ser mais explorado. Em todo o caso, no item 6 – Discussion – o primeiro parágrafo parece confundir o comportamento geoquímico com o fracionamento isotópico. O adjetivo *subtle* parece mal empregado.

Se as grandes variações estão relacionadas com as metalúrgicas, a conclusão final de que são proporcionais ao nível de urbanização perde sua força. Assim como, de que haveria dominância das fontes naturais sobre as antropogênicas.

Esta mesma confusão estaria, então, presente já no abstract do terceiro artigo – que, para ser aceito numa revista de estudos da saúde, talvez devesse contemplar um pouco mais explicitamente os aspectos relacionados com a poluição pelo chumbo.

Na página 9 desse artigo, há uma menção à “influence of the volcanic sediment provenance”, que necessita ser melhor explicada. Mas principalmente, nas figuras 3A, 4A, 5A, onde ficam as concentrações dos

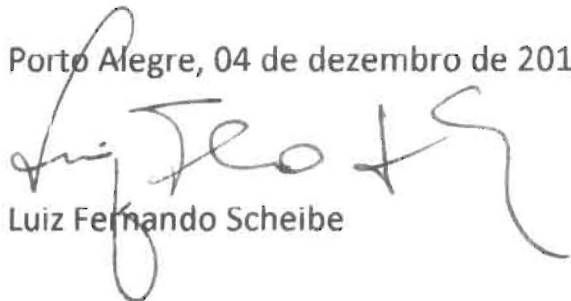
rios e do Guaíba? Ainda, nos comentários, observar que a escala dos gráficos é logarítmica.

Na conclusão geral, parece inadequado afirmar que “o nível de urbanização mantém relação direta com o volume relativo de contribuição...”, como se o primeiro dependesse do segundo.

Apesar dessas considerações, aqui colocadas à guisa de contribuição e especialmente tendo em vista que provavelmente os artigos voltarão para correções e adendos antes de serem plenamente aceitos para publicação nas respectivas revistas, sou de PARECER que a tese atende ao exigido para a obtenção do grau de DOUTOR EM GEOCIÊNCIAS, pelo Sr. RAFAEL MIDUGNO, e sugiro que a ela seja atribuído o conceito

B (Bom.)

Porto Alegre, 04 de dezembro de 2012.



Luiz Fernando Scheibe

Ciente do Orientador:



Ciente do Aluno:

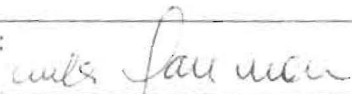
ANEXO 1
Título da Dissertação/Tese:
<b>"ANÁLISE GEOQUÍMICA COMPARATIVA ENTRE ARROIOS DO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE E CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO GUAÍBA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL</b>
Autor: <b>RAFAEL MIDUGNO</b>
Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg
Examinador: Profa. Dra. Maria Paula Casagrande Marimon
Data: 04 de dezembro de 2012 – 14:00
Conceito: <i>BUM</i>
<p><b>PARECER:</b></p> <p>A tese está apresentada conforme as normas do PPGGEO e em seu núcleo principal constam três artigos (dois em inglês e um em português) que foram submetidos a revistas nacionais e internacionais qualificadas. Não constam os pareceres da qualificação.</p> <p>O texto escrito apresentado mostra uma estrutura lógica com apresentação da problemática a ser abordada, permitindo contextualizar a área de pesquisa. No entanto, faz falta na abordagem as informações sobre a rede de coleta e tratamento de esgotos da cidade e, em especial, de como está distribuída em cada uma das sub-bacias abordadas, pois em se tratando de qualidade de águas dos mananciais superficiais é importante que este tema, que afeta tão diretamente os RH, seja abordado.</p> <p>Não sei se pela "regra" do programa ou por deficiência da pesquisa a revisão bibliográfica está muito concisa e não detalham suficientemente os conceitos apontados, a discussão de determinados autores sobre os temas apontados. Por exemplo, na p. 23 sobre o estado da arte e a descrição relativa a sistemas ambientais, no segundo parágrafo ao citar os geossistemas este é feito de forma abreviada, o que impede o acesso a este conceito, e que vem a interferir diretamente na opção metodológica da pesquisa e na maneira de escrever a tese. Sob a ótica de geossistemas, de apresentar a interações na escala da paisagem, a compartimentação da área deveria ser focada sob esta ótica, e a partir daí apresentar como se estabelecem as relações entre os elementos da natureza e como interagem entre si. A descrição apresentada continua apresentando a natureza de forma segmentada por componentes (climatologia, fisiografia, geologia, pedologia, caracterização hidrológica) e pouco aprofunda as relações, que senão necessárias, parecem pretendidas ao referir os trabalhos de Sotchava, Bertrand, Christofolletti, entre outros. Cita-se a seguir um trecho da obra de Sotchava que deve colaborar no esclarecimento do acima referido: <i>"O estudo do geossistema – ou de qualquer sistema aberto – não é feito nos elementos individuais da paisagem, mas nas relações existentes entre eles, que resultam das trocas constantes de energia e matéria. É este um aspecto fundamental para se entender o conceito sistêmico. A análise geossistêmica ressalta a importância dos processos que se dão entre os componentes dos sistemas e não em sistemas individuais. Sotchava (1972, p. 2) deixou bem claro, quando escreveu que: 'em condições normais (a Geografia Física) estuda, não os componentes da natureza, mas as conexões entre eles; não se deve</i></p>

*faul*

*restringir à morfologia da paisagem e suas subdivisões, mas de preferência, projetar-se para o estudo de sua dinâmica, estrutura funcional, conexões, etc.”.*

Embora os pontos levantados acima, os dados apresentados são relevantes para a caracterização do estágio atual dos arroios da cidade e também destacam a importância do emprego dos dados isotópicos como ferramentas auxiliares nas análises ambientais.

Assinatura:



Data: 04/12/2012

Ciente do Orientador:



Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>"ANÁLISE GEOQUÍMICA COMPARATIVA ENTRE ARROIOS DO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE E CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO GUAÍBA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL</b>
Área de Concentração: GEOQUÍMICA
Autor: <b>RAFAEL MIDUGNO</b>
Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg
Examinador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Data: 04/12/2012
Conceito: B
<b>PARECER:</b>

A tese de doutorado é muito interessante, está bem estruturada e, de uma forma geral, cumpriu os objetivos pretendidos. A aplicação dos isótopos de zinco como rastreador de poluições é o enfoque inovador e mais expressivo.

A apresentação oral foi complementar pois trouxe algumas informações que não constavam da tese e são importantes para o seu perfeito entendimento. A dissertação foi apresentada sob forma de artigos técnicos sendo um para publicação em revista nacional e, dois para publicação internacional. Os artigos são complementares e mostram a aplicação dos dados obtidos embora, especialmente, a aplicação dos isótopos de zinco pudesse ter sido mais explorada pois os resultados foram muito significativos.

Observa-se que alguns mapas como o da página 14 são difíceis de serem interpretados pois faltam informações básicas. Outro ponto refere-se aos mapas utilizados nos artigos que são todos iguais e também difíceis de serem visualizados e entendidos por leitores de revistas internacionais.

O capítulo "Materiais e Métodos" necessita ser revisto pois algumas técnicas como a difratometria de raios X e a determinação das razões isotópicas estão incompletas e faltam alguns dados básicos como os padrões e as precisões que foram utilizadas. Tais informações são importantes para que tenhamos uma boa idéia do grau de precisão e dos resultados obtidos. Alguns destes dados que foram obtidos (por exemplo resultados da difratometria de raios X e análises granulométricas) não são citados nos trabalhos apresentados e nem são colocados em anexos. Sugiro que estes dados sejam incorporados a tese pois foram realizados e são complementares ao trabalho apresentado.

*[Assinatura]*

