



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

**APLICAÇÃO DE GEOINDICADORES E ISÓTOPOS DE Sr
E Pb NO ESTUDO GEOQUÍMICO DE SISTEMAS FLUVIAIS
– O EXEMPLO DO RIO MAMPITUBA (RS/SC)**

MARIA CRISTINA CERVEIRA SOARES

Orientadora: Dr^a Prof^a Ana Maria Pimentel Mizusaki

Porto Alegre, 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

**APLICAÇÃO DE GEOINDICADORES E ISÓTOPOS DE Sr
E Pb NO ESTUDO GEOQUÍMICO DE SISTEMAS FLUVIAIS
– O EXEMPLO DO RIO MAMPITUBA (RS/SC)**

MARIA CRISTINA CERVEIRA SOARES

ORIENTADORA: Prof^ª Dr^ª Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ari Roisenberg - UFRGS

Prof. Dr. Jorge Alberto Vilwock - PUC/RS

Dr. José Luiz Flores Machado – CPRM

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

Porto Alegre - 2007

Soares, Maria Cristina Cerveira

Aplicação de geoindicadores e isótopos de Sr e Pb no estudo geoquímico de sistemas fluviais – o exemplo do Rio Mampituba (RS/SC)./ Maria Cristina Cerveira Soares. – Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2007.

[230 f.]. il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS - BR, 2007.

1. Geoindicadores. 2. Isótopos de Sr. 3. Isótopos de Pb. 4. Rio Mampituba. 5. Águas Fluviais. I. Título.

Catálogo na Publicação

Biblioteca do Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun CRB 10/1113

*Um rio não é apenas um curso d'água, acidente geográfico.
Cada rio tem seu modo de ser, é um ente mutante,
que interfere na vida ao seu redor.*

Mario Kuperman

*Ao Sr. Incrível e Flecha,
os grandes amores da minha vida*

AGRADECIMENTOS

Expresso meus sinceros agradecimentos:

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e pela taxa de bancada sem as quais este trabalho não teria sido desenvolvido.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Geociências pelo suporte.

A Professora Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki, por ter acreditado no meu projeto e ter me aceito mais uma vez como orientanda; por sua amizade, respeito e compreensão.

Aos amigos Anderson José, Carlota Joaquina e Cris Pedrinha: pela amizade, força na vida e pelos cafezinhos inesquecíveis no *Xikis*.

Aos colegas Diogo e Eduardo, pela excelente trabalho que realizaram com minhas amostras em laboratório.

Pela formidável força em campo: Ana, André, Lucas, Leonardo Pé, Diogo, Paula, Dani, Carla e Cristina.

A minha mãe e meus irmãos, pelo apoio doméstico e pelo carinho compreensivo.

Ao meu marido Alexandre: pelo amor, paciência, incentivo e encorajamento.

Ao meu filho Lucas, por ter me escolhido como mãe, grande benção e alegria em minha vida; e por realmente acreditar que sou a verdadeira *Mulher Elástica* dos Incríveis.

RESUMO

A avaliação geoquímica da bacia de drenagem do Rio Mampituba foi realizada através da aplicação de geoindicadores aliada ao uso dos isótopos de Sr e Pb como traçadores de fontes e processos. O presente estudo realizou uma investigação preliminar da distribuição espacial e sazonal de geoindicadores como a geoquímica das águas superficiais, dos solos e dos sedimentos de fundo para determinar as características naturais da bacia de drenagem. A utilização de ferramentas isotópicas permitiu traçar as principais fontes de proveniência do material presente nas águas.

A geoquímica das águas superficiais revelou que o Rio Mampituba apresenta águas bicarbonatadas sódicas. Porém, na região do curso inferior, sob forte influência marinha devido à variação das marés, as águas assumem características cloretadas sódicas, temporariamente. A geoquímica dos solos e sedimentos de fundo revelaram que estes materiais sofreram já um processo de intemperismo químico de moderado a intenso, e são enriquecidos principalmente em Ti, Fe, Zn e Cu.

A aplicação de isótopos de Sr através da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas, cujos valores variaram entre 0,7091 a 0,7131, revelaram que o material em suspensão apresenta a mesma fonte geoquímica, dependendo principalmente do intemperismo das rochas e escoamento dos solos, porém sofrendo uma forte influência das águas marinhas na região do curso inferior devido a variação das marés. Esta última é responsável pelos processos de homogeneização da razão isotópica de Sr para as águas do curso inferior da bacia. A aplicação dos isótopos de Sr nos solos e sedimentos de fundo, cujos valores estão dentro do intervalo de 0,7142 a 0,721, comprovam a natureza geoquímica oriunda dos basaltos e riolitos ocorrentes nas cabeceiras da bacia, além de providenciar razões isotópicas para ajudar a compôr o *background* natural da região.

A aplicação de isótopos de Pb foram concordantes com os resultados obtidos para Sr. O cruzamento de ambos sistemas isotópicos, Sr x Pb, permitiu refinar os processos de erosão dentro da bacia, revelando que além das fontes geoquímicas naturais, uma terceira fonte poderia estar influenciando a geoquímica dos solos e sedimentos de fundo da bacia.

ABSTRACT

The geochemistry of the drainage basin of the Mampituba River, in south Brazil, was evaluated by a coupled study of geoindicators and the use of Sr and Pb isotopes as tracers for sources and processes. This study performed a preliminary investigation of spatial and seasonal distribution of the geochemistry of surface waters, soils and bed sediments in order to determine the natural characteristics of the drainage basin. The use of isotopic tools allowed us to trace the major sources of the suspended material in the waters.

The geochemistry of the surface waters revealed that the Mampituba River has sodic bicarbonated waters, although sea level variations caused by tides and atmospheric conditions can also play significant roles in the lower course and render the waters temporarily salty and sodic chlorinated.

The CIA (chemical index of alteration) value of soil and bed sediments confirms that the Mampituba basin has undergone moderate to intense silicate weathering. The geochemical assessment of soils and bed sediments was carried out using enrichment factor, which showed that Ti, Fe, Zn and Cu are enriched.

The Sr isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in surface waters range from 0.709 to 0.7131. This difference can be attributed to the presence of volcanic rocks, which have a higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and to the influence of marine waters in the study area. The first factor controlling the distribution of Sr isotope ratios is the bedrock distributed around the overall basin. Regional variation in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value shows that it is higher in the western basin, where volcanic rocks are distributed, and lower in the river mouth, under strong tidal influence. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plot for soils and bed sediments (0.7142 to 0.721) reveals more clearly the similarities of bedrocks.

Secondly, this study shows the advantage of using two types of isotopic tracers (Sr, Pb) in examining surface processes in small catchments, and documenting the natural end-members. Sr isotopes give useful information on water movements. Lead isotopes confirm well the origin of the metals associated with the soil and bed sediments. Furthermore, the combination of both isotopic systems illustrate the facet of weathering and the major contribution of natural sources.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Fluxo de águas subterrâneas e superficiais de uma bacia de drenagem (modif. Vandas <i>et al.</i> , 2002).....	08
Figura 1.2	Interação entre águas fluviais e subterrâneas. (A) Rios que recebem contribuição de águas subterrâneas. (B) Rios que perdem água para as águas subterrâneas. (C) Rios desconectados das águas subterrâneas através de uma zona subsaturada (modif. de USGS, 2005).....	10
Figura 1.3	Variação da razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ em função dos sólidos totais dissolvidos (STD) de rios e outros corpos hídricos, segundo a classificação de Gibbs (1970); (modif. Berner & Berner, 1996)	16
Figura 1.4	Principais rios: porcentagem de Si, HCO_3^- , e soma de Cl + SO_4 . STD aumenta do vértice de Si em direção aos vértices de HCO_3^- e Cl+ SO_4 (modif. Berner & Berner, 1996).....	18
Figura 1.5	Variação do conteúdo de sílica dissolvida (mg/L) dos rios mundiais com a temperatura média da bacia de drenagem ($^{\circ}\text{C}$) - bacias vulcânicas e não-vulcânicas (modif. Meybeck, 1980).....	26
Figura 1.6	Concentrações médias e fluxos globais de ferro a partir dos rios para o oceano aberto. A zona de mistura estuarina serve como um flocculante para ferro particulado e causa a sua precipitação. Fluxos e concentração são dados segundo Bewers & Yeats (1977), Yeats and Bewers (1982), Martin & Whitfield (1983).....	27
Figura 1.7	Isótopos de Sr (modif. SAHRA, 2005).....	37
Figura 1.8	Curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas sedimentares do Fanerozoico (modif. Veizer, 1989).....	38
Figura 1.9	Composição isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus concentrações de Sr (expressa em $1/\text{Sr}$, $\mu\text{mol/L}$) de amostras coletadas no rio Maroni e seus tributários (modif. Négrel & Lachassagne, 2000) ..	40
Figura 1.10	Isótopos de Pb (modif. SAHRA, 2005)	42
Figura 2.1	Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul (modif. SCP, 2002).....	55
Figura 2.2	Localização da Bacia do Rio Mampituba no limite entre Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Imagem LANDSAT (modif. SEMA, 2002; FATMA/GTZ, 2003; Miranda, 2005). ..	57
Figura 2.3	Imagem satélite LANDSAT 7 – composição colorida – 1999, com demarcação (linha pontilhada) dos Parques Nacionais na fronteira RS/SC (modif. CPRM, 2004).....	60
Figura 2.4	Cânion do Itaimbezinho. (Foto: Lucio Tonon).....	61
Figura 2.5	Cânion Fortaleza (Foto: Renato Grimm).....	61
Figura 2.6	Morros testemunhos residuais da região de Torres: (a) Morro do Farol; (b) Pedra da Guarita.....	62

Figura 2.7	Climatologia de precipitação acumulada (mm) anualmente realizada durante o período de 1961 a 1990. Fonte: INMET – Instituto Nacional de Meteorologia)	64
Figura 2.8	Balço Climático Hidrológico (mm) com base na série histórica de 1961-1990 da região de Torres, RS (dados INMET – Instituto Nacional de Meteorologia)	65
Figura 2.9	Mapa de solos do Rio Grande do Sul. A região ampliada destaca a região de ocorrência do Rio Mampituba (modif. Streck <i>et al.</i> , 2002)	67
Figura 2.10	Mapa geológico simplificado da região da Bacia Hidrográfica do Rio Mampituba (modif. CPRM, 2004)	68
Figura 2.11	Mapa de localização da Bacia do Paraná (modif. de Milani <i>et al.</i> , 1997)	69
Figura 2.12	Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, segundo Schneider <i>et al.</i> (1974) e correlacionada graficamente com atualizações de Milani (1997) e Assine (1994), conforme Orlandi Filho <i>et al.</i> , (2006).....	70
Figura 2.13	Mapa das Rochas Vulcânicas da Bacia do Paraná (modif. Nardy <i>et al.</i> , 2000)	74
Figura 2.14	Composição isotópica de Sr e Nd inicial dos magmas Paraná (130 Ma) (modif. Peate <i>et al.</i> , 1992).....	76
Figura 2.15	Variação das razões isotópicas de Pb para os basaltos e riolitos Baixo-Ti da Bacia do Paraná (Modif. Peate <i>et al.</i> , 1992)	77
Figura 2.16	Mapa geológico simplificado da planície costeira do Rio Grande do Sul (modif. Tomazelli <i>et al.</i> , 2000) e localização da Bacia de Pelotas	79
Figura 3.1	Localização das regiões de amostragem de água, solos e sedimentos de fundo na bacia de drenagem do Rio Mampituba no período de 2004-2005.....	80
Figura 3.2	Esquema de amostragem do Rio Mampituba (sem escala; ver Fig. 3.1)	81
Figura 3.3	Detalhe mostrando a chapa quente com os savilex contendo as soluções (modif. Silva, 2006).....	86
Figura 3.4	Colunas de Rb-Sr	87
Figura 3.5	Espectrômetro de massas (modif. Silva, 2006).....	88
Figura 3.6	Procedimento de preparo das amostras de solos e sedimentos para análises químicas	89
Figura 3.7	Fluxograma do processo de abertura de amostra (modif. Silva, 2006).....	92
Figura 3.8	Fluxograma da separação química nas colunas de Rb-Sr (modif. Silva, 2006)	94
Figura 4.1	Evolução espacial e temporal das concentrações de STD (sólidos totais dissolvidos) nas águas do Rio Mampituba (2004/2005).....	103
Figura 4.2	Dados do monitoramento de sólidos em suspensão realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006. P4: Rio Verde; P7: região da foz.....	104
Figura 4.3	Distribuição espacial e sazonal dos dados de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) nas águas do Rio Mampituba (2004-2005).....	105

Figura 4.4	Dados do monitoramento de condutividade elétrica (CE) realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006	106
Figura 4.5	Distribuição espacial e sazonal do pH no Rio Mampituba para o período seco (pH sec) e úmido (pH úmi) (2004-2005)	108
Figura 4.6	Dados do monitoramento de pH realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006.....	108
Figura 4.7	Comparação da composição média das águas do Rio Mampituba (2004-2005) com águas da América do Sul e da água Global.....	110
Figura 4.8	Evolução espacial e sazonal de sódio (Na) no rio Mampituba nos períodos seco (Na sec) e úmido (Na umi) (2004-2005).....	110
Figura 4.9	Evolução espacial e sazonal de potássio (K) no rio Mampituba nos períodos seco (K sec) e úmido (K umi) (2004-2005)	111
Figura 4.10	Evolução espacial e sazonal de cálcio (Ca) no rio Mampituba nos períodos seco (Ca sec) e úmido (Ca umi) (2004-2005).....	112
Figura 4.11	Evolução espacial e sazonal de magnésio (Mg) no rio Mampituba nos períodos seco (Mg sec) e úmido (Mg umi) (2004-2005).....	112
Figura 4.12	Distribuição espacial e sazonal dos níveis de alcalinidade total (em mgCaCO ₃ /L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (ALC umi) e seco (ALC sec) (2004-2005).....	114
Figura 4.13	Dados da medição da alcalinidade realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, em setembro de 1994.....	114
Figura 4.14	Evolução espacial e sazonal dos teores de sulfato (SO ₄ , em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (SO ₄ umi) e seco (SO ₄ sec) (2004-2005)	115
Figura 4.15	Evolução espacial e sazonal de fosfato (PO ₄ -2) no Rio Mampituba, para os períodos seco (PO ₄ sec) e úmido (PO ₄ umi) (2004-2005)	116
Figura 4.16	Dados do monitoramento de fosfato realizado pela FEPAM nas águas do Mampituba, no período de 1993-1997.....	117
Figura 4.17	Dados do monitoramento de fósforo total realizado pela FEPAM nas águas do Mampituba, no período de 1993-2006.....	117
Figura 4.18	Evolução espacial e sazonal dos teores de cloro (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Cl umi) e seco (Cl sec) (2004-2005)	118
Figura 4.19	Dados do monitoramento de cloretos realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006.....	119
Figura 4.20	Evolução espacial e sazonal dos teores de sílica (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Si umi) e seco (Si sec) (2004-2005).....	119

Figura 4.21	Evolução temporal e espacial dos teores de ferro (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Fe umi) e seco (Fe sec) (2004-2005)	120
Figura 4.22	Evolução temporal e espacial dos teores de alumínio no Rio Mampituba (2004-2005).....	121
Figura 4.23	Evolução temporal e espacial dos teores de zinco no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Zn umi) e seco (Zn sec) (2004-2005).....	122
Figura 4.24	Evolução temporal e espacial dos teores de matéria orgânica no Rio Mampituba, para os períodos úmido (MO umi) e seco (MO sec) (2004-2005)	122
Figura 4.25	Evolução temporal e espacial dos teores de nitratos (NO ₃) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (NO ₃ umi) e seco (NO ₃ sec) (2004-2005).....	123
Figura 4.26	Evolução espacial e temporal das concentrações de Sr nas águas do Rio Mampituba, para os períodos úmido (Sr umi) e seco (Sr sec) (2004-2005)	124
Figura 4.27	Distribuição das razões ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr nas águas do Rio Mampituba (2004-2005)	125
Figura 4.28	(A) Micrografia ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrando o material em suspensão nas águas do rio Mampituba (período seco); material particulado, aspecto detritico e predomínio da fração síltica (50 X;ES); (B) Detalhe mostrando aspecto detritico do material em suspensão; partículas com formas irregulares e recobertas por material mais fino (aspecto brilhoso) com indicações de Fe e Mn quando analisadas ao EDS (ver em C) indicando óxidos de ferro e manganês. Destacam-se alguns “bastões”, aspecto enrolado, seção arredondada; (C) O EDS mostra predomínio de Si e Al, traços de K e Ca (possível haloisita). O Au que é descrito no espectro do EDS refere-se ao material que foi utilizado para metalização das amostras.	126
Figura 5.1	Distribuição espacial dos valores de pH nos solos e sedimento da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco).....	128
Figura 5.2	Distribuição espacial dos teores de carbono orgânico total (COT, %) nos solos e sedimento da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)	130
Figura 5.3	Distribuição espacial dos teores de enxofre total (%) nos solos (SL) e sedimento de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)	131
Figura 5.4	Distribuição espacial da razão C/S nos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco).....	132
Figura 5.5	Distribuição espacial dos teores de fósforo total (%) nos solos (SL) e sedimento de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco).....	134
Figura 5.6	Distribuição espacial dos valores de condutividade elétrica (CE, μS/cm) nos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)..	135
Figura 5.7	Distribuição espacial dos teores de cloretos (mg/kg) nos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco).....	136

Figura 5.8	Distribuição espacial das concentrações (em %) dos elementos K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Ti e Si nas frações total e ambientalmente disponível dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba.....	139
Figura 5.9	Distribuição espacial das concentrações (em mg/kg) dos elementos Mn, Zn, Sr, Cr, Cu, Ni e Pb nas frações total e ambientalmente disponível dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba	140
Figura 5.10	Fator de Enriquecimento em ferro (Fe) dos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia do Rio Mampituba em relação ao <i>background</i> natural da região conforme Peate <i>et al.</i> , (1992).....	143
Figura 5.11	Fator de Enriquecimento (Ti, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni) em solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba em relação à abundância crustal (Taylor & McLennan, 1985)	144
Figura 5.12	Fator de Enriquecimento (Ti, Fe, Zn, Cu) em solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba em relação à World Sediments (McLennan, 1995).....	145
Figura 5.13	Porcentagem de teores ambientalmente disponíveis em relação aos teores totais de Ti, Fe, Zn e Cu para solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba	146
Figura 5.14	Distribuição espacial da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fração fina (FF<0,0062mm) dos solos e sedimentos de fundo para solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba.....	149
Figura 5.15	Distribuição espacial das razões isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba.	151
Figura 5.16	Distribuição espacial das razões isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) <i>versus</i> o inverso da concentração de Pb (em mg/kg) da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba... ..	152
Figura 6.1	Evolução sazonal da zona de influência marinha no curso inferior da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2004-2005).....	155
Figura 6.2	A relação entre velocidade das águas e o estágio da maré é completamente distinto das condições do rio. Velocidades de maré são mais altas á meia maré e reduzidas a zero nas marés baixa e alta. A figura ainda apresenta a resposta morfológica da seção transversal estuarina para este regime (modif. Pethick, 1984).....	157
Figura 6.3	Correntes residuais em um estuário de mistura parcial (modif. Pethick, 1984).....	159
Figura 6.4	Evolução espacial e sazonal da razão Ca/SO ₄ no Rio Mampituba (2004 – 2005).....	164
Figura 6.5	Evolução espacial e sazonal da razão Mg/SO ₄ no Rio Mampituba (2004 – 2005).....	164

Figura 6.6	Diagrama ternário da composição química dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba. O diagrama apresenta a posição de composições minerais selecionadas (Pl = plagioclásio; Kfpto = K-feldspato, Ms = muscovita, Ka = caolinita, Gi = gibbsita). Valores IAQ (Nesbitt & Young, 1982) estão dispostos à esquerda. (modif. von Eynatten, 2004).....	167
Figura 6.7	Esquema de distribuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas do Rio Mampituba (2004-2005).....	171
Figura 6.8	Relação entre a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus o inverso da concentração de Sr das águas do Rio Mampituba (períodos seco e úmido 2004-2005)(modif. Grosbois <i>et al.</i> , 2000).....	172
Figura 6.9	Esquema de distribuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba (modif. Moura <i>et al.</i> , 2004).....	174
Figura 6.10	Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus o inverso da concentração de Sr dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba (dados do basalto Gramado e riolito Palmas de Peate <i>et al.</i> , 1992; dados da Fm. Botucatu de Thomaz-Filho <i>et al.</i> , 1976).....	175
Figura 6.11	Distribuição das razões de Ca/Na e Sr/Na para as águas do Rio Mampituba (2004-2005).....	176
Figura 6.12	Classificação química do Rio Mampituba segundo o bumerangue de Gibbs (1970) para o período 2004-2005.....	177
Figura 6.13	Diagrama de Piper (modif. Hem, 1985): águas do Rio Mampituba (2004-2005; período seco).	179
Figura 6.14	Diagrama de Piper (modif. Hem, 1985): águas do Rio Mampituba (2004-2005; período úmido).....	179
Figura 6.15	Correlação entre os teores de Si e Na+K nas águas do Rio Mampituba (2004-2005).....	180
Figura 6.16	Razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba.....	183
Figura 6.17	Distribuição das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba (modif. Moura <i>et al.</i> , 2004).....	183
Figura 6.18	Razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas neste estudo e a partir da literatura (modif. Geraldès <i>et al.</i> , 2006)	184
Figura 6.19	Diagramas das relações de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba.....	185
Figura 6.20	Razões isotópicas de Pb para solos, sedimento de fundo e rochas do embasamento da região da bacia hidrográfica do Rio Mampituba (Modif. Peate <i>et al.</i> , 1992).....	186
Figura 6.21	Isótopos de Sr versus Isótopos de Pb nos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba. (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (b) $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Dados de <i>background</i> extraídos de Peate <i>et al.</i> , 1992 (modif. Luck & Ben Othman, 1998).....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Geoindicadores: influências naturais x humanas, e utilidade na reconstrução de ambientes pretéritos (modif. Berger, 1996)	05
Tabela 1.2	Composição Química Média da Água Fluvial Mundial (modif. Berner & Berner, 1996).....	13
Tabela 1.3	Composição Química dos Principais Rios Mundiais: íons maiores dissolvidos (modif. Berner & Berner, 1996)	15
Tabela 1.4	Classificação dos Rios (Stallard & Edmond, 1983)	17
Tabela 1.5	Fontes de elementos maiores na Água Fluvial Mundial (em porcentagem de concentrações atuais) (modif. Berner & Berner, 1996).....	20
Tabela 1.6	Fontes de Ca e Mg na água fluvial média mundial (modif. Berner & Berner, 1996)	24
Tabela 1.7	Fontes de HCO_3^- derivado do intemperismo de rochas na água fluvial média (Berner & Berner, 1996).....	25
Tabela 1.8	Fluxo de sedimentos. Estimativas globais do fluxo de sedimentos continentais para os oceanos (Fonte: Syvitski, 2003).....	33
Tabela 2.1	Conflitos e estratégias na gestão da bacia do Rio Mampituba (modif. SEMA, 2002).....	58
Tabela 2.2	Taxas mensais de evapotranspiração e precipitação médias para o período de 1961 – 1990	65
Tabela 2.3	Composição média das rochas basálticas do tipo “Baixo-Ti” e dos riolitos do Tipo Palmas do magmatismo da Bacia do Paraná	75
Tabela 3.1	Descrição dos pontos de amostragem da bacia de drenagem do Rio Mampituba	82
Tabela 3.2	Parâmetros obtidos e métodos analíticos utilizados para as análises de águas superficiais..	85
Tabela 3.3	Metodologia das análises da $\text{FF} < 0,062\text{mm}$ dos solos e sedimentos de fundo	91
Tabela 4.1	Parâmetros físico-químicos e razões isotópicas $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ das amostras de água do Rio Mampituba e (coletas realizadas em 2004/2005)	100
Tabela 4.2	Dados do monitoramento realizado pela FEPAM no período de 1993 – 2006 para alguns parâmetros de qualidade das águas do Rio Mampituba (FEPAM, 2007)	101
Tabela 4.3	Sólidos Totais Dissolvidos (STD) para alguns tipos de amostras de água	102
Tabela 4.4	Efeitos do pH sobre peixes e outros organismos aquáticos	107
Tabela 4.5	Componentes principais de águas fluviais (mg/L) comparados com os resultados médios obtidos para o Rio Mampituba (modif. Fegley & Ladders, 1998)	109
Tabela 4.6	Níveis de alcalinidade para águas naturais (modif. Boyd, 2000)	113
Tabela 5.1	Propriedades físico-químicas dos solos e sedimentos de fundo ($\text{FF} < 0,062\text{mm}$) do Rio Mampituba (dez/2006)	127
Tabela 5.2	Classificação dos solos quanto ao pH (Volkweiss, 1989)	128

Tabela 5.3	Mineralogia da fração fina (FF<0,062 mm) dos solos (SL) e sedimentos (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba	137
Tabela 5.4	Composição química da fração fina (FF < 0,062 mm), expressa como porcentagem do conteúdo total e do conteúdo “ambientalmente disponível” (resultados entre-parênteses)	138
Tabela 5.5	Fator de Enriquecimento dos Elementos Maiores com Relação ao Background natural (Peate <i>et al.</i> , 1992) da região da bacia de drenagem do Rio Mampituba normalizados para Al ₂ O ₃	142
Tabela 5.6	Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos maiores e traço com relação à abundância crustal de Taylor & McLennan (1985).....	143
Tabela 5.7	Tabela 5.7 Fator de Enriquecimento dos elementos maiores e traço com relação ao World Sediment (McLennan, 1995)	144
Tabela 5.8	Classificação de Solos quanto ao teor de ferro (EMBRAPA, 1999)	147
Tabela 5.9	Índice de Alteração Química (IAQ), conforme Nesbitt & Young (1982), dos Solos (SL) e Sedimentos de Fundo (SD) da bacia do Rio Mampituba	148
Tabela 5.10	Razões isotópicas de Sr para solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba	149
Tabela 5.11	Razões isotópicas de Pb da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba	150
Tabela 6.1	Produto Sedimentar de Rios da América do Sul (modif. FAO, 2005).....	161
Tabela 6.2	Razão Si/(Na+K) para as águas do Rio Mampituba (2004-2005).....	180

SUMÁRIO

Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Listagem de figuras.....	vi
Listagem de tabelas.....	xii
Apresentação.....	xviii
Capítulo 1 – Introdução e Objetivos.....	01
1.1 Geoindicadores	04
1.2 As Águas Superficiais.....	07
1.2.1 A Geoquímica das Águas Superficiais.....	12
1.2.2 A Classificação Química dos Rios	14
1.2.3 Influência do relevo na composição química das águas fluviais.....	19
1.2.4 Principais Componentes Dissolvidos das Águas Fluviais.....	19
1.2.4.1 Cloro e Sais Cíclicos.....	20
1.2.4.2 Sódio.....	21
1.2.4.3 Potássio.....	22
1.2.4.4 Cálcio e Magnésio	23
1.2.4.5 Bicarbonato	24
1.2.4.6 Sílica.....	25
1.2.4.7 Ferro.....	27
1.2.4.8 Zinco.....	28
1.2.4.9 Sulfato.....	28
1.2.4.10 Matéria Orgânica	29
1.2.4.11 Nutrientes: Nitrogênio e Fósforo.....	30
1.3 Os Sedimentos Fluviais.....	32
1.4 Aplicação de Isótopos em Estudos Hidrológicos.....	36
1.4.1 Isótopos de Sr	36
1.4.2 Isótopos de Pb	42
1.5. Estado da Arte.....	44
1.5.1 Geoindicadores.....	44
1.5.2 Isótopos de Sr e Pb em Águas e Sedimentos	47

Capítulo 2 – A Área de Estudo	54
2.1 Aspectos Fisiográficos	54
2.1.1 Introdução.....	54
2.1.2 O Rio Mampituba	56
2.1.3 Geomorfologia	59
2.1.4 Clima.....	63
2.1.5 Solos	66
2.2 Geologia da Área	68
2.2.1 Formação Botucatu.....	72
2.2.2 Formação Serra Geral.....	73
2.2.3 Sedimentos Tércio-Quaternários – A Planície Costeira	77
Capítulo 3 – Metodologia.....	80
3.1 Introdução	80
3.2 Coleta e Preservação das Amostras	83
3.3 Análises Químicas	84
3.3.1 Análises Químicas das Águas Superficiais.....	84
3.3.1.1 Determinação dos elementos maiores, traço e matéria orgânica	84
3.3.1.2 Determinação das razões isotópicas Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) nas amostras de água.....	85
3.3.2 Análises Químicas de Solos e Sedimentos Superficiais.....	89
3.3.2.1 Análises Químicas em geral.....	90
3.3.2.2 Determinação das razões isotópicas do Sr (modif. Silva, 2006).....	91
3.3.2.3 Determinação das razões isotópicas de Pb.....	95
3.4 Análises Mineralógicas	95
3.4.1 Determinação mineralógica da fração fina do material em suspensão das amostras de águas superficiais, dos solos e dos sedimentos de fundo.....	95
3.4.1.1 Difratometria de raios-X	96
3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	97
Capítulo 4 – A Geoquímica das águas do Rio Mampituba como um Geoindicador	98
4.1 Parâmetros Físico-Químicos.....	102
4.1.1 Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	102
4.1.2 Condutividade Elétrica (CE).....	105
4.1.3 pH	107
4.2 Principais Componentes das Águas	109

4.2.1 Sódio (Na ⁺)	110
4.2.2 Potássio (K ⁺).....	111
4.2.3 Cálcio (Ca ⁺²)	111
4.2.4 Magnésio (Mg ⁺²)	112
4.2.5 Alcalinidade Total (ALC)	113
4.2.6 Sulfato (SO ₄ ⁻²)	115
4.2.7 Fosfato (PO ₄ ⁻²)	116
4.2.8 Cloreto (Cl ⁻)	118
4.2.9 Sílica (Si)	119
4.2.10 Ferro (Fe)	120
4.2.11 Alumínio (Al)	121
4.2.12 Zinco (Zn)	121
4.2.13 Matéria Orgânica	122
4.2.14 Nitrato (N-NO ₃)	123
4.3 Estrôncio e Razão Isotópica ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr.....	123
4.4 Mineralogia do material em suspensão do Rio Mampituba	125
Capítulo 5 – Geoquímica dos Solos e Sedimentos de Fundo como Geoindicadores	127
5.1 Características Físico-Químicas dos Solos e Sedimentos da Bacia do Mampituba	127
5.1.1 pH	127
5.1.2 Carbono Orgânico Total (COT).....	129
5.1.3. Enxofre Total (S)	130
5.1.4 Razão C/S (carbono/enxofre)	132
5.1.5 Fósforo Total (P)	133
5.1.6 Condutividade Elétrica (CE).....	135
5.1.7 Cloretos	135
5.2 Composição Química e Mineralógica dos Solos e Sedimentos da Bacia do Mampituba...	136
5.3 Disponibilidade dos Elementos para o Ambiente	145
5.4 Teor de Ferro	147
5.5 Índice de Alteração Química (IAQ) dos Solos e Sedimentos de Fundo	147
5.6 Isótopos de Sr	148
5.7 Isótopos de Pb	150
Capítulo 6 – Geoindicadores e Razões Isotópicas de Sr e Pb : uma discussão para o Rio Mampituba (RS/SC).....	153

6.1. A Influência Marinha na Geoquímica das Águas.....	153
6.2 Os Sólidos Totais Dissolvidos e o Produto Sedimentar do Rio Mampituba	160
6.3 pH, Alcalinidade e Condutividade Elétrica.....	161
6.3 Sulfato e Enxofre Total	163
6.4 Ferro	164
6.5 Alumínio	166
6.6 Zinco	168
6.7 Matéria Orgânica.....	168
6.8 Isótopos de Sr: a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas, solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba	169
6.9 Classificação Química do Rio Mampituba.....	176
6.10 Fator de Enriquecimentos dos Solos e Sedimentos de Fundo do Rio Mamituba.....	181
6.11 Isótopos de Pb : solos e sedimentos de fundo.....	182
6.12 Isótopos de Sr <i>versus</i> Isótopos de Pb	187
CONCLUSÕES	189
Referências Bibliográficas	191

Apresentação

A tese é composta de 6 capítulos, assim distribuídos:

O primeiro capítulo é a introdução que contém, além dos objetivos propostos para este estudo, uma revisão bibliográfica sobre geoindicadores com ênfase na composição química das águas e nos sedimentos fluviais, bem como sobre a utilização de ferramentas isotópicas, no caso de Sr e Pb, em estudos hidrológicos. No final do capítulo é apresentado o estado da arte, compilando rapidamente alguns trabalhos realizados sobre os assuntos abordados.

O segundo capítulo é composto pela caracterização da área de estudo englobando aspectos fisiográficos e descrição da geologia.

O terceiro capítulo apresenta as metodologias utilizadas para a coleta e preservação das amostras de águas, solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba. Bem como uma breve descrição das análises realizadas.

O quarto capítulo trata da geoquímica das águas como um geoindicador das características naturais e/ou antropogênicas no Rio Mampituba. Aborda a distribuição espacial e sazonal de alguns parâmetros físico-químicos e de alguns dos principais componentes das águas superficiais do rio. Além disso, a aplicação de isótopos de Sr, através da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, permite avaliar a origem do material em suspensão presente nas águas.

O quinto capítulo apresenta a geoquímica dos solos/sedimentos de fundo como outro geoindicador, abordando a distribuição espacial de algumas características físico-químicas, químicas e mineralógicas destes materiais. A abordagem do Índice de Alteração Química permite fazer uma avaliação preliminar do grau de alteração dos solos e sedimentos. A aplicação dos isótopos de Sr e Pb nos solos e sedimentos de fundo, além de traçar a origem destes materiais, são importantes para a determinação de razões isotópicas *background* da bacia.

O sexto capítulo faz uma integração dos capítulos 4 e 5, discutindo os aspectos mais importantes levantados pelos geoindicadores na avaliação geoquímica da bacia de drenagem do Rio Mampituba, bem como a discussão gerada sobre as características naturais/antropogênicas sugeridas pela aplicação das ferramentas isotópicas de Sr e Pb.

Finalmente, as conclusões encerram a tese seguida pelas referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

Capítulo 1 - Introdução e objetivos

Uma base de dados geoquímicos de alta qualidade é pertinente a um amplo campo de investigações nas áreas das ciências geológicas e biológicas, e deve ser considerada como uma componente essencial do conhecimento ambiental. Informações detalhadas sobre a variabilidade natural do *background* geoquímico são importantes tanto para questões administrativas e legais quanto para o desenvolvimento de pesquisas científicas. Além disso, a previsão e garantia de um gerenciamento sustentável a longo prazo dos recursos minerais e ambientais dependem de uma base de dados confiável e abrangente. Os aspectos importantes referentes às mudanças ambientais não podem ser medidos, nem antecipadas as suas conseqüências, sem que exista o conhecimento da composição dos materiais da superfície terrestre (Darnley *et al.*, 1995).

Devido à influência que a superfície geoquímica tem sobre a biosfera é importante saber onde e como estão distribuídos os elementos no seu estado natural e onde poderão ter sido redistribuídos pelo Homem. A abundância natural dos elementos nos meios amostráveis da superfície pode variar de 2 a 3 ordens de grandeza até 5 ou 6 se forem incluídas amostras de alguns depósitos minerais. Esta variação de teores é produto de processos geológicos, ambientais e pedológicos (Ferreira, 2000).

Dentre estes processos, o intemperismo físico e químico, combinados a fatores externos como clima, topografia, litologia e influência antropogênica liberam uma série de elementos químicos ao meio ambiente, que são subseqüentemente carregados aos oceanos pelos rios. Deste modo, os rios representam um dos principais vetores nas transferências de massas globais que ocorrem na superfície da Terra (Sehmi *et al.*, 2000). Aliada a esta questão, a escassez e o uso abusivo da água doce constituindo hoje uma ameaça crescente ao desenvolvimento sustentável e à proteção do meio ambiente, tornam os rios um importante e interessante compartimento de estudo do ponto de vista geoquímico.

A composição das águas superficiais, no caso dos rios, depende de diversos fatores (geológicos, topográficos, climáticos, hidrológicos e biológicos) da bacia de drenagem e varia com as diferenças de volumes escoados e de condições de intemperismo provocadas pela sazonalidade. Deste modo, podem ser observadas amplas variações de origem natural na composição de um rio. Além disso, a intervenção humana também exerce efeitos significativos sobre a qualidade das águas, através da

construção de represas e pelo desvio de fluxos para fins diversos. De caráter mais óbvio entre estas interferências, estão as atividades diretamente poluentes como a descarga de efluentes domésticos, industriais e urbanos, bem como a propagação do uso de produtos químicos em terras agrícolas das bacias de drenagem.

Portanto, a condição do ambiente reflete não apenas influências humanas, como também processos e fenômenos naturais que possam estar causando ou não mudanças no mesmo. Toda a história evolutiva da Terra tem sido pontuada por mudanças ambientais que reduziram ou favoreceram a capacidade das paisagens terrestres em providenciar um lugar adequado para o estabelecimento de uma vida saudável. Porém, afora as fontes óbvias de distúrbios provocados pelo homem (cidades, pontos de disposição de resíduos, mineração, áreas desmatadas), pode ser extraordinariamente difícil separar os efeitos das ações antrópicas dos efeitos causados por processos naturais (Berger, 1996).

Neste sentido, ferramentas como os geoindicadores podem auxiliar em avaliações integradas de ambientes e ecossistemas naturais, bem como reportar o estado atual dos mesmos. Como os geoindicadores descrevem os processos terrestres mais comuns que operam nos ambientes geológicos, eles representam coletivamente um novo tipo de medição da paisagem, concentrada sobre os componentes abióticos da litosfera, pedosfera, hidrosfera e suas interações com a atmosfera e biosfera, incluindo o homem (Berger, 1996).

Além destes, o uso de traçadores isotópicos em águas superficiais e subterrâneas constitui hoje uma ferramenta de auxílio em estudos de proveniência, de recarga e cronologia de aquíferos (Clark & Fritz, 1997). O estrôncio (Sr) tem sido muito utilizado para quantificar transferências de massas nos rios, porque suas principais fontes nos escoamentos continentais são isotopicamente distintas (Sehmi *et al.*, 2000). Por exemplo, os escoamentos superficiais com Sr provenientes de rochas silicatadas possuem razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maiores que 0,715, enquanto que de rochas carbonáticas podem apresentar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,708 – 0,709 (Sehmi, 1996; Goldstein & Jacobsen, 1987). Assim, o Sr é um elemento também muito utilizado como um principal traçador de processos modificadores da superfície terrestre (Wadleigh *et al.*, 1985; Palmer & Edmond, 1992). Por outro lado, as variações naturais das razões isotópicas de chumbo (Pb) também são úteis como traçadores na avaliação de fontes naturais e

antropogênicas de metais, no estudo de mecanismos de erosão e transferências de massas, e na determinação de fontes de poluição no ambiente.

Neste sentido, foi proposta a aplicação de *geoindicadores* aliada ao uso dos isótopos de Sr e Pb para avaliação de águas superficiais de uma bacia de drenagem. Para tanto, o trabalho foi realizado na área da bacia hidrográfica do Rio Mampituba, localizada na divisa entre o nordeste do estado do Rio Grande do Sul e o extremo sul de Santa Catarina. Esta bacia foi escolhida por representar uma região com diversos compartimentos a serem amostrados, desde áreas preservadas representando a componente natural até áreas de ocupação mais intensa e urbanizada ou de uso agrícola, caracterizando a componente de influência antropogênica.

Outro fator importante na escolha dessa região para o estudo referido é o fato desta bacia de drenagem desaguar diretamente no Oceano Atlântico, em vez de lagunas costeiras como é comum na região sul do Estado; nesse sentido, foi interessante avaliar a interação entre os materiais transportados em suspensão pelo rio com a mudança de salinidade provocada pelo encontro com as águas marinhas. O aporte destes materiais no ambiente marinho apresenta as primeiras trocas físico-químicas marcantes e os conseqüentes processos de precipitação/floculação.

O presente estudo, que engloba a bacia de drenagem do Rio Mampituba é uma investigação preliminar dirigida a explorar a natureza da assinatura geoquímica da água superficial e sua relação com as variáveis geológicas e climáticas. Neste sentido, a bacia do Mampituba constitui um cenário adequado a estes objetivos descritos abaixo, devido às características climáticas, litológicas e geomorfológicas que lhe são próprias:

- (1) Estudar a distribuição geoquímica espacial e sazonal de geoindicadores como o material em suspensão das águas, os solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba, no sentido de determinar as características geoquímicas naturais desta bacia de drenagem.
- (2) Utilizar ferramentas isotópicas de Sr e Pb para traçar as fontes de proveniência das águas, solos e sedimentos da bacia de drenagem.
- (3) Determinar o Índice de Alteração Química dos solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba.

1.1 Geoindicadores

Em 1992, sob o patrocínio da *International Union of Geological Sciences* (IUGS), foi organizado o Grupo de Trabalho sobre Geoindicadores (*Cogeoenvironment*) no sentido de avaliar a ocorrência de profundas mudanças de curto prazo na paisagem. A partir de diferentes contribuições, este grupo produziu uma lista com 27 geoindicadores, discriminando processos e fenômenos do sistema terrestre, capazes de sofrerem mudanças em um período de tempo menor que 100 anos, ou em uma taxa de tempo de caráter significativo para a sustentabilidade ambiental e para a saúde ecológica (Coltrinari & McCall, 1995).

Os geoindicadores podem ser definidos como medidas de taxas, da magnitude, da frequência e das tendências de processos ou fenômenos que ocorram em períodos de 100 anos ou menos, na superfície terrestre ou próxima a esta, sujeitos a variações significativas para a compreensão de rápidas mudanças ambientais. Eles vêm sendo desenvolvidos a partir do estabelecimento de padrões em Geologia, Geoquímica, Geofísica, Geomorfologia, Hidrologia e outras disciplinas relacionadas às ciências da Terra no sentido de serem utilizados em programas de monitoramento, relatórios acerca das condições ambientais e programas de avaliação de impacto ambiental (Berger, 1996).

Deste modo, eles medem mudanças ambientais que possam ser registradas como significativas dentro do espaço de tempo considerado. Conforme a definição, essas medições não se aplicam a importantes processos terrestres que geralmente ocorrem sob taxas mais lentas, como a diagênese, metamorfismo, deformação e movimento de placas tectônicas.

De fato, os geoindicadores são utilizados na descrição de processos e parâmetros ambientais capazes de mudar sem interferências antropogênicas, embora estas possam acelerar, diminuir ou interromper as mudanças naturais (Goudie, 1990; Turner *et al.* 1990). O homem certamente faz parte integral da natureza e do ambiente, mas é essencial reconhecer que estes últimos podem sofrer mudanças em escalas temporais e espaciais com ou sem a interferência de pessoas.

Assim, a caracterização dos geoindicadores é pautada em quatro questões (Berger, 1996):

- (1) O que está acontecendo com o meio ambiente?
- (2) Por que acontece?
- (3) Qual a sua significância?
- (4) O que está sendo feito acerca do impacto?

Com base nestas questões, a lista de geoindicadores (Tab.1.1) foi centrada nos ambientes terrestres com ênfase para os processos abióticos associados aos fenômenos físicos e químicos.

Tabela 1.1 – Geoindicadores: influências naturais x humanas, e utilidade na reconstrução de ambientes pretéritos (modif. Berger, 1996)

Geoindicadores	<i>Influência Natural</i>	<i>Influência Antrópica</i>	<i>Registros Pretéritos</i>
Corais: química e padrões de crescimento	■	■	■
Fissuras e crostas superficiais desérticas	■	□	○
Formação e reativação de dunas	■	□	□
Tempestades de areia: magnitude, duração e frequência	■	□	□
<i>Frozen ground activity</i>	■	□	■
Geleiras: variações	■	○	■
Qualidade da água subterrânea	□	■	○
Água subterrânea: química da zona subsaturada	■	■	■
Água subterrânea: nível do lençol freático	□	■	○
Atividade cárstica	■	□	■
Lagos: níveis e salinidade	■	■	□
Oceanos e mares: nível relativo	■	□	■
Sedimentos Fluviais: seqüência e composição	■	■	■
Sísmica: atividade	■	□	○
Posição da linha de costa	■	■	■
Movimentação de massa	■	■	□
Erosão: sedimentos e solos	■	■	□
Qualidade do solo	■	■	■
Vazão dos rios: intensidade de fluxo	□	■	○
Morfologia dos canais fluviais	■	■	○
Sedimentos fluviais: carga e deposição	■	■	□
Regimes térmicos subsuperficiais	■	□	■
Deslocamento superficial	■	□	□
Qualidade das Águas Superficiais	■	■	○
Atividade vulcânica	■	○	■
Áreas úmidas: extensão, estrutura e hidrologia	■	■	■
Erosão eólica	■	□	□

■ - exerce forte influência; □ - média influência; ○ - pouca influência.

Os geoindicadores podem ser usados na avaliação de vários processos e questões ambientais de importância significativa para a sustentabilidade social (Hammond *et al.* 1995, Hodge *et al.* 1995). Alguns indicadores, como qualidade superficial das águas, já são padrões no monitoramento de ambientes com respeito à saúde humana, e variações dos níveis relativos do mar e geleiras também têm sido aplicados nas questões de mudanças climáticas. Outros indicadores auxiliam na avaliação dos efeitos de mudanças globais e regionais sobre os ecossistemas terrestres e sobre interações entre terra e mar. Espera-se que os geoindicadores sejam utilizados para questões de interesse ambiental, assim como aquelas associadas a desmatamento, agricultura, crescimento urbano, extração de recursos não-renováveis e gerenciamento de zonas costeiras.

Os geindicadores são descritos e abordados segundo uma listagem de atribuições, conforme o roteiro abaixo:

- (a) breve descrição: o que é o geoindicador e como ele expressa os processos geológicos;
- (b) significância: discute o grau de importância do monitoramento do geoindicador;
- (c) causa humana ou natural: discute a viabilidade e a facilidade/dificuldade da utilização do geoindicador para distinguir mudanças naturais de antropogênicas;
- (d) ambiente de aplicação: discute o tipo de ambiente geológico ou paisagem em geral que deve ser utilizado o geoindicador, por exemplo: linhas de costa, desertos, tundra, montanhas;
- (e) tipos de pontos de monitoramento: locais onde o geoindicador deve ser medido;
- (f) escala espacial: tipo de escala que o geoindicador deve ser monitorado: trecho (0-1 km), paisagem (1-10 km), mesoescala (10-100 km), regional (100-1000 km), continental (1000-10000 km);
- (g) método de medição: modo de medição do indicador em campo; tipos de tecnologias e metodologias envolvidas;
- (h) frequência de medição: intervalos de tempo adequados para determinados tipos de monitoramento do geoindicador em campo, de modo a estabelecer um banco de dados;
- (i) limitações de dados e monitoramento: possíveis dificuldades na aquisição de dados de campo e laboratoriais durante aplicação do indicador;

- (j) aplicações ao passado e futuro: aplicação do geoindicador em análises paleoambientais; potencial de predição do geoindicador utilizado;
- (k) possíveis limiares: discute os limites em que podem ocorrer mudanças drásticas ou que ofereçam ameaças a saúde humana e a biodiversidade; para todos indicadores, se diz que um limiar foi atravessado quando mudanças começam a afetar ecossistemas ou saúde e propriedade humana;
- (l) referências-chave: listados alguns manuais práticos ou citações de publicações técnicas/científicas sobre o geoindicador;
- (m) questões geológicas e ambientais relacionadas: breve menção sobre as situações e questões geológicas e ambientais relacionadas ao geoindicador específico sob consideração;
- (n) avaliação geral: síntese da importância do geoindicador para monitoramento ambiental e avaliações de sustentabilidade.

Este trabalho tem como enfoque específico o estudo de ambientes fluviais e assim foram escolhidos alguns dos indicadores geológicos mais estritamente associados com o tema: águas superficiais e sedimentos.

A seguir são descritos, conforme o roteiro anterior, cada um dos geoindicadores citados para avaliação e caracterização de mudanças em um ambiente fluvial, conforme Berger (1996).

1.2 As Águas Superficiais

As águas superficiais incluem os rios, lagos, reservatórios e áreas úmidas. Estas águas e os ecossistemas a elas associados fornecem o *habitat* de muitas espécies animais e vegetais.

O fluxo dos rios varia em resposta a fatores climáticos e atividades antropogênicas. Os rios são uma parte dinâmica do ambiente e são bons indicadores dos processos que atuam na bacia hidrográfica. O fluxo das águas em uma bacia inclui toda a água contribuída a partir das áreas de cabeceira, canais, planícies de inundação, terraços, lagos conectados, reservatórios, áreas úmidas e água subterrânea (Fig.1.1). Como as bacias hidrográficas são sistemas complexos, cada uma tende a responder de modo diferente às atividades naturais ou antropogênicas (Vandas *et al.*, 2002).

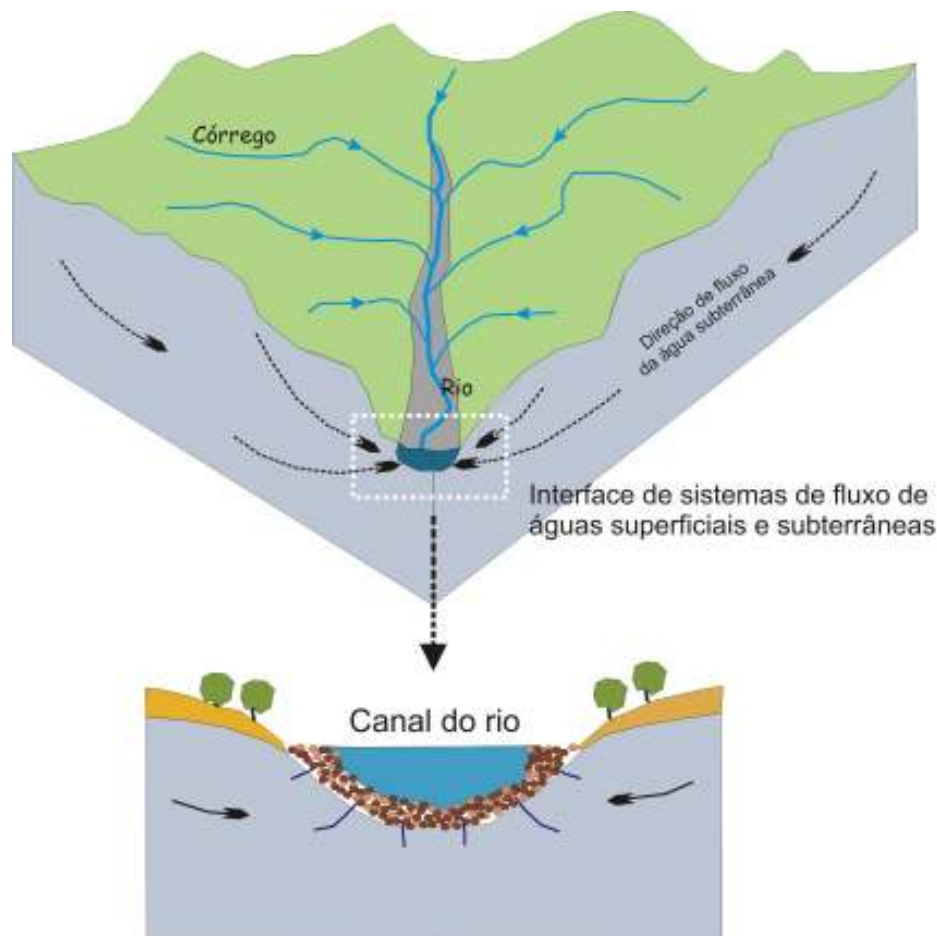


Figura 1.1 Fluxo de águas subterrâneas e superficiais de uma bacia de drenagem (modif. Vandas *et al.*, 2002).

As características morfológicas (topografia, área, forma, geologia, solo, cobertura vegetal) de uma bacia hidrográfica e o clima controlam a quantidade e a qualidade de suas águas e qualquer mudança dessas características irá afetar estes parâmetros. Por exemplo, a remoção de vegetação por causas naturais pode mudar as características de infiltração e armazenamento de água de uma bacia de drenagem. Isto porque a vegetação tem a capacidade de diminuir o escoamento superficial e manter o solo *in situ*; sua remoção provoca aumento da taxa de escoamento provocando erosão. O aumento do escoamento superficial e da erosão pode resultar no aumento da probabilidade de inundações, deslizamentos de terras e danificar a qualidade da água (Vandas *et al.*, 2002).

Quando a água flui através de uma bacia de drenagem, ela remove e deposita sedimentos, criando correntes de água por caminhos que oferecem menor resistência. Os processos físicos de transporte e deposição dos sedimentos são críticos à formação destas correntes de água que são afetadas pelas atividades naturais e antropogênicas que ocorrem dentro das bacias hidrográficas.

O transporte de sedimentos realizado por um rio em uma bacia de drenagem é um dos principais processos responsáveis pela formação da superfície terrestre. As partículas com menor granulometria geralmente são carreadas em suspensão enquanto as de maior granulometria se movem ao longo do fundo do canal por processos de rolamento, deslizamento ou saltação.

As taxas de transporte de sedimentos são uma função da energia do rio, que é uma medida do efeito combinado da declividade do leito (quanto maior a declividade, maior a velocidade do rio) e da descarga (volume de água). A redução da energia do rio diminui a capacidade de carrear sedimentos, fazendo com que a carga seja depositada no leito. Os canais dos rios e suas planícies de inundação são constantemente ajustados de modo a mudar as quantidades de água e de sedimento fornecidos por suas bacias de drenagem (Vandas *et al.*, 2002).

Os sistemas de águas superficiais e subterrâneos podem estar conectados e interagirem de três formas básicas onde:

- rios ganham volume de água a partir do influxo de água subterrânea através do leito do rio (Fig. 1.2A). Para tanto é necessário que o nível freático esteja acima do nível superficial do rio;
- os rios perdem volume de água para as águas subterrâneas através da camada de fundo (Fig. 1.2B). A altitude do nível freático deve estar abaixo do nível superficial do rio;
- ou por ambos dependendo do local ao longo do rio.

Os rios podem estar conectados ao sistema de águas subterrâneas por uma zona saturada contínua (Fig. 1.2 A, B) ou podem estar desconectados pela presença de uma zona subsaturada (Fig. 1.2C).

O movimento da água entre os sistemas subterrâneo e superficial leva à mistura de qualidade de águas. Altas quantidades de nutrientes ou outros elementos químicos dissolvidos na água superficial podem ser transferidos ao sistema subterrâneo conectado.

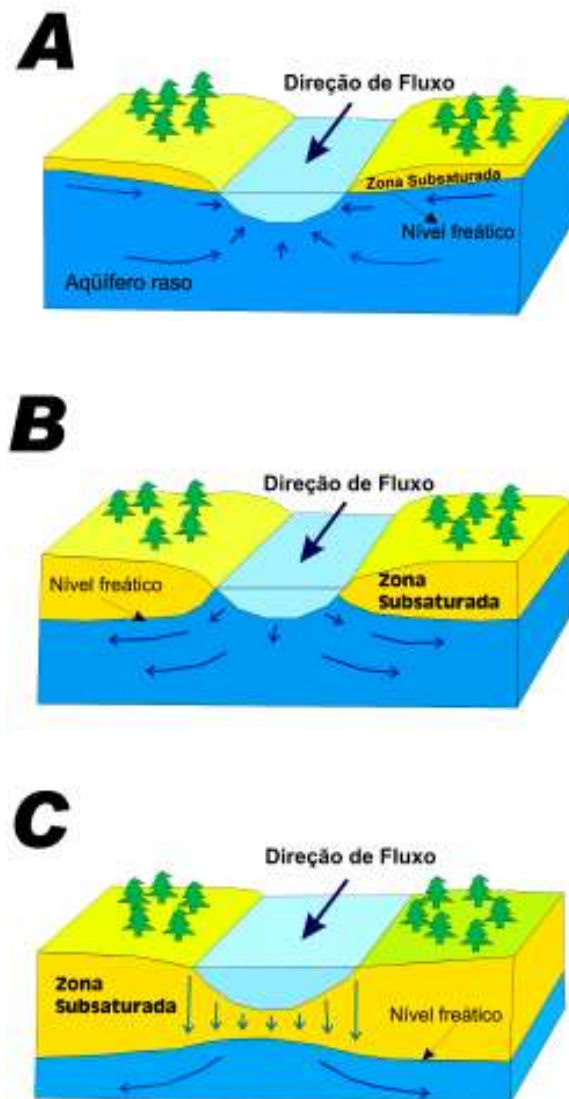


Figura 1.2 Interação entre águas fluviais e subterrâneas. (A) Rios que recebem contribuição de águas subterrâneas. (B) Rios que perdem água para as águas subterrâneas. (C) Rios desconectados das águas subterrâneas através de uma zona subsaturada. (modif. USGS, 2005)

Os controles fundamentais sobre a qualidade da água natural, ou seja, água não impactada pelas atividades antropogênicas, são os tipos de materiais geológicos e orgânicos com os quais ela entra em contato e a duração deste último. Quando a água percola por materiais orgânicos como folhas e raízes, ela interage com estes e com os organismos a eles associados, como bactérias e algas. Quando a água percola pelas rochas, há dissolução através dos processos de intemperismo químico.

Os processos de intemperismo das rochas são fortemente influenciados por fatores climáticos como temperatura e a quantidade e distribuição das precipitações. Os padrões climáticos e as condições ambientais afetam as comunidades vegetais e os tipos de solos, fazendo com que as águas que fluem por estas áreas tenham uma certa assinatura química. A influência exercida pelo clima e pela geologia sobre a qualidade da água é indicada pela quantidade e tipos de materiais dissolvidos nas águas dos rios e pela quantidade de sedimentos por eles carregados (Vandas *et al.*, 2002).

Eventos naturais como secas e inundações podem causar fortes mudanças na qualidade da água de um rio. As secas reduzem o fluxo de águas, podendo causar um aumento na concentração de materiais dissolvidos e redução da carga sólida carregada pelo rio. O inverso ocorre para eventos de inundações; altos fluxos geram diluição da carga dissolvida mas também podem carrear novos sedimentos a partir da planície de inundação aumentando a carga sólida do rio.

Os fatores biológicos também podem exercer um grande efeito sobre a qualidade das águas. A ocorrência de alterações em qualquer um dos fatores ambientais que fazem parte do ecossistema pode resultar em mudanças neste último como um todo. Através do processo de fotossíntese, as plantas aquáticas produzem oxigênio e consomem dióxido de carbono, nitrogênio e fósforo presente na água. A decomposição das plantas aquáticas, por sua vez, consome oxigênio dissolvido na água e libera dióxido de carbono (CO₂) livre. A ocorrência de mudanças neste balanço entre crescimento e decomposição pode resultar em alterações do ecossistema e da qualidade da água.

A degradação da qualidade das águas dos rios impede a boa utilização deste recurso, bem como conduz a perturbações potenciais dos ecossistemas associados, tendo assim implicações de caráter ambiental, social e econômico.

As águas superficiais podem ser contaminadas por atividades antropogênicas de dois modos: (1) por fontes pontuais, como descarga de tratamento de efluentes; e (2) por fontes não-pontuais, como escoamento superficial a partir de áreas agrícolas e urbanas. As fontes não-pontuais são especialmente difíceis de serem detectadas porque elas englobam grandes áreas das bacias de drenagem e envolvem complexas interações bióticas e abióticas (Solbe, 1986).

1.2.1 A Geoquímica das Águas Superficiais

A composição química média da água fluvial mundial representa o transporte fluvial dos componentes dissolvidos para os oceanos segundo os critérios de Meybeck (1979) e de Berner & Berner (1996).

Analisando a composição média da água fluvial mundial (Tab. 1.2), observa-se que a concentração total dos íons maiores dissolvidos (sólidos totais dissolvidos, STD) é de aproximadamente 100 mg/L. A principal contribuição de STD para a água fluvial se deve principalmente ao intemperismo das rochas, mas também ocorre considerável *input* antropogênico, particularmente de íons como Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} (Berner & Berner, 1996).

Considerando o efeito da taxa de escoamento sobre a concentração dos rios para cada continente, a água superficial do continente africano (taxa de escoamento = 0,28) deveria ser mais concentrada e a água superficial do continente asiático (taxa de escoamento = 0,54) mais diluída que a dos outros continentes, porém não é o que se observa. Ao contrário, as águas fluviais dos continentes sul-americano e africano, por receberem maior influência de rochas do embasamento cristalino, são mais diluídas (STD=61 e 55, respectivamente) do que as águas fluviais das regiões européias, norte-americanas e asiáticas (STD > 100), que recebem maior influência de rochas sedimentares. Assim, para os continentes em geral, a taxa de escoamento não é um fator de influência dominante sobre as concentrações dos rios (Berner & Berner, 1996).

A composição média da água fluvial mundial é dominada por Ca^{2+} e HCO_3^- , ambos derivados predominantemente do intemperismo de rochas carbonáticas. Neste sentido, Meybeck (1979) mostra que 98% de todas as águas fluviais são do tipo carbonato de cálcio, isto é, Ca^{2+} e HCO_3^- são os íons dominantes na sua composição e menos de 2% tem Na^+ (ligado a Cl^- , SO_4^{2-} ou HCO_3^-) como o íon principal.

Tabela 1.2 Composição Química Média da Água Fluvial Mundial (modif. Berner & Berner, 1996)

Por continente		Concentração da Água Fluvial ^a (mg/L)									Descarga	
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	STD	Fluvial (10 ³ m ³ /ano)	Taxa de Escoamento ^b
África	<i>Atual</i>	5,7	2,2	4,4	1,4	4,1	4,2	26,9	12,0	60,5	3,41	0,28
	<i>Natural</i>	5,3	2,2	3,8	1,4	3,4	3,2	26,7	12,0	57,8		
Ásia	<i>Atual</i>	17,8	4,6	8,7	1,7	10,0	13,3	67,1	11,0	134,6	12,47	0,54
	<i>Natural</i>	16,6	4,3	6,6	1,6	7,6	9,7	66,2	11,0	123,5		
América do Sul	<i>Atual</i>	6,3	1,4	3,3	1,0	4,1	3,8	24,4	10,3	54,6	11,04	0,41
	<i>Natural</i>	6,3	1,4	3,3	1,0	4,1	3,5	24,4	10,3	54,3		
América do Norte	<i>Atual</i>	21,2	4,9	8,4	1,5	9,2	18,0	72,3	7,2	142,6	5,53	0,38
	<i>Natural</i>	20,1	4,9	6,5	1,5	7,0	14,9	71,4	7,2	133,5		
Europa	<i>Atual</i>	31,7	6,7	16,5	1,8	20,0	35,5	86,0	6,8	212,8	2,56	0,42
	<i>Natural</i>	24,2	5,2	3,2	1,1	4,7	15,1	80,1	6,8	140,3		
Oceania	<i>Atual</i>	15,2	3,8	7,6	1,1	6,8	7,7	65,6	16,3	125,3	2,40	-
	<i>Natural</i>	15,0	3,8	7,0	1,1	5,9	6,5	65,1	16,3	120,3		
Média mundial	<i>Atual</i>	14,7	3,7	7,2	1,4	8,3	11,5	53,0	10,4	110,1	37,4	0,46
	<i>Natural</i>	13,4	3,4	5,2	1,3	5,8	8,3 5,3	52,0	10,4	99,6		
Poluição		1,3	0,3	2,0	0,1	2,5	3,2	1,0	0	10,5	-	-
% poluição mundo		9%	8%	28%	7%	30%	28%	2%	0%	-	-	-
		54%										

^a *Atual* inclui poluição ; *Natural* : sem poluição

^b Taxa de escoamento = escoamento médio por unidade de área / precipitação média (calculada de Meybeck, 1979)
Todas as concentrações de águas fluviais e valores de descarga são de Meybeck (1979)
STD = Sólidos Totais Dissolvidos

1.2.2 A Classificação Química dos Rios

A tabela 1.3 apresenta a composição química de alguns dos principais rios mundiais que pode ser discutida e classificada quanto à origem dos íons dissolvidos e como estes são afetados por fatores como:

- a quantidade e natureza dos processos de precipitação e evaporação;
- a geologia e intemperismo da bacia de drenagem;
- o relevo da bacia.

Esta discussão tem por objetivo determinar quais os fatores ambientais naturais que mais afetam a composição química da água fluvial. Além dos fatores ambientais, muitas influências antropogênicas tendem a aumentar os sólidos totais dissolvidos nos rios e particularmente, os teores de Cl^- e SO_4^- e certos cátions com relação a HCO_3^- e SiO_2 (Berner & Berner, 1996).

Segundo a classificação de Gibbs (1970), os principais mecanismos naturais que controlam a composição química das águas superficiais são:

- (1) a composição e a quantidade de precipitação atmosférica;
- (2) o intemperismo das rochas;
- (3) a evaporação e cristalização fracionada.

Este mesmo autor mostra que o cálculo da razão entre os dois principais cátions presentes nas águas superficiais mundiais, Ca^{2+} e Na^+ como $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, *versus* os sólidos totais dissolvidos (STD) pode ser apresentado em um diagrama na forma de um bumerangue (Fig. 1.3). Os resultados obtidos para os rios plotam ou em áreas dominadas por cada um dos três mecanismos, ou seja, em uma das três extremidades do bumerangue, ou em áreas intermediárias quando mais de um mecanismo controla sua química. O eixo STD é inversamente proporcional à precipitação ou escoamento. Assim, os rios controlados pela precipitação atmosférica localizam-se em áreas de alta precipitação (*domínio da precipitação*). Os rios controlados por evaporação/cristalização fracionada são de regiões áridas (*domínio da evaporação-cristalização*). Os rios dominados pelo intemperismo das rochas estão em áreas de precipitação intermediária (*domínio do intemperismo*).

Tabela 1.3 Composição Química dos Principais Rios Mundiais: íons maiores dissolvidos (modif. Berner & Berner, 1996)

Rios p/ continente	Concentração (mg/L)									Descarga (km ³ /ano)	Área de Drenagem (10 ⁶ km ²)	Referência
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	STD			
América do Norte												
Colorado 1960s	83	24	95	5,0	82	270	135	9,3	703	20	0,64	Meybeck, 1979
Columbia	19	5,1	6,2	1,6	3,5	17,1	76	10,5	139	250	0,67	
Mackenzie	33	10,4	7,0	1,1	8,9	36,1	111	3,0	211	304	1,8	
St. Lawrence 1870	25	3,5	5,3	1,0	6,6	14,2	75	2,4	133	337	1,02	
Yukon	31	5,5	2,7	1,4	0,7	22	104	6,4	174	195	0,77	
Mississipi 1905	34	8,9	11,0	2,8	10,3	25,5	116	7,6	216	580	3,27	
Mississipi 1965/67	39	10,7	17	2,8	19,3	50,3	118	7,6	265	580	3,27	
Frazer	16	2,2	1,6	0,8	0,1	8,0	60	4,9	93	100	0,38	
Nelson	33	13,6	24	2,4	30,2	31,4	144	2,6	281	110	1,15	
Rio Grande: Laredo	109	24	117	6,7	171	238	183	30	881	2,4	0,67	Livingstone, 1963
Ohio	33	7,7	15	3,6	19	69	63	7,9	221	-	-	
Europa												
Danúbio	49	9	(9)	(1)	19,5	24	190	5	307	203	0,8	Meybeck, 1979
Reno Superior	41	7,2	1,4	1,2	1,1	36	114	3,7	307	-	-	Zobrist & Stumm, 1980
Reno Inferior	84	10,8	99	7,4	178	78	153	5,5	256	68,9	0,145	
Rios Noruegueses	3,6	0,9	2,8	0,7	4,2	3,6	12	(3,0)	31	383	0,34	Meybeck, 1979
Rios do Mar Negro	43	8,6	17,1	1,3	16,5	42	136	-	265	158	1,32	
<i>Rios da Islândia</i>	3,9	1,5	8,8	0,5	4,4	4,8	35,5	14,2	73,4	110	0,1	
América do Sul												
<i>Amazonas</i> Peru	19	2,3	6,4	1,1	6,5	7,0	68	11,1	122	1512	-	Stallard, 1980
<i>Amazonas</i> : Brasil	5,2	1,0	1,5	0,8	1,1	1,7	20	7,2	38	7245	6,3	
Negro	0,2	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,7	4,1	6	1383	0,76	
Madeira	5,6	0,2	2,6	1,6	0,8	5,6	28	9,4	53	1550	2,6	Meybeck, 1979
Paraná	5,4	2,4	5,5	1,8	5,9	3,2	31	14,3	69	567	2,8	
Magdalene	15,0	3,3	8,3	1,9	13,4	14,4	49	12,6	118	235	0,24	
Rios Guianas	2,6	1,1	2,6	0,8	3,9	2,0	12	10,9	36	240	0,24	
Orinoco	3,3	1,0	1,5	0,65	2,9	3,4	11	11,5	34	946	0,95	
África												
Zambeze	9,7	2,2	4,0	1,2	1	3	25	12	58	224	1,34	Meybeck, 1979
Congo (Zaire)	2,4	1,4	2,0	1,4	1,4	1,2	13,4	10,4	34	1215	3,7	Probst <i>et al.</i> 1992
Ubangui	3,3	1,4	2,1	1,6	0,8	0,8	19	13,2	43	90	0,5	
Niger	4,1	2,6	3,5	2,4	1,3	(1)	36	15	66	190	1,12	Meybeck 1979

Tabela 1.3. Continuação...

Nilo	25	7,0	17	4,0	7,7	9	134	21	225	83	3,0	
Orange	18	7,8	13,4	2,3	10,6	7,2	107	16,3	183	10	0,8	
Rio	Concentração (mg/L)									Descarga (km ³ /ano)	Área de Drenagem (10 ⁶ km ²)	Referência
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	STD			
Ásia												
Brahmaputra	14	3,8	2,1	1,9	1,1	10,2	58	7,8	99	609	0,58	Sarin <i>et al.</i> 1992
Ganges	25,4	6,9	10,1	2,7	5	8,5	127	8,2	194	393	0,975	
Indus	26,4	5,6	9,0	2,0	7,1	26,4	90	5,1	171	238	0,97	Meybeck, 1979
Mekong	14,2	3,2	3,6	2,0	(5,3)	3,8	58	8,9	99	577	0,795	
Rios Japoneses	8,8	1,9	6,7	2,2	5,8	10,6	31	19	86	550	0,37	
Rios da Indonésia	5,2	2,5	3,8	1,0	3,9	5,8	26	10,6	58	1734	1,23	
Rios da Nova Zelândia	8,2	4,6	5,6	0,7	5,8	6,2	50	7	88	400	0,27	
Yangtze (Changjiang)	30,2	7,4	7,6	1,5	9,1	11,5	120	6,9	194	928	1,95	Zhang <i>et al.</i> 1990
Amarelo (Hwanghe)	42	17,7	55,6	2,9	46,9	71,7	182	5,1	424	43	0,745	
Ob	21	5,0	4,0	3,0	10	9	79	4,2	135	433	2,99	Gordeev & Siderov, 1993
Yenisei	21	4,1	2,3	w.Na	9,0	8,6	74	3,8	123	555	2,5	Telang <i>et al.</i> 1991
Lena	17,1	5,1	5,2	w.Na	12,0	13,6	53,1	2,9	109	525	2,49	Gordeev & Siderov, 1993
Philippines	31	6,6	10,4	1,7	3,9	13,6	131	30,4	228	332	0,3	Meybeck, 1979

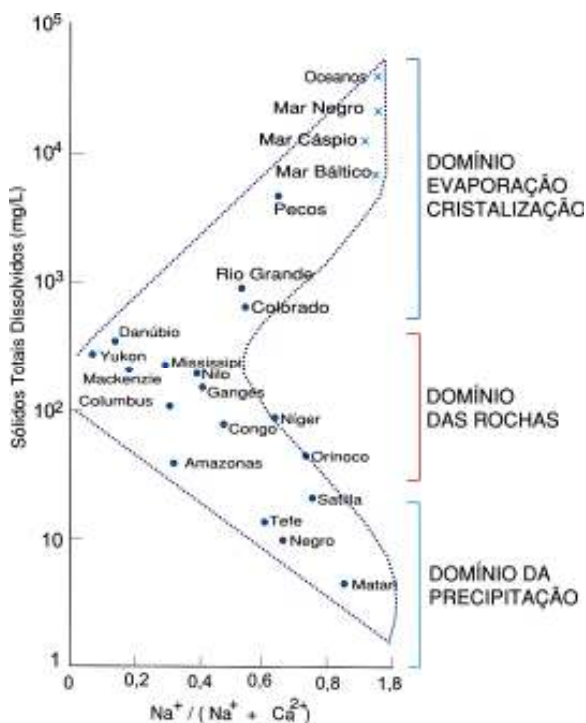


Figura 1.3 Variação da razão $Na^+ / (Na^+ + Ca^{2+})$ em função dos sólidos totais dissolvidos (STD) de rios (●) e outros corpos hídricos (x), segundo a classificação de Gibbs (1970); (modif. Berner & Berner, 1996).

Por outro lado, Stallard & Edmond (1983) criaram sua própria classificação dos rios da Bacia Amazônica enfatizando o papel da geologia e do regime erosivo como o principal controle sobre a composição da água fluvial (Tab. 1.4). Embora esta classificação seja baseada sobre o estudo dos rios da Bacia Amazônica, onde há intensa ação do intemperismo tropical e pouca influência da poluição, as categorias podem ser extrapoladas para outras áreas. Deste modo, foram incluídos outros rios mundiais que se enquadram nestas categorias.

Tabela 1.4 Classificação dos Rios (modif. Stallard & Edmond, 1983)

Carga catiônica total ($\mu\text{eq/L}$)	STD aproximado (mg/L)	Tipo de rocha fonte predominante	Química da água característica ^a	Exemplos	Categoria Gibbs
< 200	<20	Rochas silicáticas e solos (regolito espesso) intensamente intemperizados (pobre em cátions)	Enriquecida em Si; baixo pH $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})=2$ Alto $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$	Tributários do Amazonas (Matari, Tefe, Negro)	Controlado por precipitação atmosférica
200 – 450	20 – 40	Silicáticas (ricas em cátions); rochas ígneas e folhelhos	Enriquecida em Si $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})=2$ $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ intermediário	Amazonas, Orinoco, Zaire	Entre dominado por rochas e controlado por precipitação atmosférica
450 – 3000	40 – 250	Sedimentos marinhos; carbonatos, evaporitos secundários	$\text{Na}/\text{Cl} = 1$ $(\text{Ca}/\text{Mg})/(\text{1}/2\text{HCO}_3+\text{SO}_4)=1$ baixo $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$	Maioria dos principais rios	Dominado por intemperismo de rochas
> 3000	>250	Evaporitos; CaSO_4 e NaCl	$\text{Na}/\text{Cl} = 1$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{1}/2\text{HCO}_3+\text{SO}_4)=1$; alto $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$	Rio Grande Colorado	Evaporação – cristalização

^a razões dos elementos se referem as razões molares.

Berner & Berner (1996) plotaram os rios mundiais em um diagrama ternário (Fig.1.4), porém os dados não estão corrigidos para sais cíclicos[♦]. O diagrama inclui a água fluvial média, corrigida para poluição (designada como N média mundial)

[♦] Uma proporção considerável do material dissolvido carregado pelos rios para o mar é formada por “sais cíclicos”, ou seja, sais que foram carregados por circulação atmosférica a partir do mar para o interior do continente e precipitados pela ação de chuva ou neve (Clarke, 1924; Knopf, 1931).

e não corrigida (P média mundial). Assim, a partir da figura 1.4 pode-se dizer que a grande maioria dos principais rios mundiais tem mais de 50% de HCO_3^- e de 10% a 30% de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, e são dominados pelo intemperismo das rochas sedimentares carbonáticas e compostos principalmente por águas ricas em Ca^{2+} e HCO_3^- . Já os rios de regiões áridas (por exemplo, Rio Grande e Colorado-EUA) plotam ao longo do eixo entre $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ e HCO_3^- em direção ao vértice $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$.

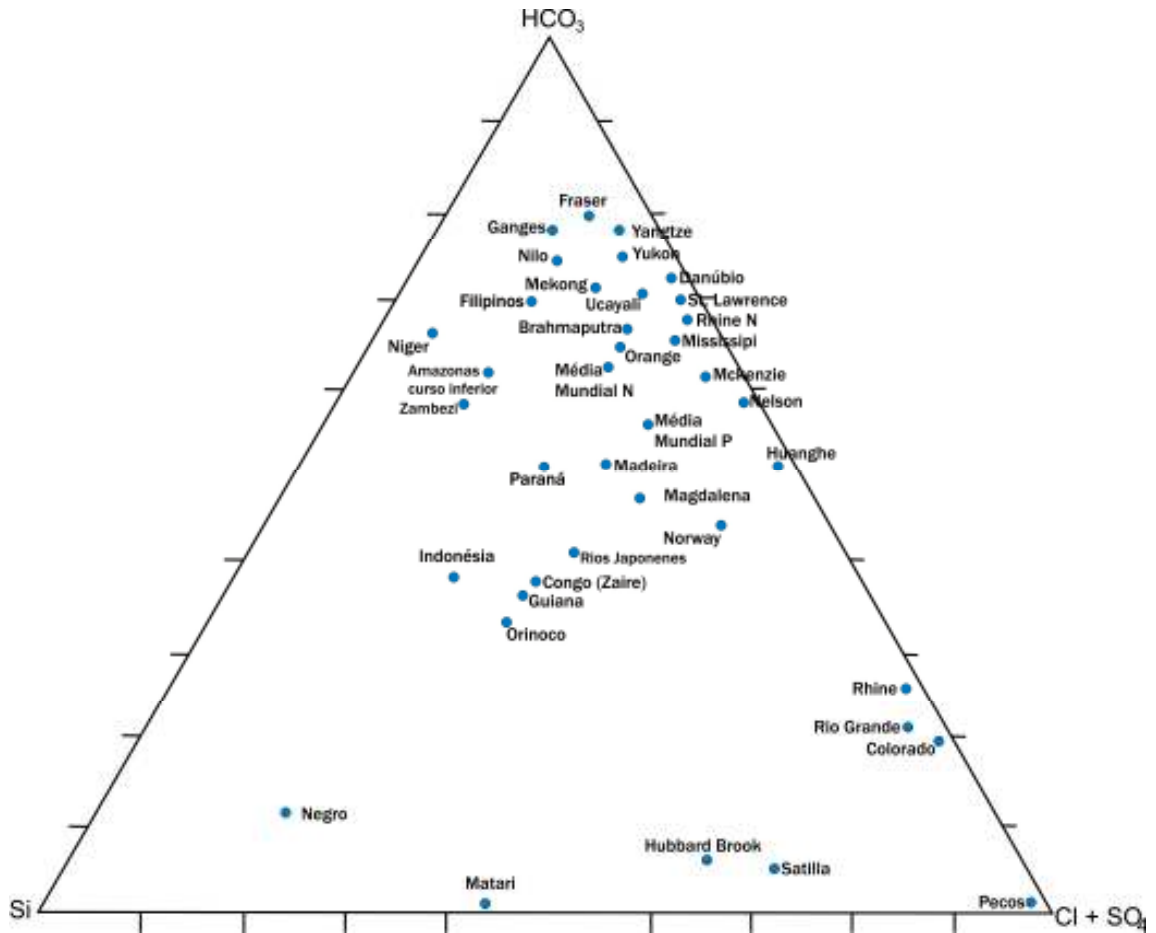


Figura 1.4. Principais rios: porcentagem de Si, HCO_3^- , e soma de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$. STD aumenta do vértice de Si em direção aos vértices de HCO_3^- e $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ (modif. Berner & Berner, 1996)

1.2.3 Influência do relevo na composição química das águas fluviais

O relevo da bacia de drenagem é outro fator importante na determinação da composição química das águas dos rios. Os relevos mais elevados geralmente estão associados a maiores taxas de erosão física e conseqüentemente expõem mais rapidamente a rocha aos processos intempéricos. Como ocorre maior rapidez no transporte de material alterado, o intemperismo químico no solo ocorre de modo incompleto e a quantidade depende de quão facilmente as rochas sofrem decomposição. Assim, rios situados em bacias hidrográficas com alto relevo, a despeito do clima, carregam maior carga em suspensão e dissolvida devido ao maior volume de água e escoamento. Em relevos baixos e de declividades mais suaves, o intemperismo químico ocorre de forma mais completa, desenvolvendo solos mais espessos sobre o embasamento (Berner & Berner, 1996).

O relevo de uma área em particular está correlacionado com o tipo de rocha, a temperatura e a vegetação, sendo difícil separar estes fatores (Drever, 1988). Por exemplo, Gibbs (1967) aponta o relevo como um fator dominante no controle da composição química do sistema do Rio Amazonas. Neste rio, quase 70% da carga dissolvida é derivada das altas montanhas dos Andes, que são sotopostas por carbonatos e evaporitos (Stallard, 1980). Neste caso, o relevo elevado se combina com rochas que são facilmente alteráveis. Em contraste, na América do Norte e outras áreas, as cabeceiras dos rios são formadas, em geral, por rochas cristalinas resistentes ao intemperismo químico, onde as águas apresentam-se muito diluídas. Destaca-se que as águas destes rios se tornam mais concentradas a jusante, à medida que as águas vão percolando por rochas sucessivamente mais susceptíveis ao intemperismo (Livingstone, 1963).

1.2.4 Principais Componentes Dissolvidos das Águas Fluviais

A fim de considerar as fontes dos principais componentes químicos presentes nas águas dos rios optou-se por abordar cada um individualmente. A tabela 1.5 apresenta apenas a relação das fontes dos elementos maiores (Ca^{2+} , HCO_3^- , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , H_4SiO_4) nos principais rios do mundo. Estes dados se referem a análises de águas de rios que drenam os principais tipos de rochas e sua proporção aos

afloramentos da superfície terrestre, determinando as fontes de intemperismo dos elementos maiores (Meybeck, 1987; Berner & Berner, 1996).

1.2.4.1 Cloro (Cl) e Sais Cíclicos

O cloro (Cl) tem um comportamento extremamente móvel e solúvel. Porém, quando em solução, o Cl^- reage muito pouco com outros íons, não forma complexos, não é fortemente adsorvido pelas superfícies minerais e nem ativo no ciclo biogeoquímico (Feth, 1981). Devido a estas características, o cloro é utilizado como um traçador de massas de águas naturais, particularmente nos oceanos, mas também em águas subterrâneas e superficiais.

Tabela 1.5 Fontes de elementos maiores na Água Fluvial Mundial (em porcentagem de concentrações atuais) (modif. Berner & Berner, 1996)

Elemento	Sais cíclicos atmosféricos	Intemperismo			
		Carbonatos	Silicatos	Evaporitos ^a	Poluição ^b
Ca^{++}	0,1	65	18	8	9
HCO_3^-	$\ll 1$	61 ^c	37 ^c	0	2
Na^+	8	0	22	42	28
Cl^-	13	0	0	57	30
SO_4^{--}	2 ^d	0	0	22 ^d	54
Mg^{++}	2	36	54	$\ll 1$	8
K^+	1	0	87	5	7
H_4SiO_4	$\ll 1$	0	99	0	0

^a inclui NaCl de folhelhos e fontes termais

^b valores tomados de Meybeck (1979) exceto sulfato, que é baseado no cálculo dado no texto

^c para carbonatos, 34% da calcita e dolomita e 27% de CO_2 do solo; para silicatos, todos 37% do CO_2 do solo; assim, HCO_3^- do CO_2 (atmosférico) do solo = 64%

^d outras fontes de SO_4^{--} dos rios; emissões biogênicas naturais para a atmosfera liberadas para o solo através da chuva, 3%; vulcanismo, 8%; intemperismo de pirita, 11%.

Segundo Feth (1981), as principais fontes de Cl na água dos rios são: (1) sal marinho, isto é, sal cíclico da chuva e precipitação seca atmosférica; (2) dissolução de halita (NaCl) pelo intemperismo de evaporitos continentais; (3) fontes termais e minerais de áreas vulcânicas; (4) dissolução de crostas salinas em bacias desérticas (não como fonte primária); e (5) poluição proveniente de esgotos domésticos e industriais.

A tabela 1.5 fornece a porcentagem de Cl^- na água fluvial média mundial proveniente da contribuição de sais cíclicos. Após registrar o sal cíclico (13%) e a poluição (30%), o Cl^- restante na água fluvial (57%) se origina predominantemente da dissolução de halita (NaCl) constituinte dos evaporitos.

As fontes termais e a alteração de minerais de origem vulcânica constituem outra fonte de Cl^- para os rios. Sugawara (1967), demonstrou que no Japão, aproximadamente 5% do Cl^- na água dos rios tem essa proveniência.

A *poluição* pode ser uma fonte importante de Cl^- , sendo estimado que quase 30% do Cl^- na água dos rios mundiais tem essa origem (Meybeck, 1979). Os efluentes domésticos contêm quantidades consideráveis de Cl^- devido ao consumo do sal de cozinha. Segundo Feth (1981), a cloração dos suprimentos de água pública para fins de purificação adiciona 0,5 – 2,0 mg/L de Cl^- na água, e os usos domésticos adicionam outros 20-50 mg/L aos efluentes. Além da descarga direta de efluentes, existe ainda a infiltração de fossas sépticas. Outras fontes poluentes de Cl^- incluem fertilizantes e soluções salinas industriais.

Os cloretos provocam um sabor “salgado” na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo por provocar sabor em concentrações da ordem de 250 mg/L, valor que é tomado como padrão de potabilidade. No caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações superiores a 1000 mg/L. O teor de cloretos sempre foi muito utilizado como indicador de contaminação por esgotos sanitários, podendo associar-se o aumento do nível de cloreto em um rio com o lançamento de esgotos sanitários. O cloreto também influencia nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocarem alterações na pressão osmótica em células de microrganismos (CETESB, 2006).

1.2.4.2 Sódio (Na)

O sódio (Na^+) é o principal componente da água marinha, tornando-se assim o principal contribuinte para o sal cíclico e, portanto, deveria ser abundante na água fluvial. Porém, o sal cíclico não é a principal fonte de Na nas águas dos rios. Isto por que utilizando-se o valor da razão de Na/Cl do sal marinho, as concentrações totais de Na e Cl^- e a proporção de Cl^- proveniente do sal cíclico marinho (13%) na água

fluvial média, verifica-se que apenas 8% do sódio tem origem no sal cíclico (Berner & Berner, 1996)

A poluição é uma fonte importante de sódio nos rios (28%). De fato, junto com Cl^- e SO_4^{2-} , o Na^+ é um dos íons mais afetados pela poluição. A maior parte do sódio originado da poluição é associado com Cl^- (NaCl), e assim, um número de fontes de poluição de Cl^- mencionados previamente também são fontes de Na . Estas incluem os efluentes domésticos, mineração de halita e soluções salinas industriais. Os outros sais de Na , como Na_2CO_3 (carbonato de sódio), Na_2SO_4 (sulfato de sódio) e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (borato de sódio), são minerados e utilizados industrialmente na fabricação de papel, sabão e detergentes, e ainda para outros produtos (Skinner, 1969).

A halita presente nos evaporitos contribui com até 42% do Na presente nas águas fluviais (Berner & Berner, 1996).

Nas rochas silicáticas, o componente albita do plagioclásio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) é uma das principais fontes de Na para as águas subterrâneas e por isso também para a água fluvial. Considerando todas as fontes de Na a partir da poluição (28%), do sal marinho (8%), e da halita (42%), o restante (22%) pode ser proveniente predominantemente do intemperismo do plagioclásio.

1.2.4.3 Potássio (K)

O potássio (K) nos rios é originado a partir do intemperismo de minerais silicatados (90%), particularmente de feldspato potássico (ortoclásio e microclínio) e mica potássica (biotita). Aproximadamente 75% do K^+ originado pelo intemperismo de silicatos provêm das rochas sedimentares e 25% dos silicatos das rochas ígneas e metamórficas (Meybeck, 1984). No entanto, o K^+ não é liberado tão rapidamente quanto os outros cátions, porque os minerais primários que o contém alteram mais lentamente do que aqueles que contém Na , Ca , e Mg . Por essa razão, quantidades consideráveis de K^+ ficam retidas no solo, não chegando aos rios. Em média, quase 50% do potássio das rochas são liberados durante o intemperismo dos silicatos. Apenas 15% do transporte de K^+ nos rios ocorre na carga dissolvida, enquanto o resto é particulado (Holland, 1978).

As fontes não intempéricas de potássio incluem poluição (7%) e contribuições menores de sais cíclicos (1%).

Embora a maior parte do K^+ nas águas fluviais seja proveniente do intemperismo de silicatos, ele é um elemento muito biogênico devido a sua utilização para o crescimento da vegetação. Em bacias de drenagem de clima temperado, há variações sazonais nas concentrações de potássio nos rios, ocorrendo teores mais baixos no verão quando as plantas estão na fase de crescimento (“seqüestro” de K) do que no inverno, quando as plantas estão mais inativas (Cleaves *et al.* 1970).

A nível global, há pouca variação nas concentrações de potássio dentre os principais rios, e é sempre o menos abundante dentre os cátions principais (Meybeck, 1984). A concentração média do K^+ nas águas fluviais é de 1,3 mg/L, variando no intervalo de 0,5 – 4,0 mg/L (Meybeck, 1980). Uma série de fatores contribui para a baixa variabilidade das concentrações de potássio nos principais rios do mundo. Entre estes, destaca-se que não há muita diferença entre a concentração média de K nas rochas sedimentares (2,0 % K_2O ; Holland, 1978) e nas rochas cristalinas ou ígneas (3,2% K_2O ; Holland, 1978), de modo que a litologia do embasamento das bacias de drenagem é um item relativamente secundário. Secundariamente, como o K^+ liberado pela alteração de silicatos é “seqüestrado” em grau considerável pela biomassa, sua liberação para as águas fluviais é parcialmente controlada pela decomposição orgânica (Berner & Berner, 1996).

1.2.4.4 Cálcio e Magnésio (Ca e Mg)

O cálcio e o magnésio são adicionados às águas dos rios quase inteiramente a partir da atuação dos processos intempéricos das rochas. Aproximadamente 9% de Ca e 8% de Mg são originados da poluição e menos de 1% de Ca e 2% de Mg a partir do sal marinho cíclico. As fontes de Ca^{2+} e Mg^{2+} consistem da calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), com uma menor proporção derivada de plagioclásio cálcico e minerais de $CaSO_4$. As principais fontes de Mg são contituídas pela dolomita e por minerais magnesianos silicatados tais como anfibólios, piroxênios, olivinas e biotitas. Na tabela 1.6 pode-se observar que as proporções relativas de diferentes minerais contribuintes de Ca e Mg para as águas dos rios são bastante uniformes (Holland, 1978; Berner *et al.*, 1983; Meybeck, 1987).

Através dos dados da tabela 1.6 verifica-se a predominância de minerais carbonáticos (calcita e dolomita) como a principal fonte (65%) de Ca para as águas fluviais. Desde que o cátion mais abundante na água fluvial média mundial é Ca^{2+} , este resultado enfatiza a importância do intemperismo das rochas carbonáticas sedimentares para a composição das águas naturais. A água fluvial média pode ser caracterizada como uma solução de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ derivada da dissolução de carbonatos (Berner & Berner, 1996).

Tabela 1.6 Fontes de Ca e Mg na água fluvial média mundial (modif. Berner & Berner, 1996)

Fonte		Percentual de Ca total	Percentual de Mg total
Intemperismo	Calcita, CaCO_3	52	-
	Dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	13	36
	Minerais de CaSO_4	8	-
	Ca-silicatos	18	-
	Mg-silicatos	-	54
Sal marinho cíclico		<<1	2
Poluição		9	8
Total		100	100

1.2.4.5 Bicarbonato (HCO_3^-)

Quase todo bicarbonato presente na composição da água fluvial média é derivado da alteração das rochas e provém de duas fontes: de minerais carbonáticos (calcita e dolomita); e como resultado da reação do dióxido de carbono dissolvido na água do solo e na água subterrânea com minerais carbonáticos e silicatados. O dióxido de carbono é derivado quase inteiramente da decomposição bacteriana da matéria orgânica do solo (Berner & Berner, 1996).

A poluição contribui apenas 2% e o sal marinho cíclico com menos de 1% de bicarbonato para as águas fluviais (Meybeck, 1979).

Os resultados dos cálculos das fontes de HCO_3^- nas águas dos rios são apresentados na tabela 1.7. A maior parte do HCO_3^- (64%) é derivada do CO_2 do solo. Probst *et al.* (1992) estimou a percentagem de HCO_3^- a partir de CO_2 atmosférico como

67% para o Rio Amazonas e 75% para o Rio Congo (cuja área fonte tem apenas 5% de rochas carbonáticas).

Um incremento no teor de CO₂ atmosférico provoca o aumento do intemperismo de silicatos e carbonatos, o que deve aumentar o *input* de HCO₃⁻ nos rios. Isto pode ocorrer devido a temperaturas mais altas induzidas pelo efeito estufa e escoamentos mais altos, especialmente em latitudes mais altas.

Tabela 1.7 Fontes de HCO₃⁻ derivado do intemperismo de rochas na água fluvial média (modif. Berner & Berner, 1996)

Fonte de intemperismo	Percentual de HCO ₃ ⁻ total do CO ₂ do solo	Percentual de HCO ₃ ⁻ total dos minerais carbonáticos
Calcita + Dolomita	27	34
Ca-silicatos	13	-
Mg-silicatos	15	-
Na-silicatos	6	-
K-silicatos	3	-
<i>Total</i>	64	34

Nota: 2% do HCO₃⁻ total é adicionado pela poluição

1.2.4.6 Sílica (Si)

A sílica dissolvida presente nas águas dos rios provém quase inteiramente do intemperismo dos silicatos. Os minerais silicatados são muito abundantes, mas como os minerais carbonáticos alteram-se mais rapidamente, a sílica é geralmente “abafada” pelos íons resultantes do intemperismo dos carbonatos (Meybeck, 1987).

Meybeck (1980) estabeleceu que o conteúdo de sílica dissolvida nos rios é determinado predominantemente pela temperatura média e pela geologia da bacia de drenagem (Fig. 1.5). Os rios associados a regiões não vulcânicas e os da região ártica (temperatura média < 4°C) têm uma concentração de sílica em torno de 3 ± 2 mg/L; rios de regiões de clima temperado (temperatura média 4° a 19°C) têm uma concentração média em torno de 6 ± 3 mg/L; os rios de regiões tropicais (temperatura média > 20°C)

contêm entre 13 ± 4 mg/L de SiO_2 . Deste modo, este autor atribuiu o efeito da temperatura sobre a sílica dissolvida às diferenças nos produtos do intemperismo de silicatos (ou seja, dos argilominerais) formados em diferentes zonas climáticas. Nos trópicos, o intemperismo químico ocorre de forma mais completa e os minerais silicatados tendem a ser alterados para caulinita, que libera 1,5 vezes mais sílica dissolvida do que a alteração para esmectita (mais comum em áreas temperadas). Já a formação de gibbsita, resultante de intemperismo tropical mais intenso, deve liberar duas vezes mais sílica que a alteração para esmectita.

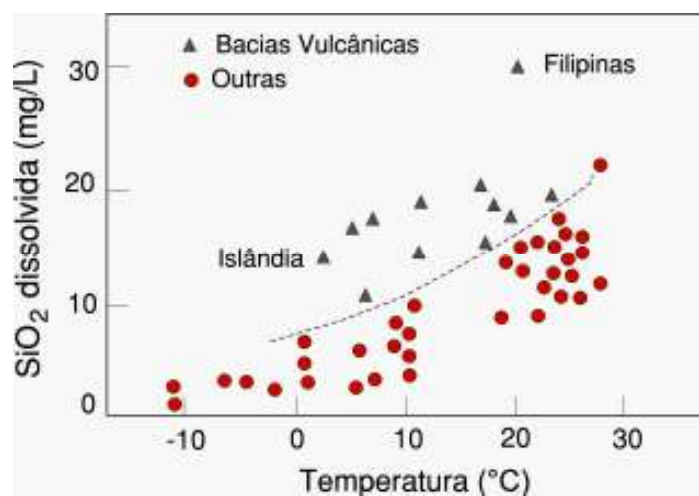


Figura 1.5 Variação do conteúdo de sílica dissolvida (mg/L) dos rios mundiais com a temperatura média da bacia de drenagem (°C) - bacias vulcânicas e não-vulcânicas (modif. Meybeck, 1980).

A geologia do embasamento da bacia fluvial controla as diferenças na concentração de sílica dissolvida de um rio para qualquer faixa de temperatura. Para uma mesma temperatura, o intemperismo de rochas vulcânicas produz duas vezes a concentração de sílica em relação ao intemperismo de rochas metamórficas e plutônicas (Meybeck, 1987). As rochas vulcânicas liberam maior quantidade de sílica devido à presença de minerais mais facilmente alteráveis, tais como piroxênios e plagioclásios cálcicos, e ao fato que o vidro vulcânico se altera mais rapidamente que qualquer mineral silicatado.

1.2.4.7 Ferro

O ferro é um elemento abundante sobre a superfície da Terra e ocorre, geralmente, na forma oxidada (Fe^{3+}). Nesta forma, exceto para águas muito ácidas, ele é considerado insolúvel e existe apenas em quantidades de *ppbs*. Apenas em águas anaeróbias moderadamente redutoras o Fe ocorre na forma reduzida (Fe^{2+}), em quantidades significativas em torno de 1 – 10 mg/L. Em águas altamente redutoras com presença de H_2S , o Fe^{2+} é removido através de precipitação como sulfetos – pirita ou marcassita (Hounslow, 1995). A solubilidade do Fe^{+3} é baixa em águas com pH entre 3 e 11 e precipita facilmente como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Appelo & Postma, 2005).

O intemperismo continental de rochas silicatadas e o subsequente *input* fluvial dos produtos de alteração dissolvidos são fontes de ferro natural para os oceanos. Porém, o *input* fluvial de Fe no oceano é controlado por processos de sedimentação e fortemente influenciado por variações nas condições redox de águas estuarinas e marinhas. Grandes quantidades de Fe entram para o ambiente marinho através de efluentes municipais e industriais, por corrosão de estruturas subaquáticas e pela precipitação atmosférica. Porém, a ocorrência de concentrações relativamente baixas de Fe na água do mar sugere que um excesso deste elemento é precipitado nos sedimentos de fundo (Fig. 1.6). Deste modo, a precipitação de uma fase sólida controla as concentrações de Fe na água do mar (Zabel & Schulz, 2000).



Figura 1.6 Concentrações médias e fluxos globais de ferro a partir dos rios para o oceano aberto. A zona de mistura estuarina serve como um floclante para ferro particulado e causa a sua precipitação. Fluxos e concentração são dados segundo Bewers & Yeats (1977), Yeats and Bewers (1982), Martin & Whitfield (1983).

Há várias formas de óxidos e hidróxidos de ferro em ambientes aquáticos óxicos. Os hidróxidos de ferro, especialmente hidróxidos amorfos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), precipitam em regiões estuarinas (Balistrieri and Murray, 1979; Boyle *et al.*, 1977; Holiday and Liss, 1976). Com o passar do tempo, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo se transforma em goethita ou magnetita hidratada, dependendo das condições redox e outros fatores ambientais (Sadiq, 1992).

1.2.4.8. Zinco

O *zinco* é um elemento essencial muito importante para o desenvolvimento animal e humano. Uma fonte importante de Zn nas águas naturais é o escoamento a partir de campos agrícolas. Também é inserido nas águas a partir da deterioração de canos de ferro galvanizados. A presença de Zn em águas de consumo em concentrações acima de 40 mg/L não causa danos sérios à saúde. Porém, concentrações superiores a 5 mg/L já dão um sabor amargo a água, e podem precipitar como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou ZnCO_3 em águas alcalinas produzindo uma turbidez leitosa (Nollet, 2000). Além disso, o Zn pode ser utilizado como um indicador de poluição industrial e urbana (Laenen & Dunete, 1997).

1.2.4.9 Sulfato

A quantidade de sulfato originada a partir de sais cíclicos é muito baixa (2%). Outras fontes mais significativas são o intemperismo das rochas (33%) e a poluição (54%), com uma fração secundária proveniente de atividades vulcânicas (8%) e de sulfato biogênico natural (3%). Fontes de intemperismo de rochas incluem as duas formas principais de enxofre nas rochas sedimentares: sulfeto na pirita (FeS_2) e sulfato em gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (Berner & Berner, 1996).

Uma outra fonte natural de sulfato na água dos rios é o vulcanismo representando 8% do sulfato total fluvial (430 Tg SO_4 /ano). A influência do vulcanismo sobre as concentrações de sulfato pode ser observada em rios de algumas ilhas de origem vulcânica como Nova Guiné e Nova Zelândia, onde o teor de sulfato é nitidamente elevado (~6 mg/L SO_4) mesmo na ausência de poluição (Meybeck, 1982).

Deste modo, o intemperismo (33%), o vulcanismo (8%) e o sal cíclico (2%) contribuem com 43% do sulfato nos rios. Os 57% restantes são provenientes da poluição e de emissões de enxofre biogênico natural para a atmosfera.

As fontes conhecidas de poluição por sulfatos nos rios são os fertilizantes, resíduos industriais e municipais, atividades de mineração e chuva ácida. A contribuição total de sulfato antropogênico para os rios a partir da indústria (valor máximo de 72 Tg SO₄/ano), da queima de combustível fóssil (48 Tg SO₄/ano) e de sulfato de fertilizante (18-58 Tg SO₄/ano) é 138-178 Tg SO₄/ano (Berner & Berner, 1996).

Meybeck (1993) estimou que a concentração média de sulfatos nos principais rios não poluídos é em torno de 4,7 mg/L (transporte de 176 Tg SO₄/ano). Berner & Berner (1996) estimaram para a carga não poluída (natural) cerca de 46% da carga total ou 198 Tg SO₄/ano.

1.2.4.10 Matéria Orgânica

A *matéria orgânica* (MO), tanto na forma particulada como dissolvida, é encontrada em todos os tipos de águas doces e oceânicas. A concentração média de matéria orgânica para os rios mundiais está dentro do intervalo entre 1 a 30 mg/L (Meybeck, 1982).

A clara evidência de sua presença é a característica coloração marrom amarelada de alguns lagos ou rios. Do mesmo modo a água “clara, límpida” contém ao menos uma pequena fração de MO – concentrações típicas ocorrem no intervalo de 1 a 3 mg/L (vanLoon & Duffy, 2000).

A concentração de matéria orgânica dissolvida nos rios geralmente é expressa em termos de carbono orgânico dissolvido (COD). A quantidade média de carbono orgânico dissolvido nos rios é de aproximadamente 5,3 mg/L, mas podem ocorrer variações consideráveis dependendo das condições climáticas. São encontradas concentrações médias altas de COD em rios de regiões subárticas, com 7 mg/L COD média, e em rios de regiões tropicais úmidas, em torno de 8 mg/L COD. No entanto, rios que drenam áreas pantanosas e banhados têm concentrações mais altas (~25 mg/L COD) (Meybeck, 1993).

Além do carbono orgânico dissolvido, também há considerável transporte de matéria orgânica na forma de carbono orgânico particulado (COP) associado com a carga em suspensão. Em média, quase 1% da carga de sedimento em suspensão é composta de COP. Degens *et al.* (1991) estimou o fluxo global de carbono orgânico total ou COT (= COD + COP) (excluindo Austrália) como 330×10^6 t/ano, similar à estimativa de Meybeck (1993) de uma carga natural de 370 Tg COT/ano (198 Tg COD + 172 Tg COP).

Em rios com baixo teor de sólidos totais dissolvidos e alta concentração de COD, a composição química das águas pode ser dominada pela matéria orgânica. Nestas águas podem ocorrer elevadas concentrações de ferro e alumínio em relação a outros rios. Isto ocorre porque Fe e Al formam complexos orgânicos dissolvidos ou hidróxidos coloidais mistos com a matéria orgânica, facilitando sua mobilização e transporte. Rios deste tipo também podem ser ácidos (Beck *et al.*, 1974).

A redução do pH de um rio pode ocorrer devido a aumentos na concentração de CO₂ originados pela quebra excessiva de MO por micróbios. Isto é observado no Rio Reno (Alemanha), onde a poluição produz nutrientes, particularmente fosfato, que aumentam bastante a produção de matéria orgânica (Buhl *et al.*, 1991; Kempe, 1988).

1.2.4.11 Nutrientes: Nitrogênio e Fósforo (N e P)

Os dois principais nutrientes das águas fluviais são o nitrogênio e o fósforo.

De acordo com o ciclo terrestre do nitrogênio, os três grandes *inputs* nas formas NO₃⁻ e NH₄⁺, são a fixação biológica, a precipitação/deposição seca de nitrogênio e a aplicação de fertilizantes (Berner & Berner, 1996). Os nitratos (NO₃⁻) que originam-se principalmente da lixiviação dos solos, do escoamento terrestre (incluindo aqueles de solos fertilizados) e dos *inputs* de águas residuárias, são a espécie inorgânica estável mais abundante em águas bem oxigenadas, mas o nitrogênio orgânico dissolvido pode ser dominante em rios de regiões subárticas e tropicais úmidos. A água dos rios contém nitrogênio particulado, cuja principal origem é biológica. A concentração média de nitrogênio total dissolvido em vários sistemas fluviais não poluídos foi estimada por

Meybeck (1982) em $375\mu\text{g/L}$, da qual $115\mu\text{g/L}$ está presente como espécies inorgânicas dissolvidas e $260\mu\text{g/L}$ está na forma de espécie orgânicas dissolvidas. Poucos dados estão disponíveis para a concentração do nitrogênio particulado em águas fluviais, mas Meybeck (1980) estimou um valor de aproximadamente $560\mu\text{g/L}$ como a média fluvial global.

O fósforo está presente nas águas fluviais nas formas particulada e dissolvida. O fósforo dissolvido ocorre principalmente na forma de ortofosfatos (HPO_4^{2-}), junto com fosfato orgânico dissolvido e, em sistemas poluídos, como polifosfato. De acordo com Meybeck (1982), a concentração da água fluvial média global de fósforo total dissolvido é de $28\mu\text{g/L}$, e a de fósforo particulado total é de $530\mu\text{g/L}$, da qual $320\mu\text{g/L}$ ocorre na forma inorgânica e $210\mu\text{g/L}$ está na forma orgânica. As fontes de fosfato dissolvido (PO_4^{-3}) nas águas fluviais incluem lixiviação de minerais de origem crustal (ortofosfato de alumínio, apatita) e *inputs* antropogênicos (por exemplo, a partir da oxidação de águas residuárias agrícolas e urbanas e da quebra de polifosfatos usados em detergentes). O fósforo dissolvido é removido durante a produção biológica e, por isso, muitas vezes considerado ser um nutriente limitante em sistemas fluviais. Além disso, as concentrações de fósforo inorgânico dissolvido em águas fluviais são afetadas significativamente por processos químicos envolvidos no equilíbrio mineral – água, ou seja, aqueles envolvendo adsorção por argilominerais ou hidróxidos de ferro (Chester, 2003).

Enfim, o conhecimento da composição dos materiais que compõem a superfície terrestre é importante em estudos de identificação e avaliação das transferências de massa realizadas pelos rios, bem como de análise das variações de origem natural e antropogênica que afetam a qualidade das águas.

Assim, o geoindicador da qualidade das águas sob o ponto de vista geoquímico auxilia na avaliação deste compartimento natural e ambiental, reportando seu estado atual e denunciando estados críticos para que se possam realizar medidas de mitigação para reduzir ou prevenir o impacto sobre este meio.

1.3 Os Sedimentos Fluviais

Estudos geoquímicos de sedimentos de fundo de rios, estuários e de bacias marinhas são muito úteis para o entendimento das diferentes fontes de sedimentos, padrões de distribuição dos elementos e avaliação das condições ambientais existentes em uma área específica (Paul, 2001).

A geoquímica, como ferramenta no auxílio do estudo de sedimentos, utiliza o princípio básico de que cada tipo de rocha tem sua composição química refletida nos sedimentos derivados a partir da atuação de processos de intemperismo e erosão. Além disso, a carga metálica antropogênica dos sedimentos liberados pelos principais rios aos estuários e regiões costeiras pode ser estimada através da diferença entre os valores da geoquímica natural média da bacia de drenagem (*background*) e os da geoquímica dos sedimentos dos rios. Deste modo, a geoquímica de sedimentos fluviais, estuarinos e costeiros fornece importantes indicações sobre suas origens e sobre os tipos de mudanças ocorridas no ambiente devido a influências naturais ou antropogênicas. E é por este motivo que a geoquímica dos sedimentos pode ser utilizada como um Geoindicador (Ridgway & Rees, 2000).

A composição química dos sedimentos fluviais dentro de uma bacia de drenagem geralmente apresenta um alto grau de variações espaciais. Estas variações refletem vários fatores, tais como: (a) proveniência; (b) transporte fluvial e deposição; (c) processos pós-deposicionais (Kroonenberg, 1992; Johnsson, 1993).

Os sedimentos fluviais (ou de corrente) são utilizados como o meio de amostragem principal para caracterizar a geologia de bacias de drenagem, para isolar áreas com geoquímica atípica e relacionar estas anomalias ou com fontes naturais ou a atividades ambientais antropogênicas (Rose *et al.*, 1979; Förstner, 1989). Estudos deste tipo são utilizados em programas de exploração mineral, tendo por base que a presença de elevadas concentrações de elementos traço em uma localidade (ou mais de uma) pode ser um indicativo da presença de depósitos minerais localizados à montante. A erosão destes depósitos minerais ou das rochas alteradas em torno destes fornecem evidências de sua presença em locais específicos da bacia de drenagem (Levinson, 1980).

Os levantamentos geoquímicos de sedimentos de corrente também estão sendo muito utilizados em investigações ambientais, incluindo as seguintes aplicações: a) avaliação dos impactos ambientais, através das concentrações de contaminantes nos sedimentos a jusante de atividades agrícolas, industriais ou outras atividades antropogênicas (Darnley *et al.*, 1995); b) estudos de saúde humana e animal quando excessos/deficiências, controlados geologicamente, de certos nutrientes/toxinas em água ou vegetais podem causar problemas de saúde (Fordyce *et al.*, 1996); e c) obtenção de uma base de dados geoquímicos pela qual futuras perturbações possam ser consideradas (Williams *et al.*, 2000).

Os rios são o principal mecanismo de transporte de sedimentos terrestres para os oceanos (Tab.1.8). A carga sólida transportada pelo rio pode ser subdividida em carga de fundo, carga de suspensão e carga dissolvida. A carga de fundo constitui os sedimentos de granulometria grossa que são carregados sobre ou próximo ao leito do rio e inclui o transporte por tração e saltação. A carga em suspensão constitui os sedimentos mais finos, como a fração argila, suficientemente leves para permanecer em suspensão em função da turbulência da água. A aparência lodosa de um rio durante eventos de cheia ou após precipitação intensa, por exemplo, se deve a presença de uma elevada quantidade de carga em suspensão. A carga dissolvida compreende os íons dissolvidos provenientes de processos de meteorização química ou de materiais de origem antropogênica. A proporção da carga em suspensão em relação à carga de fundo aumenta com o tamanho da bacia de drenagem, tipicamente no intervalo de 10:1 a 100:1 do fluxo total de sedimentos para as margens continentais (Meade *et al.*, 1990).

Tabela 1.8 Fluxo de sedimentos. Estimativas globais do fluxo de sedimentos continentais para os oceanos (Fonte: Syvitski, 2003)

Mecanismo de transporte		Fluxo Global (Gt/ano)
Rios	Carga em suspensão	18
	Carga de fundo	2
	Carga dissolvida	5
Geleiras		2
Vento		0,7
Erosão costeira		0,4

A sedimentação fluvial é mais pronunciada na foz dos rios e é dominada pela deposição da carga de fundo. A região da foz é o ponto principal para transição hidráulica e sedimentação sob a pluma fluvial fluindo em direção ao mar. A ação de ondas e marés retrabalham estes sedimentos ao longo da linha de costa. As variações do nível do mar, das geleiras, do clima e sismológicas controlam o desenvolvimento do depósito final. O resultado em conjunto é o desenvolvimento de estuários, lagunas, fiordes e deltas (Crossland *et al.*, 2005).

Boa parte da carga sedimentar de um rio entra para o mar como uma pluma superficial (*hypopycnal*), ou seja, água doce fluindo para dentro de um ambiente de águas salinas. Uma pluma de fundo (*hyperpycnal*) ocorre quando a concentração de sedimentos da água do rio é alta o suficiente para criar uma densidade maior que a da água do mar; esta pluma então mergulha e flui ao longo do fundo oceânico, chegando até mesmo a erodi-lo. Plumões de fundo são geradas, muitas vezes, durante condições de inundações excepcionais de pequenos a médios rios (Mulder & Syvitski, 1995).

O rio libera sua carga como partículas individuais de sedimentos e como agregados de partículas sob a influência de óxidos, hidróxidos e materiais orgânicos. Quando a água do rio se mistura com a água marinha, ocorre rapidamente a floculação das frações silte e argila. No estado floculado, as partículas se depositam mais rapidamente do que de modo individual (Crossland *et al.*, 2005).

Influências antropogênicas e mudanças climáticas podem afetar o fornecimento “natural” e o fluxo de sedimentos ao longo das vias hidrológicas. Os rios e suas bacias de drenagem evoluem com o tempo, e a descarga sedimentar é fortemente influenciada por condições paleo-ambientais existentes dentro da bacia e por perturbações antropogênicas (Hay, 1994; Milliman & Syvitski, 1992).

Há uma forte interdependência entre clima, uso do solo, densidade de cobertura da vegetação e taxas de erosão. Depois dos efeitos dos assentamentos humanos, as mudanças climáticas são o principal fator dirigente sobre o fluxo sedimentar. Um dos maiores impactos das mudanças climáticas ocorre através do balanço hídrico total com influências subseqüentes sobre a densidade de cobertura do solo e taxas de erosão. Mudanças relativamente modestas nas condições climáticas (isto é, 2°C, < 20% de precipitação) têm grande impacto sobre o comportamento de resposta do fluxo de um rio e de seu produto sedimentar (Knox, 1993).

Os grandes continentes são influenciados por uma série de fenômenos climáticos durante diferentes períodos de tempo. Regiões individuais podem responder de modos diferenciados a esforços climáticos, produzindo uma resposta diferente de mudanças no fluxo sedimentar para um dado evento climático. O tipo de resposta dependerá da duração da variação climática e da variabilidade nas propriedades espaciais de alguns parâmetros como relevo, geologia e processos hidrológicos (Crossland *et al.*, 2005).

Os impactos antropogênicos sobre o fluxo de sedimentos para o oceano global são bem conhecidos (Berner & Berner, 1987; Milliman *et al.*, 1987; Hu *et al.*, 1998; Saito *et al.*, 2001). Observa-se que o uso do solo é o controle dominante sobre os fluxos de particulados em áreas de baixo relevo e com alta taxa de urbanização, em contraste às regiões montanhosas onde os processos naturais são dominantes (Wasson, 1996). A retirada do solo em áreas de relevo baixo aumenta o produto sedimentar em mais de uma ordem de magnitude, um efeito que aumenta com a redução da área de drenagem (Crossland *et al.*, 2005).

Os depósitos sedimentares de origem fluvial, através de sua mineralogia, estrutura e geoquímica, preservam um registro ordenado das mudanças físicas e químicas que ocorrem neste tipo de ambiente. Deste modo, estes depósitos podem providenciar uma indicação do grau e da natureza dos impactos de eventos históricos sobre o sistema, dando uma linha de base para comparação com mudanças ambientais contemporâneas.

Os sedimentos são compostos de diferentes fases geoquímicas que podem atuar como depósitos para metais que entram em um sistema fluvial/estuarino. Estas fases incluem as frações argila, silte e areia, além do material orgânico, óxidos de ferro, manganês, alumínio e sílica, carbonatos e sulfetos (Shea, 1988). Destes componentes, os óxidos de ferro e manganês e a matéria orgânica são considerados os componentes geoquímicos mais importantes que controlam a ligação metálica na porção oxidada dos sedimentos de fundo (Jenne, 1968; Luoma & Bryan, 1981; Davies-Colley *et al.*, 1984). A disponibilidade de metais é afetada pela associação metálica com um ou mais destes componentes dos sedimentos. As concentrações totais providenciam pouca informação sobre as interações potenciais entre ambientes abióticos e bióticos. Portanto,

é necessário o conhecimento do particionamento deste metal para providenciar uma melhor estimativa da biodisponibilidade ao ambiente (Thomas *et al.*, 1998).

Segundo Förstner & Wittmann (1983) e Muniz *et al.* (1996), processos como intemperismo, erosão e transporte dos elementos traço no meio ambiente tem sido alterados em larga escala pela atividade antrópica, podendo apresentar efeito de acumulação biológica (bioacumulação e biomagnificação). Para Tavares *et al.* (1992), a bioacumulação e biomagnificação podem ser responsáveis pelo aumento dos teores dos elementos-traço a níveis altamente tóxicos para diferentes espécies da biota.

O caráter geoquímico e físico dos sedimentos também providencia um registro das mudanças da “linha de base” por atividades naturais e humanas da bacia de drenagem. Esta é uma fonte de dados muito valiosos sobre o ambiente pré-industrial, e sobre os impactos da agricultura nos recursos d’água, providenciando assim uma base para o gerenciamento das bacias hidrográficas (Berglund, 1986; Charles & Smol, 1994; Hammer, 1986; Rosen, 1994; Smol, 1995; Street-Perrott, 1994; Warner, 1990).

Concluindo, a composição química, física e biológica das seqüências sedimentares providencia um dos melhores arquivos naturais sobre as mudanças ambientais recentes nos sistemas aquáticos e terrestres.

1.4. Aplicação de Isótopos em Estudos Hidrológicos

A aplicação de isótopos radiogênicos em estudos hidrológicos, geológicos e atmosféricos para a caracterização de fontes naturais ou antropogênicas já é amplamente utilizada. Esta linha de estudo busca interpretar conjuntamente os dados hidrogeoquímicos e isotópicos para estabelecer a origem, a dinâmica, o tempo de residência e a velocidade de fluxo das águas em sistemas fluviais especialmente com base nos isótopos de Pb e Sr.

1.4.1 Isótopos de Sr

O estrôncio (Sr) é um metal alcalino terroso e possui 4 isótopos estáveis de ocorrência natural (Fig. 1.7). O Sr, por ser um cátion divalente, substitui facilmente o Ca^{2+} dos carbonatos, sulfatos, feldspatos e outros minerais formadores de rochas.

Assim como o cálcio, o estrôncio participa das reações rocha-água e é um constituinte secundário das águas subterrâneas.

⁸⁴Sr 83.913426 0.56%	⁸⁶Sr 85.909265 9.86%	⁸⁷Sr 86.908882 7.00%	⁸⁸Sr 87.905617 82.58%
--	--	--	---

Figura 1.7 Isótopos de Sr (modif. SAHRA, 2005)

Destes isótopos, o ⁸⁷Sr é o único isótopo radiogênico, produzido através do decaimento de ⁸⁷Rb. Conseqüentemente, o estrôncio na natureza é a soma do Sr presente na formação da Terra com o produto filho do decaimento de ⁸⁷Rb ao longo do tempo geológico. A variação na abundância relativa de ⁸⁷Sr é expressa por razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, um vez que ⁸⁶Sr é um isótopo de abundância constante. A variação natural na abundância da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pode ser usada como um traçador das fontes de Sr e dos movimentos das águas superficiais e subterrâneas (SAHRA, 2005) e também como indicador da interação água-rocha subterrâneas, da origem da salinidade e dos materiais em suspensão (Faure, 1986).

A curva da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr das rochas carbonáticas para o Fanerozóico (Fig. 1.8) reflete as contribuições relativas de Sr ao oceano a partir do intemperismo continental e de atividades hidrotermais ao longo das cordilheiras meso-oceânicas (Veizer, 1989). A razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr primordial de 0.699, derivada de meteoritos, aumentou regularmente devido ao decaimento de ⁸⁷Rb. As águas oceânicas atuais têm razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr em torno de 0.709 (Faure, 1991), interpretada como um valor intermediário entre a razão dos basaltos oceânicos depletados em ⁸⁷Sr (~0.703) e a razão das rochas continentais enriquecidas em ⁸⁷Sr (0.710 to 0.740).

Deste modo, a maior parte do período Fanerozóico é caracterizada por uma redução geral da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr devido ao aumento da atividade de expansão ao longo das cordilheiras meso-oceânicas. Já os sedimentos marinhos do final do Cenozóico sofreram um acréscimo dramático em ⁸⁷Sr devido ao clima mais frio e ao incremento das taxas de intemperismo continental devido à glaciação. Este aumento

rápido e gradual através dos períodos Plioceno e Pleistoceno forneceu uma ferramenta de datação de alta resolução para as rochas sedimentares. A forte variação na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ através do Fanerozóico e entre os tipos de rochas originou fortes contrastes entre terrenos geológicos diferentes (Veizer, 1989).

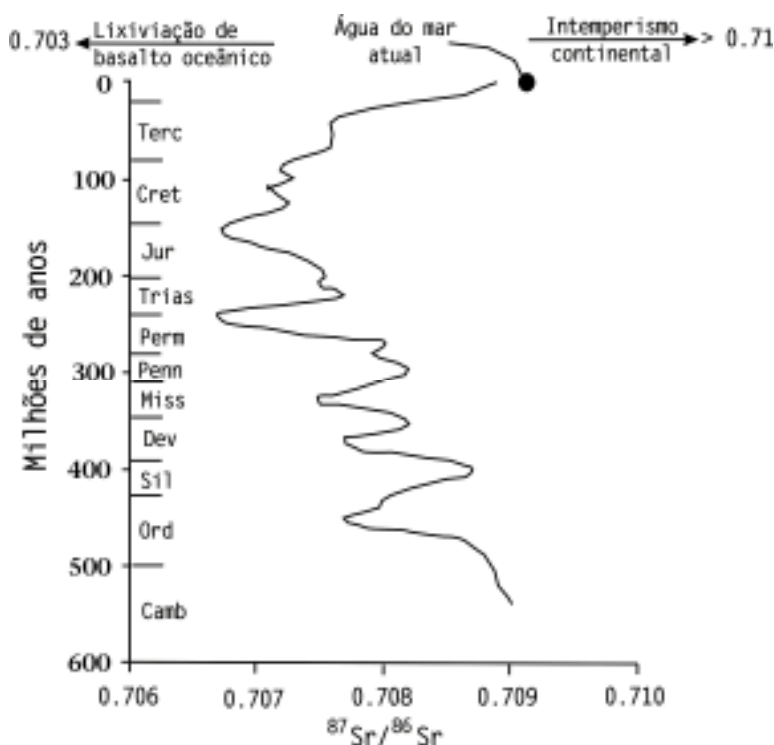


Figura 1.8 Curva de variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas sedimentares do Fanerozóico (modif. Veizer, 1989).

A abundância de ^{87}Sr , o isótopo radiogênico filho do ^{87}Rb , está diretamente ligada à geoquímica do potássio, que é substituído facilmente pelo Rb. Assim, rochas ricas em K tem conteúdos altos de ^{87}Rb e ^{87}Sr e isto se reflete na taxa de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água com a qual se encontram em equilíbrio. Assim, águas que tenham evoluído geoquimicamente em diferentes terrenos geológicos terão razões isotópicas de Sr contrastantes. Por exemplo, Yang *et al.* (1996) usou deste fenômeno para derivar, a partir de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do rio St. Lawrence (Canadá), um padrão de contribuições de vários de seus tributários e paisagens.

A composição isotópica do estrôncio de águas fluviais é, em um primeiro momento, controlada pela geologia da bacia de drenagem. O isótopo de estrôncio estável ^{87}Sr é um produto de decaimento do radionuclídeo primordial ^{87}Rb (meia-vida = $4,8 \times 10^{10}$ anos, abundância natural média no elemento Sr = 27,83%). Assim, quanto mais antigas forem as rochas da área da bacia e mais altas as proporções de silicatos enriquecidos em Rb nas rochas, mais altas serão as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água interagindo com as rochas.

Por sua vez, o intemperismo continental é controlado pelo clima local e global dentre outros fatores geográficos. O valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ média da crosta continental aproximado é de 0,711 a 0,716. As rochas toleíticas oceânicas de origem mantélica, que possuem uma composição típica de crosta oceânica das cordilheiras meso-oceânicas, apresentam razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ igual a 0,709. Assim, a composição do Sr da água do mar é uma função de sua interação com estas rochas. A água do mar atual tem uma concentração média de Sr em torno de 8 mg/L (Pickering & Owen, 1997). Os valores de teores oceânicos de Sr são altos quando comparados com as concentrações da água fluvial média de 0,07 mg/L (Bowen, 1979).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da carga em suspensão de águas fluviais geralmente é similar à composição isotópica do embasamento da bacia de drenagem (Jones & Faure, 1978). Valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reportados para águas fluviais variam de 0,7036 para águas que drenam rochas vulcânicas juvenis a 0,7384 para rios que drenam rochas antigas (> 1000 Ma). A razão de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ média para o escoamento global dos principais sistemas fluviais é 0,7119 (Palmer & Edmond, 1989).

De fato, estudos isotópicos de Sr realizados em rios têm mostrado que as variações na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e na concentração de Sr são principalmente causadas pela mistura de águas de origens variadas com diferentes razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e conteúdos de Sr resultantes da interação entre água-rocha de diferentes tipos de rochas. Também foi observado que o *background* natural, controlado pela geologia, pode ser “mascarado” pela poluição (Buhl *et al.*, 1991).

A combinação de isótopos de Sr com as concentrações dissolvidas de íons maiores, elementos traço e isótopos estáveis das águas auxiliaram estudos realizados no Rio Maroni e seus tributários (Négrel & Lachassagne, 2000). O Rio Maroni drena uma bacia de 60.000 km² com fluxo para o Oceano Atlântico entre a

Guiana Francesa e o Suriname. As amostras foram coletadas durante o período de baixo fluxo das águas. O diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Fig.1.9) referente aos dados destas amostras, apresenta duas linhas de mistura na bacia do Rio Maroni, o que infere na existência de ao menos três fontes, sendo que uma destas é comum às duas linhas de mistura. Esta fonte corresponde à drenagem de basaltos do curso inferior do rio *Paramaca*. O segundo contribuinte (com razões mais altas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) pode corresponder à drenagem do curso superior do rio *Paramaca* (xistos e mica-xistos). A terceira fonte contribuinte (com baixa razão de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e baixo conteúdo de Sr) corresponderia à drenagem de áreas associadas a granitóides intrusivos.

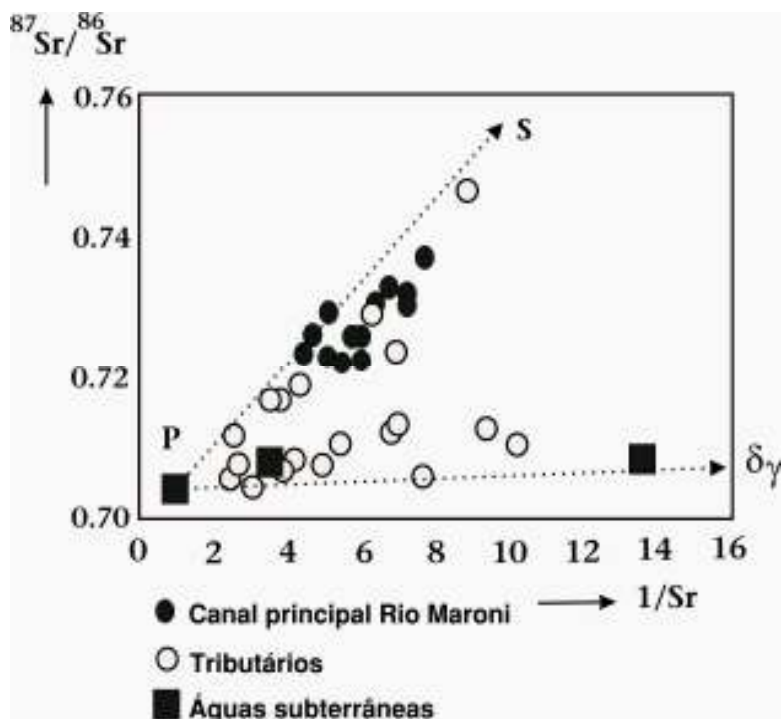


Figura 1.9 Composição isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus concentrações de Sr (expressa em $1/\text{Sr}$, $\mu\text{mol/L}$) de amostras coletadas no rio Maroni e seus tributários (modif. Négrel & Lachassagne, 2000)

Os tributários apresentaram espalhamento ao longo das duas linhas de mistura entre os três componentes. Nenhuma das amostras plota sobre a linha de mistura entre o curso superior do Paramaca (S) e os granitóides. As amostras do Rio Maroni plotam ao longo das linhas de mistura entre os componentes correspondendo à drenagem dos cursos inferior (P) e superior (S) do Paramaca. Assim, o intemperismo destas duas unidades geológicas é quem controla a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do rio Maroni. A mudança dos pontos à direita da linha de mistura entre S e P reflete o *input* dos tributários que drenam granitóides alterados para dentro do Maroni. A Fig. 1.9 também mostra que 50% do Sr presente no rio Maroni foi originado a partir do intemperismo das unidades P ou S.

No estudo da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de águas superficiais e subterrâneas, a cinética das reações químicas e a precipitação mineral devem ser levadas em conta. As fases minerais podem afetar os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na fase aquosa. Minerais diferentes liberam Sr sob taxas diferentes e podem ter razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distintas. As taxas e linhas de fluxo são importantes fatores a serem considerados na tentativa de interpretar o valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para amostras de águas subterrâneas (McNutt, 2000).

As análises isotópicas de Sr têm algumas vantagens consideráveis:

- o Sr não sofre fracionamento significativo durante reações químicas (incluindo mudanças de fase, processos químicos e biológicos, etc.); conseqüentemente, as razões de Sr são bons indicadores de sua fonte original;
- a concentração atmosférica de Sr é muito baixa, de modo que o risco por contaminação atmosférica é insignificante para determinada razão de Sr e, portanto, nenhuma correção atmosférica é requerida.

A medição da composição isotópica do Sr em águas fluviais de pequenas bacias de drenagem não apenas providencia um método útil para avaliar as taxas relativas de alteração dos minerais, mas é também um bom método para determinar o quanto estas taxas mudam através do tempo. As pequenas bacias de drenagem apresentam águas com razões muito consistentes a despeito das taxas de fluxos. Somado a isto está o fato da medição analítica da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apresentar uma precisão muito alta, favorecendo seu uso no monitoramento a longo prazo visando a detecção de mudanças nos processos de intemperismo devido às mudanças climáticas (Blum *et al.*, 1994).

1.4.2 Isótopos de Pb

O chumbo (Pb) é um elemento metálico, bi ou tetravalente, de cor cinzenta- azulada, pesado e com superfícies de corte brilhantes. Ocorre na natureza, sobretudo combinado com enxofre, na forma de sulfetos. Por exemplo, o mineral *galena* (PbS) é formado de 87% de Pb e 13 % de S (Machado *et al.*, 2005).

Dentre os vários isótopos de Pb, cinco são bastante utilizados em estudos geoquímicos (Fig. 1.10). O ^{204}Pb é estável enquanto ^{206}Pb , ^{207}Pb e o ^{208}Pb são os produtos finais de uma complexa cadeia de decaimento que se inicia com o ^{238}U (meia-vida = $4,474.47 \times 10^9$ anos), ^{235}U (meia-vida = 7.04×10^8 anos) e ^{232}Th (meia-vida = 1.4×10^{10} anos), respectivamente. O ^{210}Pb é um intermediário radioativo do decaimento de ^{238}U . Cada um deles é documentado em relação ao ^{204}Pb , o único isótopo natural radioativo, que devido a sua longa meia-vida, pode ser considerado estável.

^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{210}Pb
203.97302	205.97444	206.97588	207.97663	$t_{1/2}=22.6\text{yrs}$
1.40%	24.10%	22.10%	52.40%	
Estável	Radiogênio	Radiogênico	Radiogênio	Cosmogênico

Figura 1.10 Isótopos de Pb (modif. SAHRA, 2005)

Os isótopos de Pb são uma função da quantidade de urânio e tório presentes em determinado compartimento geológico. Os processos geológicos afetam a quantidade de U e Th presentes, e por isso os isótopos de Pb podem ser utilizados como uma ferramenta na investigação da natureza e da cronologia destes processos. Como a composição isotópica de Pb do material geológico é uma função de três cadeias de decaimento independentes, há um grande potencial para variabilidade isotópica nos minerais (SAHRA, 2005).

Por exemplo, urânio e tório se concentram na fase líquida durante o processo de cristalização do magma, e são subsequentemente incorporados às suas componentes ácidas enriquecidas em sílica. Portanto, os granitos têm alto conteúdo de urânio e tório se comparados às rochas basálticas. Os granitos com baixo conteúdo de cálcio são enriquecidos em tório, se comparado ao urânio. As rochas ígneas e

sedimentares têm razões Th/U muito similares. Por outro lado, as rochas ricas em carbonatos são fortemente enriquecidas em urânio (SAHRA, 2005).

Alguns trabalhos realizados a partir da década de 1960 mostram a aplicabilidade de Pb em estudos ambientais, onde o Pb disperso no ambiente possui as características isotópicas do mineral da qual ele foi derivado, uma vez que as composições isotópicas deste elemento não são afetadas por processos físicos ou químicos. Desta forma, a composição isotópica de Pb em um ambiente contaminado será idêntica à da fonte contaminante (assinatura isotópica), permitindo sua identificação. Algumas dificuldades na identificação podem surgir quando várias fontes distintas são responsáveis pela contaminação de um determinado local. Neste caso, torna-se necessário que todas as possíveis fontes sejam caracterizadas para que cálculos de balanço de massas permitam que a contribuição de cada fonte seja determinada. Estudos recentes têm mostrado a aplicabilidade do uso de isótopos de Pb para traçar sua origem em vários ambientes, tais como: águas e sedimentos de rios, lagos e oceano, aerossóis, líquens e musgos, gelo, água de chuva e combustíveis (álcool, gasolina e diesel) (Babinski *et al.*, 2005).

As aplicações mais comuns dos isótopos de Pb nas ciências hidrológicas são:

1) O uso da composição distinta de razões isotópicas de Pb nas águas superficiais para identificar fontes de poluição (Viers *et al.*, 1999);

2) Utilização do ^{210}Pb para datar deposições recentes de neve, sedimentos lacustres, dentre outros. O ^{210}Pb tem um tempo de meia vida de 22,3 anos, permitindo a datação dentro de um período de 100 anos. Também é útil na determinação de mudanças das condições ambientais de uma determinada paisagem.

3) Determinação da importância relativa entre o Pb atmosférico (concentrado nas camadas superficiais do solo) em águas fluviais e o Pb de águas subterrâneas derivado de processos de intemperismo químico.

1.5 Estado da Arte

1.5.1 Geoindicadores

A Terra atualmente sofre transformações também pela ação do homem, mas sempre sofreu grandes mudanças por forças naturais. Os geólogos descrevem a Terra como um fluxo constante, e a humanidade hoje é o principal agente modificador de sua superfície.

Rego Neto (2003) salienta que observar as mudanças ambientais no presente, levando em consideração as ocorridas no passado, não é suficiente para o entendimento e o gerenciamento ambiental visando ao desenvolvimento sustentável, mas pode oferecer subsídios necessários a este empreendimento. Neste sentido, o conceito de geoindicadores, fornecendo tendências de mudanças ambientais rápidas, em comparação com o tempo geológico, é muito importante e deve ser considerado no planejamento e na gestão ambiental e urbana.

Este autor propõe, como um de seus objetivos, a utilização de geoindicadores na gestão ambiental urbana. Em sua pesquisa, demonstra que o conceito de geoindicadores, recente e ainda em fase de maturação de suas reais potencialidades, é de fundamental importância na gestão ambiental urbana de áreas frágeis e/ou de forte dinâmica ambiental, por permitir a melhor aproximação de cenários ambientais futuros.

Segundo a UNESCO (1997), entre os meios frágeis, as zonas costeiras requerem atenção especial, tanto no planejamento do território quanto na utilização dos recursos naturais disponíveis, e na gestão e no desenvolvimento dos centros urbanos, tendo em vista as previsões demográficas e das migrações, segundo as quais, em 2025, 75% da população mundial viverá a menos de 60 km do mar.

Assim, Rego Neto (2003) reforça a eficiência das técnicas de reparcelamento do solo na gestão urbana, além da ampla possibilidade de sua aplicação no Brasil, para auxiliar na solução das graves questões fundiárias e de ocupação desordenada de nossas cidades. Estas técnicas podem ser utilizadas para viabilizar a preservação, ou conservação, de áreas importantes do ponto de vista ambiental. O autor propõe a integração do conceito de geoindicadores com as técnicas de reparcelamento

do solo como a *chave* para resolver muitos problemas de gestão ambiental urbana, não só em cidades de nosso país, como em outras regiões de nosso planeta.

O parcelamento do solo é uma técnica para implantação de melhorias urbanas como ruas, parques e saneamento básico, necessários para a qualidade de vida das populações. Criando e implantando infra-estrutura urbana e comunitária, dividindo, anexando, alterando e permutando parcelas de terras, a área é potencializada em conforto urbano e ambiental, além de sua valorização econômica.

Já Briguenti (2005) utilizou os geoindicadores para a avaliação da qualidade ambiental da Bacia do Ribeirão Anhumas, na cidade de Campinas (SP). Este autor constatou que as áreas de maior fragilidade natural pelo risco potencial de sofrerem impacto são aquelas que apresentam os piores índices relacionados aos indicadores socioeconômicos como renda, escolaridade e destino de lixo.

As condições ambientais de tais áreas são agravadas pela ocorrência de graves impactos fluviais e pluviais, ocorridos por suas particularidades geomorfológicas sofrerem influência direta de condições ocupacionais das áreas próximas e à montante da bacia. As condições podem ser expressas por indicadores como: arruamento, impermeabilização, falta de áreas verdes, canalização de córregos, entre outros.

Neste trabalho, verificou ainda que diferentes ambientes com condições naturais específicas são intensamente comprometidos por pressões socioeconômicas provocadas por manejo e uso inadequado de seus recursos, ocasionando ambientes degradados. Chega-se a um processo de ação e reação, no qual a cidade se confronta com uma série de problemas ocasionados pela própria incapacidade de seus elementos em absorverem, por exemplo, os efeitos das chuvas.

As próprias condições naturais por si só, podem acelerar o processo de degradação (chuvas intensas, aguaceiros, vertentes íngremes, áreas alagadas, encostas desprovidas de vegetação). Entretanto, a antropização do ambiente em condições inadequadas e de forma desordenada, aliada a condições naturais de risco, provoca desastres acompanhados de prejuízos materiais, colaborando para o comprometimento na qualidade de vida e para a própria perda destas vidas.

Moreira & Boaventura (2003) determinaram valores de referência geoquímica regional para amostras de sedimentos provenientes da bacia hidrográfica do Lago Paranoá (DF), por meio da formulação de índices de geoacumulação. Para tanto,

foram realizados estudos geoquímicos em áreas protegidas, Parque Nacional de Brasília e Estação Ecológica do Jardim Botânico de Brasília. O histórico de agressões ambientais na bacia do Lago Paranoá (lançamento de esgotos tratados e *in natura*, expansão urbana, uso e ocupação do solo, entre outros), desde a época mudança da Capital Federal para o Centro-Oeste, foi o principal parâmetro para a aplicação e avaliação da eficácia dos geoindicadores obtidos a partir dos valores de *background*.

Num excelente trabalho, Silva (2005) realizou o zoneamento geoambiental da Bacia do Rio do Peixe, na divisa entre o estados de São Paulo e Minas Gerais, e propôs um geoindicador para caracterizar seu meio físico. A autora apresenta uma proposta metodológica para caracterização de aptidões e restrições do meio físico, considerando a variação contínua dos atributos e também da existência de gradação nos contatos entre as unidades. Os mapas do substrato rochoso e dos materiais inconsolidados foram obtidos através de procedimentos da lógica *fuzzy* para representação da gradação nos contatos. As cartas de declividade, de menor extensão do percurso da água superficial, de potencial de escoamento superficial, de susceptibilidade à erosão e de potencial agrícola foram obtidas utilizando-se mapas numéricos e a variação contínua dos atributos. Para a realização das operações de geoprocessamento foram utilizados o sistema de informação geográfica SPRING e a linguagem de programação LEGAL, que permitiram tanto a representação dos contatos gradacionais (*fuzzy*) quanto à classificação contínua e o cruzamento das informações. Para avaliação de alterações introduzidas no meio, foi proposta a aplicação do atributo resistência à penetração do solo como geoindicador ambiental. As medidas de resistência à penetração foram feitas utilizando-se um novo equipamento, que consiste de um penetômetro de solo acoplado a uma sonda TDR. Este procedimento permitiu a caracterização de modificações das condições naturais de compactação dos solos da bacia, frente às atividades de uso do terreno vigentes, bem como forneceu um parâmetro para comparação frente a modificações de uso futuras. O zoneamento da área foi obtido a partir da adoção das unidades de *landforms* como unidades de compartimentação o que possibilitou a caracterização das aptidões, restrições e conflitos de uso.

Busnelli *et al.* (2006) estudaram a dinâmica temporal da erosão do solo e a erosividade da chuva como geoindicadores de degradação da terra na região subtropical noroeste da Argentina. Esta região apresenta sérios problemas de

degradação ambiental devido à combinação de alguns fatores como clima sazonalmente contrastante, solos tipo *loess* altamente erosivos, topografia com declividades variadas, e uma cobertura vegetal natural restrita pelo desmatamento e avanço agrícola, em adição a exploração de recursos naturais. Este trabalho procurou determinar a degradação da paisagem usando como geoindicadores o aumento da erosão pela água e as variações sazonais dos gradientes pluviométricos.

Duas regiões foram escolhidas como áreas de amostras na província de Tucumán: os montes e planície das Cordilheiras do Sul (Chaco Oeste); e o vale entre as montanhas de Tafi. O aumento da erosão foi quantificado pela medição do comprimento de voçorocas e ravinas, e da taxa de sedimentação no lago artificial (La Angostura) localizado no centro do vale de Tafi. As mudanças climáticas foram analisadas por meio das variações da erosividade da chuva em ambas áreas amostras durante os últimos 30 anos. O aumento linear na erosão é estritamente relacionado à dinâmica pluvial, mas também dependente da interação de fatores ambientais e atividades humanas (desmatamento, mudanças de uso da terra, agricultura irrestrita).

Canil (2006) fez uso de geoindicadores para realizar o monitoramento de processos morfodinâmicos na bacia do Ribeirão Pirajuçara (SP). A autora teve por objetivo selecionar, formular e sistematizar os indicadores do meio físico e antrópico que caracterizam a existência de áreas de produção de sedimentos e a relação com os processos erosivos, de transporte, deposição e inundação. O Ribeirão Pirajuçara é um afluente da margem esquerda do rio Pinheiros (Região Metropolitana de São Paulo). O problema das enchentes que atinge a bacia há mais de vinte anos agravou-se diante das modificações no uso e ocupação do solo. Em linhas gerais, a expansão urbana, a partir do desmatamento, parcelamento de terra e adensamento das edificações atingiu terrenos que, devido suas características naturais, são menos favoráveis à ocupação, apresentando-se suscetíveis ao desenvolvimento de processos erosivos.

1.5.2 Isótopos de Sr e Pb em Águas e Sedimentos

Négrel & Grosbois (1999) estudaram as mudanças nos padrões de distribuição da assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e na composição química do material em suspensão e dos sedimentos de fundo do curso inferior da bacia do rio Loire (França).

A mineralogia do material particulado em suspensão (MPS) transportado pelo curso superior do rio Loire consiste principalmente de quartzo e K-feldspato durante os períodos de alto fluxo das águas, com um incremento na concentração de calcita durante os períodos de baixo fluxo. Além disso, grandes variações foram observadas nos níveis dos principais óxidos presentes no MPS, CaO e Fe₂O₃, junto com SiO₂. Os elementos traço analisados também variaram significativamente. Os sedimentos de fundo apresentaram um teor de óxidos similar ao do MPS, mas com níveis inferiores de Zn e Pb e níveis mais altos de Zr. Variações nas concentrações dos elementos químicos com a descarga das águas do rio foram relacionadas à variação nas assembléias minerais presentes no MPS. Assim, os teores de K, Ti e Rb aumentam com aumento na abundância de feldspato potássico durante o fluxo alto, e os níveis de Ca e Sr diminuem com o aumento da descarga devido à redução da calcita. Estas variações mineralógicas e químicas foram relacionadas a diferentes fontes de sedimentos sob diversas condições de fluxo e podem ser distinguidas pelos isótopos de Sr. A composição isotópica de Sr varia de acordo com a taxa de descarga do rio; isto é, a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr aumenta com o aumento da descarga e alcança um máximo com o fluxo de pico, e vice-versa. A razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, além disso, aumenta com o incremento combinado na abundância de K-feldspato e a redução do teor de calcita. As similaridades sugerem a existência de ao menos dois reservatórios de material particulado, um com silicatos detríticos e outro com carbonatos.

O fluxo de MPS está relacionado a uma taxa específica de erosão mecânica em toda a bacia de drenagem do Loire de 9 a 23 t/km²·ano. Durante a amostragem em Orleans, o fluxo de MPS do rio Loire foi de 37·10⁴ t/ano, providenciando uma estimativa da taxa de erosão específica em torno de 9,8 t/km²·ano. A partir da mudança no fluxo de MPS entre o ponto de amostragem e a foz do rio Loire e a divergência na descarga média anual, um cálculo foi feito do *input* de material sólido pelos tributários e pelos processos de erosão suplementar ao longo do rio.

Négrel *et al.* (2000) novamente estudaram a fração lábil do material em suspensão no Rio Loire (França) através de sua composição química e da sistemática isotópica do Rb-Sr e C-O. O material particulado em suspensão compreende principalmente quartzo e feldspato potássico em períodos de alto fluxo do rio, com um aumento em teores de calcita durante o período de baixo fluxo das águas. Os autores

estudaram a fração lábil (lixiviada com HCl 0,2N) associada com o material em suspensão transportado pelo curso superior do rio Loire. As concentrações do material extraível por ácido (MEA) no Loire exibiram uma grande variação de 8% durante as condições de alto fluxo do rio a 47% durante as condições de baixo fluxo. A dispersão dos dados de MEA ocorreu em dois campos diferenciados: um relacionado ao domínio onde a precipitação de CaCO_3 é possível, e a outra relacionada a um domínio onde a erosão é dominante. As concentrações dos elementos traço e ETR (terras raras) variaram amplamente e, de modo geral, diminuíram com o aumento nas concentrações de MEA. Foi observado um médio enriquecimento em ETR (ETRM) sobre os ETRL (leves) e ETRP (pesados), podendo estar relacionado a crostas de óxidos de Fe-Mn desenvolvidas sobre as partículas clásticas.

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia de 0,710582 a 0,711472 e mostra dois *trends* diferentes quando plotados contra a abundância de MEA, de novo refletindo contribuições variadas a partir de duas fontes. Os óxidos hidratados de Fe-Mn tem a razão mais baixa de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (\approx 0,7105) e os carbonatos tem a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (\approx 0,7115) mais alta. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais altas de MEA, obtidas durante o período de precipitação de calcita autigênica, concordam com os valores medidos para o Sr dissolvido durante o mesmo período. Durante o período onde a erosão domina, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fonte dos hidróxidos de Fe-Mn diverge daquela do valor médio da carga dissolvida do Rio Loire. Isto implica que os óxidos foram formados na água com uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixa, sugerindo que (i) o local de precipitação dos óxidos está a montante, e (ii) os óxidos conservam sua assinatura isotópica durante o transporte pelo rio e não re-equilibram com as águas locais durante o transporte.

Grosbois *et al.* (2000) também estudaram o Rio Loire, um dos maiores da França, sob monitoramento na cidade de Orleans desde 1994. Os parâmetros físico-químicos e os elementos maiores e traço foram medidos entre intervalos de 2 dias e uma semana de acordo com o fluxo do rio. A amostragem representa 34% do total da bacia composta em 76% de rochas silicatadas e 24% de rochas carbonáticas. Os elementos são transportados principalmente na fase dissolvida, cuja razão entre sais totais dissolvidos (STD) e material em suspensão (MS) varia entre 1,6 e 17,4. Portanto, o intemperismo químico das rochas e solos são os mecanismos dominantes na composição química deste rio. As razões mais altas de STD/MS ocorrem devido aos *inputs* antropogênicos

dissolvidos. As concentrações de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- diminuem com o aumento da vazão das águas, segundo um processo de mistura envolvendo ao menos duas componentes: a primeira componente (durante fluxo baixo de águas) é concentrada e pode estar relacionada com o *input* de águas subterrâneas e de águas da estação de tratamento de esgotos; a segunda componente (durante fluxo alto das águas) é mais diluída e concorda com o intemperismo do embasamento rochoso e dos *inputs* de água da chuva. Um padrão de comportamento geoquímico também é observado para HCO_3^- e Ca^{2+} : suas concentrações aumentam com o aumento da vazão acima de $300 \text{ m}^3/\text{s}$, após a qual, elas diminuem com o aumento da descarga. A composição isotópica de Sr da carga dissolvida é controlada ao menos por cinco componentes – uma série de componentes naturais representadas por (a) águas drenando embasamento silicatado e carbonático; (b) água subterrânea; e (c) água da chuva; e dois tipos de componentes antropogênicas. O auxílio neste trabalho é descrever o modelo de mistura para tentar estimar a contribuição de cada componente. Finalmente, as taxas de exportação específicas no curso superior do Rio Loire foram avaliadas como $12 \text{ t/ano}\cdot\text{km}^2$ para silicatos e $47 \text{ t/ano}\cdot\text{km}^2$ para carbonatos.

Jørgensen & Banoeng-Yakubo (2001) aplicaram isótopos ambientais ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{18}O , ^2H) como uma ferramenta na investigação de águas subsuperficiais na Bacia de Keta (Ghana). As razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas superficiais e subterrâneas refletem primeiramente a geologia e a composição mineralógica das formações das áreas de recarga e escoamento da bacia. As composições isotópicas em termos de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das águas subterrâneas profundas têm pequena variação e plotam próximo à linha de água meteórica global. A água subterrânea rasa e a água superficial têm variações consideravelmente maiores nas composições isotópicas que refletem evaporação e preservação de variações sazonais. Um excesso significativo de cloro na água subterrânea superficial em comparação com a perda por evaporação calculada é o resultado da combinação de evaporação e fontes marinhas. As águas subterrâneas de poços profundos em aquíferos próximos à costa são caracterizadas por concentrações de cloro relativamente altas, e a significância da influência marinha é evidenciada pelas linhas de mistura bem definidas dos isótopos de Sr, O e H com as composições isotópicas da água do mar. Os resultados derivados dos isótopos ambientais neste estudo

demonstraram que um enfoque multi-isotópico é uma ótima ferramenta para identificar a origem e as fontes de águas subterrâneas com alta salinidade.

Négrel & Roy (2002) investigaram as fontes da fração lábil de sedimentos a partir de rochas silicatadas usando elementos traço e isótopos de Sr e Pb. Os autores determinaram as concentrações dos elementos traço Rb, Sr, Th, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd e Sb, bem como as composições isotópicas de Sr e Pb, da fração lábil (conhecida como material extraível com ácido, *MEA*, de acordo com Négrel *et al.* 2000) dos solos e sedimentos ao longo de dois pequenos rios localizados no centro da França. Um dos rios flui através de rochas basálticas e o outro percola pelo embasamento granito-gnáissico. Os óxidos de Fe-Mn atuam como as principais fases carreadoras no MEA. As análises da relação entre os elementos traço e os isótopos de Sr e Pb permitiram avaliar a origem dos elementos (natural e antropogênica) nos sedimentos e solos das pequenas bacias de drenagem. As composições isotópicas de Pb no MEA mostraram ampla variação nas duas bacias e um maior espalhamento entre *input* natural (basalto e granito), *input* atmosférico da gasolina, e *input* a partir de atividades pretéritas de mineração. Na bacia de drenagem de rochas basálticas, o Pb e outros elementos traços como Sb derivados dos resíduos de mineração foram principalmente relacionados à origem atmosférica, enquanto no terreno granítico o Pb se origina a partir da mineralização. As composições isotópicas de Sr do MEA, das águas e resíduos são similares na bacia que drena basaltos. Na bacia de drenagem de granitos, MEA e água do rio mostram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares no curso superior da bacia e uma divergência entre as duas razões aparece no curso inferior da bacia implicando que os óxidos que precipitaram no curso superior não foram re-equilibrados durante seu transporte para jusante.

Haack *et al.* (2004) estudaram a composição isotópica de Pb antropogênico em perfis de solo no norte da Alemanha. Seis perfis de solo foram amostrados em florestas sob diferentes substratos e um próximo a uma rodovia. Os autores analisaram a variação da concentração e da composição isotópica do Pb com a profundidade dos perfis. Uma fração substancial de Pb antropogênico (concentrações máximas entre 74 e 300 ppm) ainda encontrava-se estocada no topo orgânico do solo, e raramente penetrava profundidades maiores que 20-30 cm. Em diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, o Pb das camadas mais superiores dos perfis *plotam* sob uma excelente linha de correlação ($R=0,99$) indicando essencialmente um sistema de mistura

de dois componentes. Valores para as partículas de pó sobre as plantas escocesas, *bogs* suíços e noruegueses bem como aerossóis coletados sobre o Atlântico Norte (dados a partir da literatura) *plotam* sobre a mesma linha de correlação mostrando que o Pb foi depositado a partir de um sistema de mistura continental com duas componentes aparentes: a mais radiogênica é similar ao Pb geogênico e pode consistir de contribuições de certos depósitos de minérios europeus e de diferentes componentes do solo (silicatos e óxidos de Fe), estações de tratamento e fábricas de cimento. A componente menos radiogênica pode conter ou consistir de Pb de depósitos de minérios do Proterozóico. Porém, as fontes deste Pb permanecem um tanto vagas. Em todo o caso, o padrão isotópico é tão consistente em toda a Europa que a linha de correlação pode servir como uma linha de referência para *European Standard Lead Pollution (ESLP)*. O Pb derivado da gasolina no solo é *swamped* por Pb de outras proveniências.

Moura *et al.*, (2004) utilizaram a composição isotópica do Pb de amostras de solos e sedimentos como uma ferramenta para investigar os impactos antropogênicos do ambiente na região metropolitana de Belém do Pará (Brasil). O programa de amostragem foi conduzido em três áreas diferentes, incluindo um testemunho sedimentar no reservatório de água da cidade, com indicações de contribuição antropogênica de metais pesados para o ambiente. A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras variaram entre 1,20 a 1,16, cujos valores mais altos foram relacionados a erosão do embasamento rochoso enquanto que os valores mais baixos foram associados com Pb antropogênico devido a atividades urbanas e/ou ocupação urbana. Como a composição isotópica de Pb antropogênico e geogênico dos sedimentos e solos estudados são completamente diferentes, as razões isotópicas de Pb podem ser utilizadas para investigar impactos antropogênicos sobre o ambiente na região metropolitana de Belém. Como as mudanças nas razões isotópicas eram mais evidentes que as mudanças na concentração de Pb, os autores sugeriram que o uso da composição isotópica de Pb pode ser mais efetiva para monitoramento de *input* de metais pesados antropogênicos ao ambiente.

Bordalo *et al.*, (2007) determinou a composição isotópica de Sr em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina (PA), onde estudos geológicos têm revelado a presença de diversos paleoambientes, distintamente afetados pela água do mar. Os autores selecionaram três sítios de amostragem: um situado em rochas

silicáticas terciárias; um sítio localizado em uma zona transicional em ambiente de elevada salinidade; e um terceiro sítio selecionado em uma zona de mangue intermaré, com forte influência marinha. O estudo mostrou que as águas da região Bragantina, nordeste do Estado do Paraná, possuem composições isotópicas distintas e refletem a composição isotópica das rochas ou sedimentos pelos quais elas percolaram.

Nos sedimentos continentais da região de Acarajó os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ (1,51 – 6,26‰) foram mais altos, refletindo maior contribuição de Sr radiogênico compatível com o ambiente continental. Acredita-se que o valor de $\delta^{87}\text{Sr}$ de 6,26‰ seja o mais próximo da assinatura isotópica média do Sr das rochas continentais terciárias desta região. Contrariamente, no piezômetro Furo do Chato, localizado em ambiente de mangue intermaré, a influência marinha nas águas subsuperficiais está claramente retratada nos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ próximos de zero, na alta concentração de Sr e na salinidade e condutividade destas águas. Nas amostras de águas subsuperficiais do poço tubular no Pântano Salino, os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ (0,55 – 0,90‰) registram que essas águas percolam sedimentos formados em ambiente transicional com influência marinha durante a sua deposição. No entanto, esta influência é limitada, uma vez que a salinidade, a condutividade e a concentração de Sr são mais compatíveis com as águas subsuperficiais que percolam rochas continentais.

Capítulo 2 - A Área de Estudo

2.1 Aspectos Fisiográficos

2.1.1 Introdução

O Estado do Rio Grande do Sul é formado por três grandes bacias hidrográficas (SCP, 2002; Fig. 2.1):

- a Bacia do Uruguai, que abrange cerca de 57% da área total do estado. O uso do solo nesta bacia está vinculado principalmente às atividades agropecuárias e agroindustriais;
- a Bacia do Guaíba com 30% do total, apresentando áreas de grande concentração industrial e urbana, sendo a mais densamente povoada do estado, além de sediar atividades diversificadas incluindo indústria, agropecuária e agroindústria, entre outras;
- a Bacia Litorânea, cobrindo 13% do total do estado. Apresenta usos do solo predominantemente vinculados às atividades agropecuárias, agroindustriais e indústrias. A Bacia Hidrográfica do Rio Mampituba, objeto deste trabalho, está inserida nesta região da Bacia Litorânea.

O estado do Rio Grande do Sul vem alcançando importantes avanços com a instalação dos Comitês de Gerenciamento de Bacias Hidrográficas cujo trabalho visa definir instrumentos de planejamento e gestão dos recursos hídricos, promovendo a sua recuperação e conservação. Das 23 sub-bacias do Estado, 16 já contam com Comitês instalados e operantes, 4 apresentam comissões provisórias e 4 são bacias compartilhadas que necessitam tratamento especial, dentre estas a Bacia do Mampituba que é compartilhada com o estado de Santa Catarina (SCP, 2002).

A região hidrográfica da Bacia Litorânea está localizada na porção leste e sul do território sul-rio-grandense com uma área superficial de 53.356,41 km². Trata-se de uma região de idade geológica recente, cujos ecossistemas apresentam características de fragilidade e raridade, mostrando uma seqüência de ambientes de especial valor paisagístico e produtividade biológica: praias marinhas, barreira de dunas, banhados, cordão de lagoas doces e salobras e encosta da serra. Entre os usos preponderantes dos recursos hídricos na região litorânea, a irrigação de arroz se evidencia em todas as bacias desta região. Além disto, o turismo e a pesca também se notabilizam, especialmente nas bacias dos rios Tramandaí e Mampituba e do sistema Piratini-São Gonçalo-Mangueira (FEPAM, 2007).

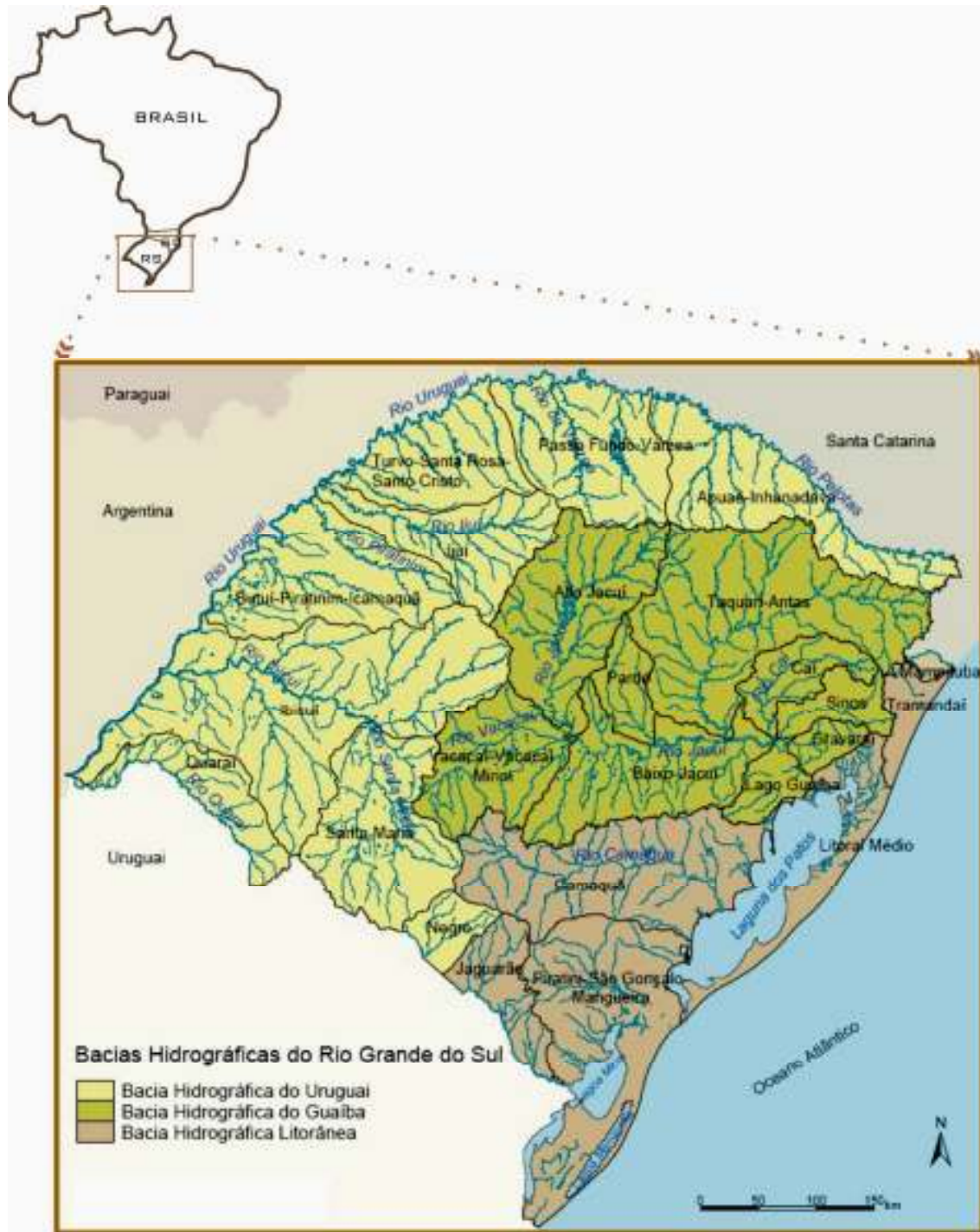


Figura 2.1 Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul (modif. SCP, 2002).

2.1.2 O Rio Mampituba

A bacia hidrográfica do Rio Mampituba situa-se a nordeste do estado do Rio Grande do Sul, entre as coordenadas geográficas de 29°11' a 29°26' de latitude Sul; e 49°42' a 50°12' de longitude Oeste; e no extremo sul de Santa Catarina, pertencendo neste estado, à região hidrográfica RH-10, da qual fazem parte também os rios Araranguá e Urussanga (Fig. 2.2; SEMA, 2002). Abrange as províncias geomorfológicas do Planalto Meridional e da Planície Costeira.

O nome Mampituba é de origem tupi e significa *rio de muitas curvas* ou *serpentes (cobras chatas)*. O Rio Mampituba nasce na região da Serra Geral com o nome de Arroio Josafá e escoar entre os itaimbés* da Serra Pedra Branca até chegar à curva com a Serra do Faxinalzinho. A partir daí, ganha o nome de Roça da Estância até o afluente do Rio Pavão em direção ao rumo norte, passando então a denominar-se Rio da Praia Grande, que conserva até banhar a vila desse mesmo nome. Na Vila de Praia Grande bifurca em direção NNE em um braço denominado Canoa e em um segundo para SE, o Rio Verde que, apesar de menor vazão de águas é o que continua demarcando o limite interestadual. O Rio Verde banha a vila de Pirataba que pertence ao estado do Rio Grande do Sul. Na junção com o outro braço, o Rio Canoa recebe o nome de Mampituba. Assim, após percorrer 62 km desde a sua nascente, desemboca no Oceano Atlântico junto ao município de Torres. A declividade média do talvegue principal é de 0,7% (Inácio, 2004).

A área da bacia de drenagem do Rio Mampituba tem cerca de 1224 km² e, em sua fase final, já inserido em terrenos sedimentares quaternários e aluvionares da Planície Costeira, é caracterizado por um regime fluvial meandrante, de baixa energia, drenando áreas associadas aos terraços lagunares dos Sistemas de Laguna-Barreira III e IV (Figueiredo, 2005). A vazão média nas proximidades da foz é de 19,57 m³/s ou 1222 mm/ano (medida próximo a rodovia BR 101, após a confluência com o Rio do Sertão, área: 505 km²). A descarga específica média (vazão média/ área) é de 0,038 m³/s/km² ou 38,78 l/s/km² (SEMA, 2002). A foz do Rio Mampituba foi protegida do assoreamento pelos molhes de aproximadamente 200 metros de extensão, construídos em 1968.

* *Itaimbés* - Itaimbé significa “pedra afiada” em guarani e por isso é a denominação dada para os grandes abruptos da Serra Geral.

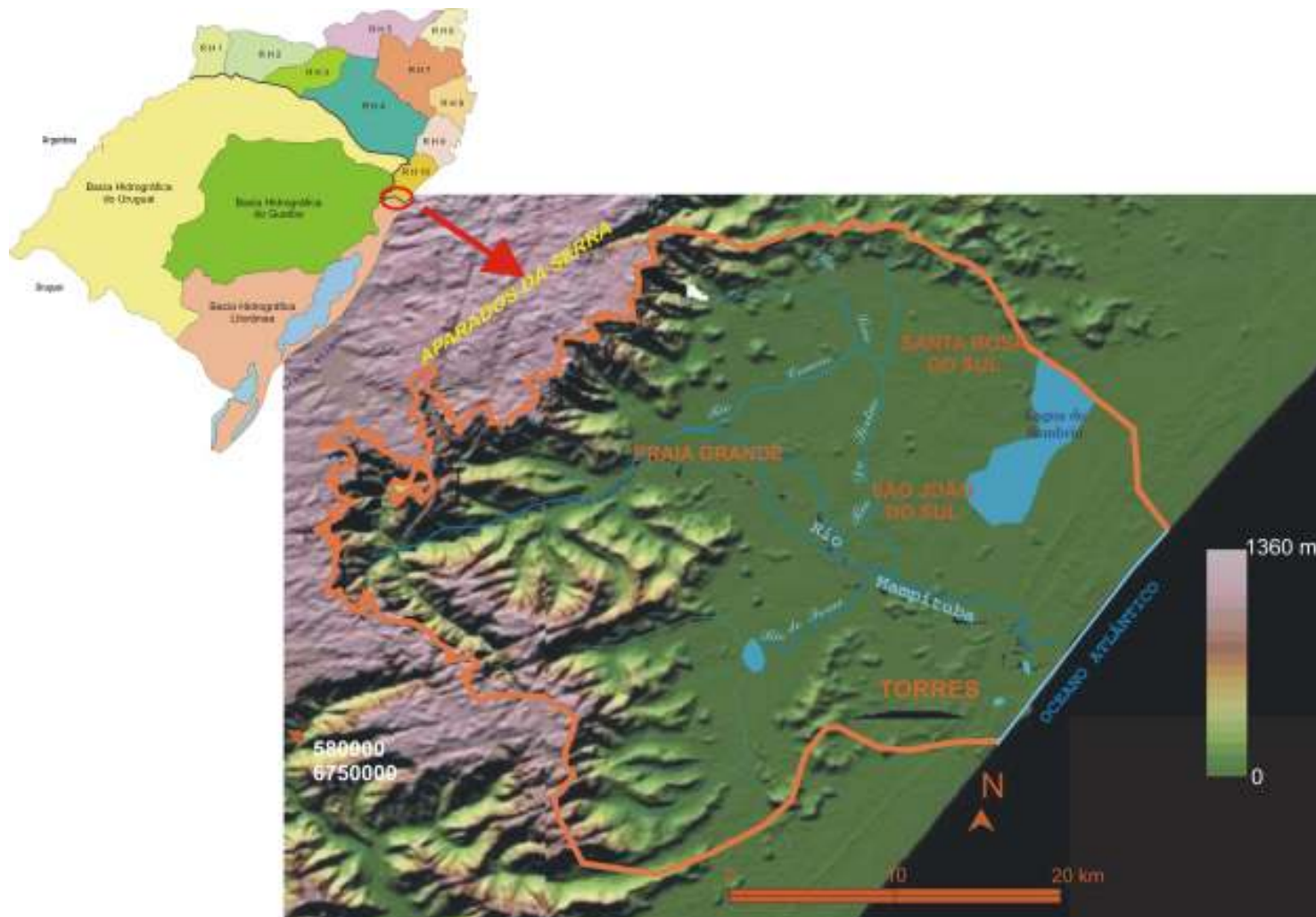


Figura 2.2 Localização da Bacia do Rio Mampituba no limite entre Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Imagem LANDSAT (modif. SEMA, 2002; FATMA/GTZ, 2003; Miranda, 2005)

Na região da foz, o rio Mampituba pode ser caracterizado como um estuário, conforme Guerra (1997), ou seja, as porções finais de um rio sujeitas aos efeitos das marés. Assim, o estuário de um rio é a parte vizinha da costa invadida pelas marés, correntes e vagas. No Mampituba, estes efeitos de maré são sofridos alguns quilômetros a montante da foz, uma vez que em maré alta ocorre uma inversão do fluxo de água em boa parte de seu percurso, causando entrada de água salgada do oceano para o rio.

O Rio Mampituba é considerado como um rio de 3ª ordem (Strahler, 1952), sendo, portanto um rio de pequeno porte. Devido ao grande lançamento de efluentes domésticos *in natura*, ricos principalmente em coliformes fecais, as águas do rio encontram-se com a sua qualidade grandemente comprometida (Soares, 1995). Apesar disso, é um rio fartamente piscoso e sustenta uma expressiva colônia de pescadores, cuja sede está baseada em Passo de Torres. Ambas as margens dos rios são densamente habitadas (Inácio, 2004).

SEMA (2002) destacou alguns problemas encontrados na bacia do Rio Mampituba relacionados a conflitos de uso, áreas críticas e estratégias a serem adotadas na gestão da mesma (Tab. 2.1).

Tabela 2.1 – Conflitos e estratégias na gestão da bacia do Rio Mampituba (modif. SEMA, 2002)

Conflitos	Área Crítica	Impactos	Estratégias
Lançamento de esgoto	Baixo vale do Rio Mampituba	- Contaminação das águas com coliformes fecais e totais; - Comprometimento da balneabilidade	- Tratamento de esgoto - Licenciamento ambiental - Reconversão do espaço agrário
Orizicultura	Curso médio e inferior do Rio Mampituba	- drenagem de banhados; - redução da mata-ciliar; - perda da diversidade biológica; - riscos de contaminação por agroquímicos.	- recuperação de banhados e reposição de mata-ciliar; - reconversão da lavoura de arroz; - participação do comitê de bacia.
Bananicultura	Encostas da Serra Geral	-contaminação por agroquímicos; - redução da biodiversidade.	- zoneamento agroecológico; - reposição de espécies nativas; -reconversão da lavoura de bananas.

Inácio (2004) narra curiosidades sobre o relatório feito quando foi realizada uma exploração do Mampituba, ordenada pelo general Jerônimo Francisco Coelho, quando Presidente do Rio Grande do Sul (1856) ao 1º Tenente da Armada J. Nolasco Pereira da Cunha no intuito da construção do canal Laguna-Porto Alegre. O autor chama atenção sobre as seguintes notas do relatório mostrando o interesse por esta área já existente na ocasião:

“ Deságua no Atlântico por uma pequena barra de 1,20m de profundidade e 4,40 m de largura ao NE de Torres, na distância de 3 Km. Os ventos do quadrante SE tem grande influência sobre o crescimento de suas águas; mormente na estação invernososa, o que leva-o a transbordar, quando constantemente se dão as ocorrências citadas. Participa do refluxo das marés, ficando a chegar salgadas as suas águas até a Lagoa do Forno; e se no inverno o Oceano não leva as suas águas a tal distância, é porque a grande força da correnteza que então tem, devido à águas de desmonte”.

“ Pelo nivelamento feito pelo dito oficial com o mar, achou ele que o rio lhe é superior somente de 0,45m ao nível do mar, cuja diferença desaparece nas horas de preamar, e tocado este pelo vento sul, faz transbordar as águas do rio “.

“ A posição da barra é variável; dizem os moradores que no verão forcejam as águas pra o norte, deixando o canal, que por efeito de sua descida rápida no inverno haviam escavado em uma direção mais reta e daí a existência de um banco de areia em sua barra. Este rio tem uma largura de 110 metros, profundidade de 6 a m...”

2.1.3 – Geomorfologia

O Rio Mampituba nasce na região conhecida como “Aparados da Serra”, situada no sul do Brasil, na fronteira entre os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A região é assim denominada devido a geomorfologia composta pelo corte abrupto do planalto dos Campos de Cima da Serra através de paredões verticalizados de rochas vulcânicas, que por uma extensão de quase 250 km, mostram uma formidável sucessão de cânions de até 900 metros de altura, próximos a planície do litoral atlântico (CPRM, 2004). Esta região abriga um precioso ecossistema cuja preservação levou à criação de dois Parques Nacionais: o Parque Nacional de Aparados da Serra criado em 1959 e o segundo, criado em 1992, Parque Nacional da Serra Geral (Fig. 2.3).

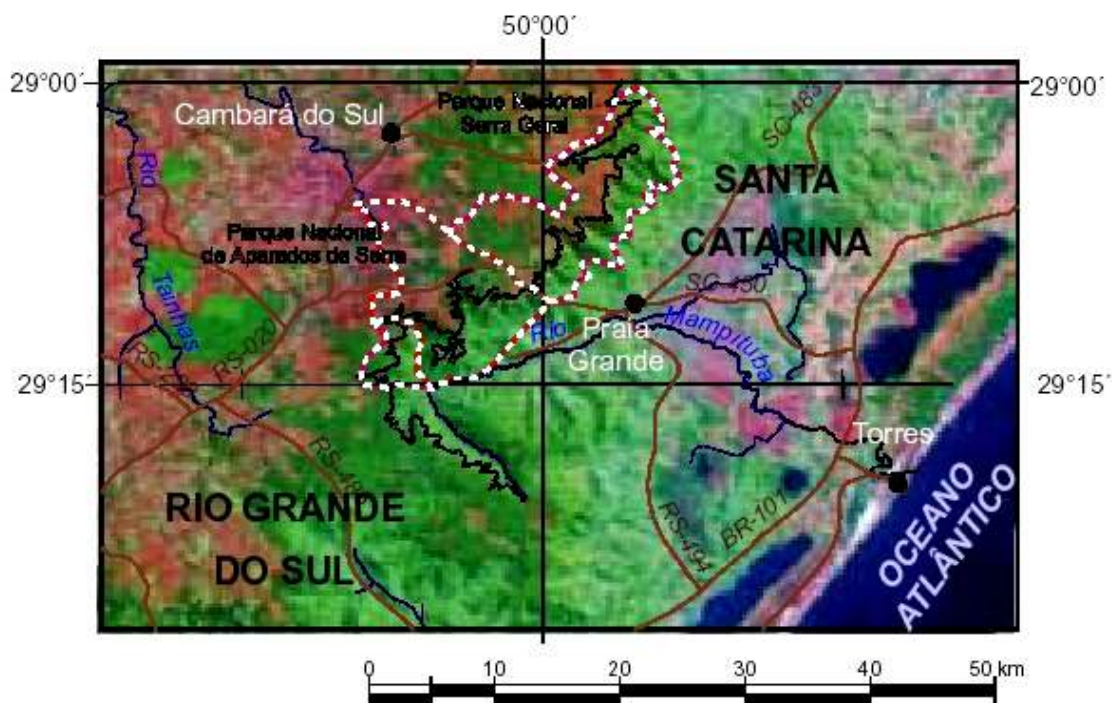


Figura 2.3 Imagem satélite LANDSAT 7 – composição colorida – 1999, com demarcação (linha pontilhada) dos Parques Nacionais na fronteira RS/SC (modif. CPRM, 2004).

O Parque Nacional de Aparados da Serra possui uma área de 10.250 ha e abriga o Cânion do Itaimbezinho (Fig. 2.4). Este cânion localiza-se entre as cidades de Cambará do Sul e Praia Grande e estende-se por cerca de 5800 metros com uma largura máxima de 2000 metros, onde as paredes rochosas erguem-se a uma altura de 720 metros, cobertas por uma vegetação baixa e por pinheiros nativos.

O Parque Nacional da Serra Geral possui uma área de cerca de 17.300 ha e abriga o Cânion Fortaleza (Fig. 2.5). Outros cânions a serem destacados nesta região são o Malacara e Churiado, além de menores como o Faxinalzinho, Josafaz, Índios Coroados, Molha Coco, Leão, Pés de Galinha, das Bonecas e Macuco, que se encaixam nesta paisagem constituída por 63 gigantescas escarpas. O Cânion Fortaleza situa-se a cerca de 23 km da cidade de Cambará do Sul apresentando uma altitude máxima de 1157 metros, com cerca de 7,5 km de extensão e paredões com desnível de até 800 metros. O cânion leva este nome pela configuração de suas paredes, entalhadas verticalmente na rocha e sinuosas ao longo de sua frente, lembrando uma imensa fortaleza.



Figura 2.4 Cãnion do Itaimbezinho. (Foto: Lucio Tonon)



Figura 2.5 Cãnion Fortaleza (Foto: Renato Grimm)

O controle morfológico do terreno dos Aparados da Serra é dado por um sistema de lineamentos tectônicos que seccionam a região, possibilitando o profundo entalhamento do sistema de drenagens desenvolvendo vales em “V” bem fechados e a formação das escarpas. Um dos agentes exógenos mais importantes para o desenvolvimento destes paredões rochosos e o conseqüente recuo da escarpa é o sistema de drenagem associado a linhas de fraqueza de origem estrutural existentes, caracterizando o escarpamento abrupto com vertentes de facetas triangulares que lhe dá o nome.

Os *Patamares da Serra Geral* correspondem ao prolongamento da região de escarpamento remanescentes do recuo da escarpa, formando esporões interfluviais de formas alongadas e irregulares que avançam sobre as regiões geomorfologicamente mais baixas, especialmente a planície costeira. Alguns destes prolongamentos encontram-se isolados da região dos Aparados, formando morros testemunhos residuais (Fig. 2.6) como os da região de Torres, Morro do Farol e Pedra da Guarita (CPRM, 2004).

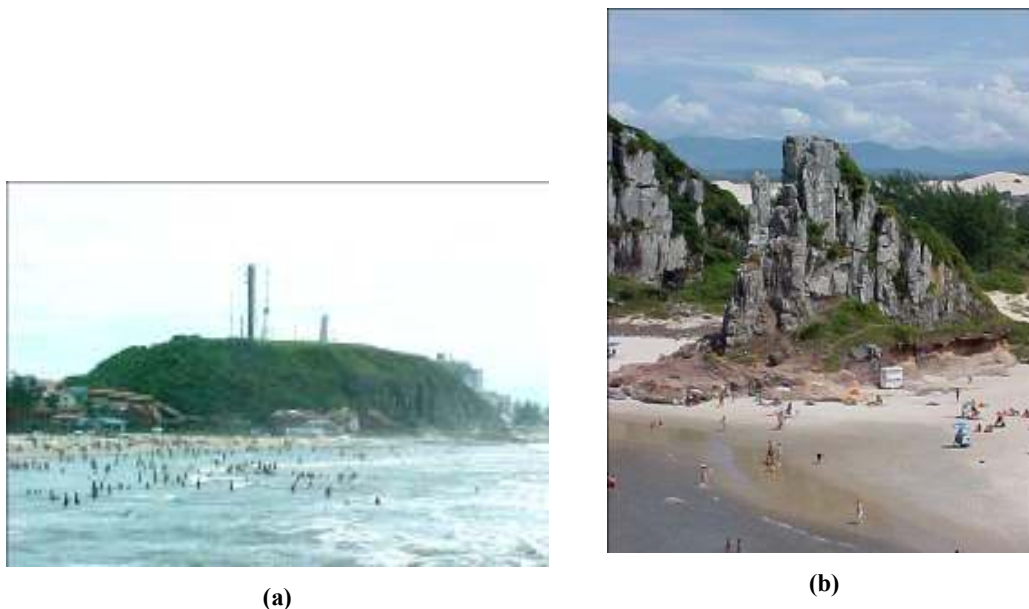


Figura 2.6 Morros testemunhos residuais da região de Torres:

(a) Morro do Farol; (b) Pedra da Guarita

Litologicamente, as formas de relevo da região dos Aparados foram esculpidas especialmente em rochas efusivas ácidas que ocupam o topo da seqüência de derrames. A maior resistência ao intemperismo e à degradação física destas litologias reforça o processo de regressão da escarpa por queda de blocos. Em outras áreas, onde os processos de dissecação do relevo se desenvolvem em rochas efusivas básicas, predominantemente basalto e basalto andesito, geralmente resultam em formas de relevo mais dissecadas, processando-se através de um escarpamento mais rebaixado e festonado. Conseqüentemente desenvolve-se um contato gradacional onde o limite inferior dos basaltos com os sedimentos da bacia dá-se através de uma ruptura de declive. Na região dos patamares da serra predominam derrames de composição básica,

sujeitos a processos de degradação ambiental e erosão destacadamente mais pronunciados. Nas áreas de maior entalhamento, onde os patamares atingem a superfície da Planície Costeira, encontra-se a linha de contato entre os basaltos (Fácies Gramado) e os sedimentos eólicos da Formação Botucatu (CPRM, 2004).

2.1.4 – Clima

A região sul do Brasil, devido a sua localização latitudinal, sofre mais influência dos sistemas de latitudes médias, onde os sistemas frontais são os principais causadores de chuvas durante o ano (Quadro *et al.*, 1996).

A distribuição anual das chuvas sobre o sul do Brasil se faz de forma bastante uniforme. A média anual de precipitação varia de 1250 a 2000 mm (Fig. 2.7). Somente algumas áreas encontram-se fora desse limite pluviométrico. Acima de 2000 mm incluem-se o litoral do Paraná, o oeste de Santa Catarina e a área em torno de São Francisco de Paula, no Rio Grande do Sul. Valores abaixo de 1250 mm restringem-se ao litoral sul de Santa Catarina e ao norte do Paraná (Nimer, 1979). A temperatura exerce um papel no mesmo sentido da precipitação, reforçando a uniformização climática no sul do país. No entanto, essa é a região do Brasil com maior variabilidade térmica no decorrer do ano.

Alguns fenômenos atmosféricos que atuam sobre a região sul são essenciais na determinação da climatologia de temperatura e precipitação. Entre os mais importantes, podemos citar a passagem de sistemas frontais* sobre a região, que são responsáveis por grande parte dos totais pluviométricos registrados (Oliveira, 1986).

Os *cavados invertidos*♦ situam-se, em média, sobre os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, estendendo-se até a Argentina e Paraguai. Segundo Fernandes & Satyamurty (1994) eles são mais freqüentes durante o verão e a primavera e têm orientação do eixo na direção noroeste-sudeste (NO-SE), paralelamente à superfície frontal. São responsáveis pelo desenvolvimento de tempo severo sobre as regiões afetadas (Quadro *et al.*, 1996).

* *Sistemas Frontais*: O encontro de massas de ar com propriedades distintas formam o sistema frontal. Um sistema frontal é composto classicamente por uma frente fria, uma frente quente e um centro de baixa pressão em superfície, denominado ciclone (que gira no sentido horário no hemisfério Sul).

♦ *Cavados Invertidos*: um Cavado é uma região da atmosfera em que a pressão é baixa, relativamente às regiões circunvizinhas do mesmo nível. Geralmente estão associados às chuvas.

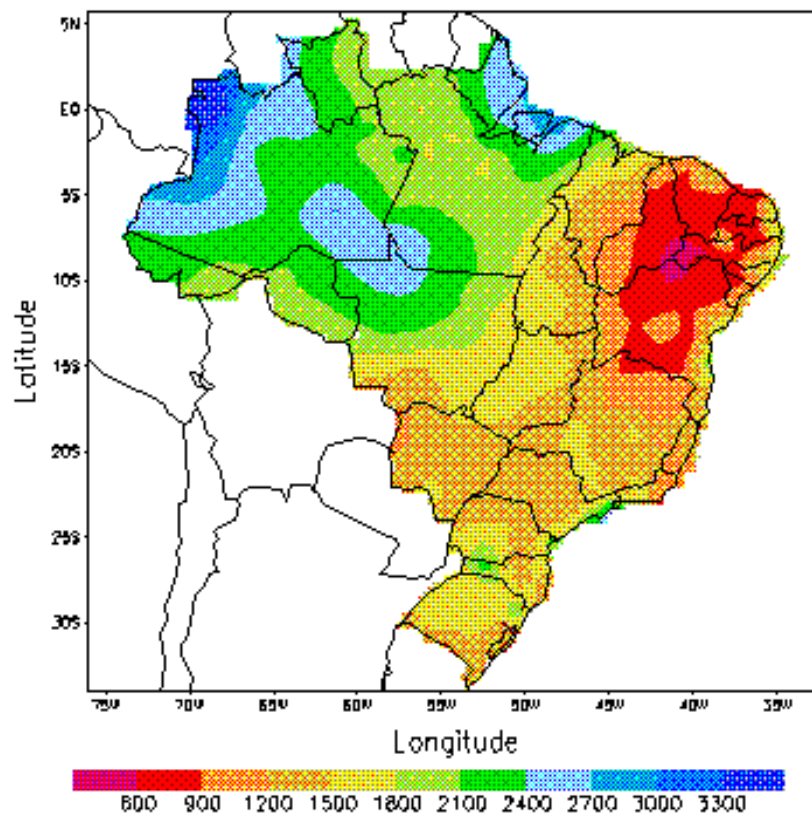


Figura 2.7 Climatologia de precipitação acumulada (mm) anualmente realizada durante o período de 1961 a 1990. (Fonte: INMET – Instituto Nacional de Meteorologia)

Por outro lado, o clima na cidade de Torres localizada na região da foz do rio estudado, e mais próxima do oceano, apresenta as seguintes características locais: no período compreendido entre os meses de outubro a abril o clima é quente e seco com variação das temperaturas de 24°C a 36°C; durante os outros meses predomina o clima frio úmido, cujas temperaturas variam entre 8°C e 20°C. A pluviosidade varia entre 1.500 a 2.000 mm anualmente.

A tabela 2.2 lista as taxas de evapotranspiração e da precipitação média para a região de Torres. As normais de evaporação mensais da região de Torres foram obtidas por medições de tanque das estações do INMET (12 estações, período de 1961-1990). A precipitação média mensal foi obtida também das normais climatológicas (1961 – 1990) a partir das mesmas estações.

Tabela 2.2 Taxas mensais médias de evapotranspiração e precipitação para o período de 1961-1990

Município de Torres	Evapotranspiração de Referência Média (mm)	Precipitação Média Mensal (mm)
JAN	60,3	117,5
FEV	49,1	137,5
MAR	55,6	141,6
ABR	58,7	96,4
MAI	51,9	88,5
JUN	51,5	98,2
JUL	41,5	100,1
AGO	44,0	138,9
SET	42,6	136,2
OUT	52,3	123,6
NOV	58,1	106,3
DEZ	65,2	102,2

Fonte: INMET

A partir das taxas médias mensais de evapotranspiração e precipitação é possível estabelecer o balanço climático hidrológico* da região (Fig. 2.8). De modo geral este balanço engloba dois períodos principais sazonalmente distintos:

- um baixo fluxo das águas de escoamento durante um período de três ou quatro meses quentes no verão designados neste trabalho como *período seco*;
- um período de fluxo mais alto das águas no inverno, geralmente no período entre junho e outubro, designado neste trabalho como *período úmido*.

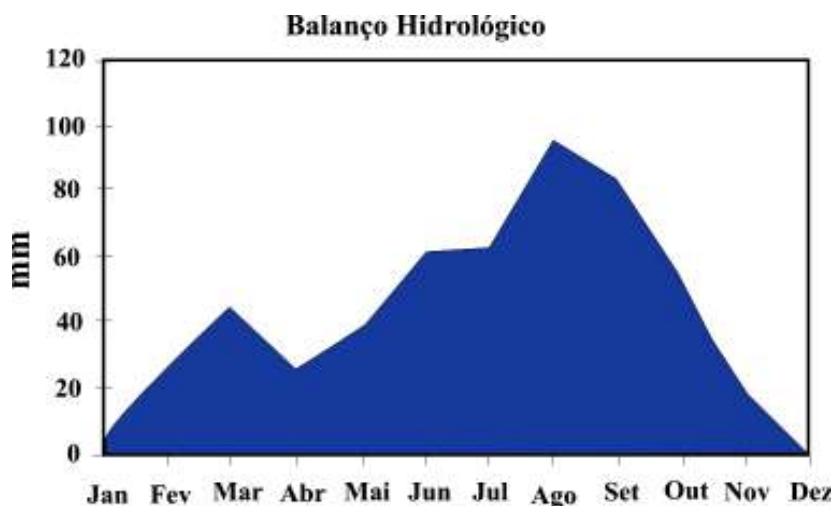


Figura 2.8. Balanço Climático Hidrológico (mm) com base na série histórica de 1961-1990 da região de Torres, RS (dados INMET – Instituto Nacional de Meteorologia)

* O balanço climático hidrológico é calculado com base em valores de normais climatológicas, representando, portanto, uma estimativa do comportamento médio do regime edafoclimático.

2.1.5 - Solos

O estado do Rio Grande do Sul apresenta uma grande variedade de tipos de solos como consequência da complexidade da formação geológica e da ação climática existente (Streck *et al.*, 2002). Na região do curso superior da bacia do Rio Mampituba ocorrem cambissolos e chernossolos, estes últimos também ocupando boa parte da bacia em seu curso médio. O curso inferior é composto predominantemente por gleissolos com alguma ocorrência de argissolos próximo a foz (Fig 2.9).

Streck *et al.* (2002) designa os *cambissolos* como solos rasos a profundos, em processo de transformação, que ocorrem geralmente nas áreas de maior altitude com baixas temperaturas. São de forte acidez e baixa disponibilidade de nutrientes, requerendo práticas conservacionistas intensivas e aplicação de elevados níveis de corretivos e fertilizantes. Apresentam opções para o uso com pastagem nativa e silvicultura.

Os *chernossolos* são solos escuros no horizonte A, devido à presença de material orgânico. Possuem alta fertilidade química e podem ser rasos ou profundos. As várzeas dos rios apresentam maior potencial para culturas anuais, especialmente com arroz irrigado.

Os *gleissolos* são solos pouco profundos, mal drenados de cor acinzentada ou preta e ocorrem em depressões com baixa declividade. Podem ser utilizados para cultivo de arroz irrigado e, quando drenados, com culturas anuais como milho, soja, feijão e pastagens.

Os *argissolos*, por sua vez, possuem um horizonte subsuperficial argiloso e são solos geralmente profundos e bem drenados. Ocorrem em relevos suaves e ondulados e podem apresentar limitações químicas devido à baixa fertilidade natural, forte acidez e alta saturação por alumínio, sendo também de alta suscetibilidade à erosão e degradação. Podem ser usados com culturas anuais e campo nativo, preferencialmente com plantio direto e em rotação de culturas com plantas recuperadoras do solo durante o inverno.

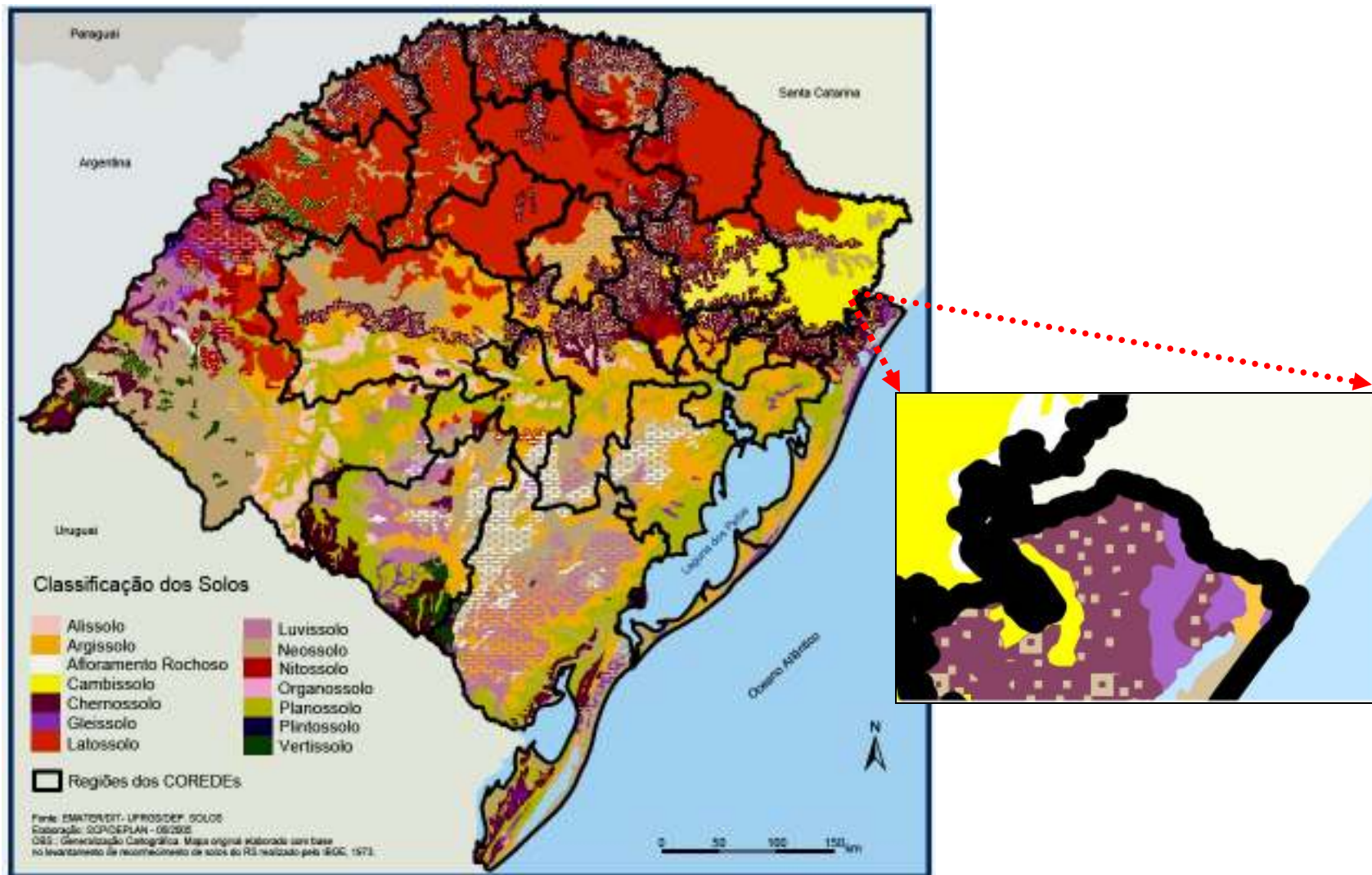


Figura 2.9 Mapa de solos do Rio Grande do Sul. A região ampliada destaca a região de ocorrência do Rio Mampituba (modif. Streck *et al.*, 2002)

2.2 Geologia da Área

A geologia da região da Bacia Hidrográfica do Rio Mampituba (Fig. 2.10) é composta basicamente pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e pela Formação Botucatu, todas pertencentes à Bacia do Paraná (Figs. 2.11 e 2.13). É composta ainda pelos sedimentos terciários e quaternários da Planície Costeira associada à Bacia de Pelotas.

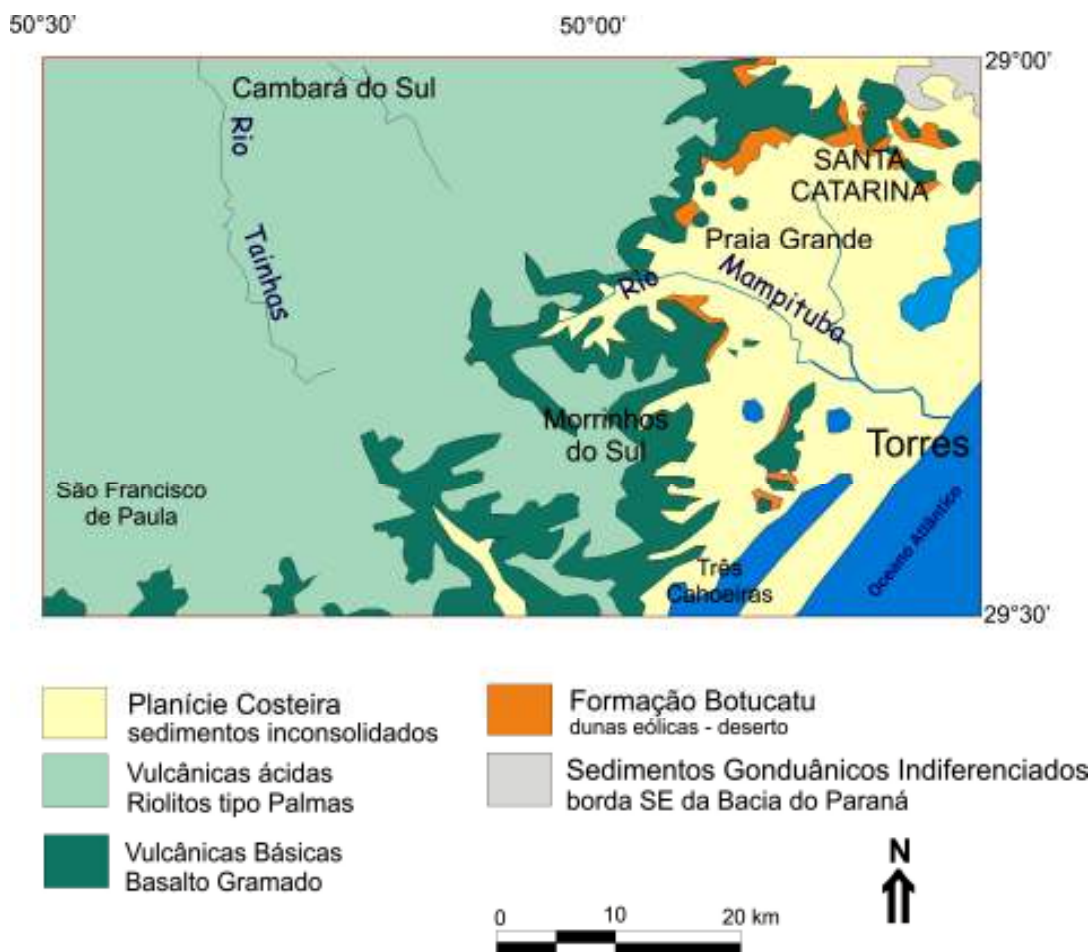


Figura 2.10 Mapa geológico simplificado da região da Bacia Hidrográfica do Rio Mampituba (modif. CPRM, 2004)

A fachada atlântica do litoral dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina têm sua história definida a partir da fase de intensas movimentações tectônicas ocorridas durante o Cretáceo, período durante o qual, à medida em que o Oceano Atlântico ia aumentando de tamanho e a Cadeia Mesoceânica se consubstanciando, potentes falhamentos paralelos à costa faziam com que enormes pedaços da recém formada escarpa da Serra Geral fossem submersos pelas águas do Oceano Atlântico. Este processo de falhamentos escalonados em forma de escada, onde os degraus descem em direção ao mar, é o responsável pela existência de restos da escarpa original em diversas cotas topográficas da plataforma atlântica. A associação entre a tectônica de placas e os processos de erosão e variações do nível do mar que ocorreram posteriormente são os responsáveis pela atual distância entre os contrafortes da Serra Geral e as zonas de praias do Oceano Atlântico (Wildner *et al.*, 2006).

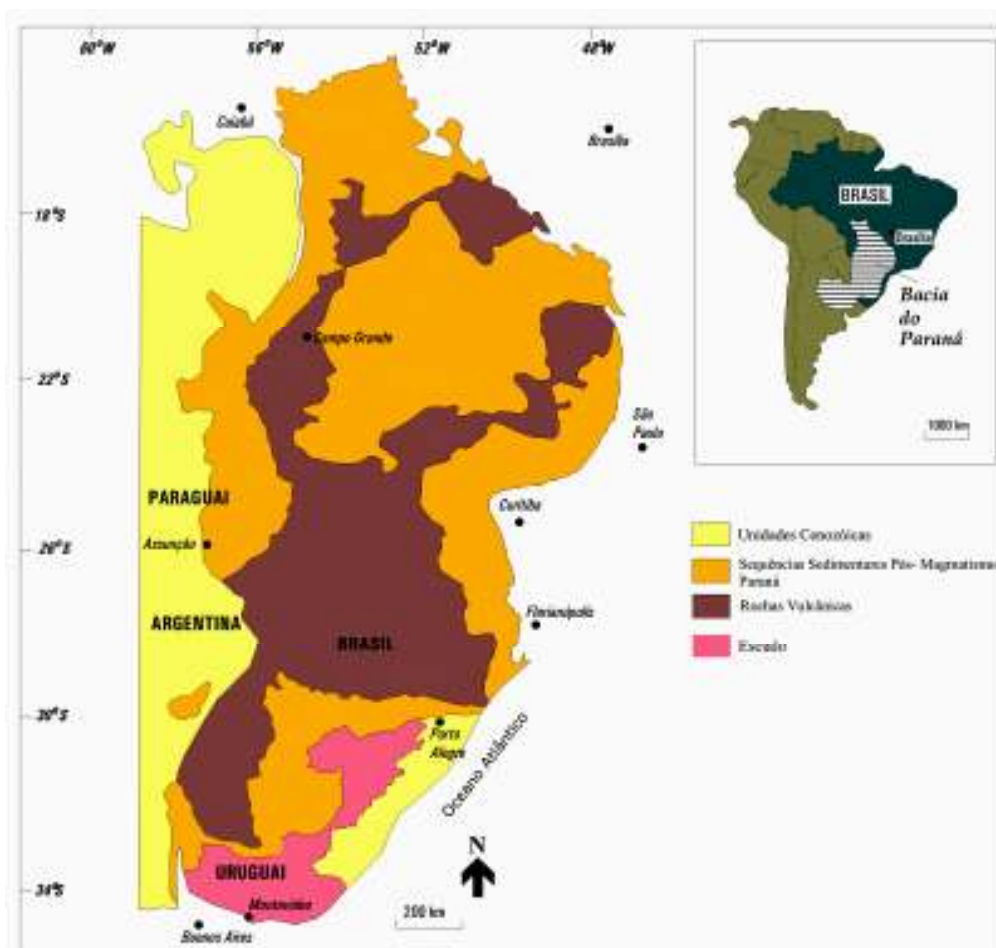


Figura 2.11 Mapa de localização da Bacia do Paraná (modif. de Milani., 1997)

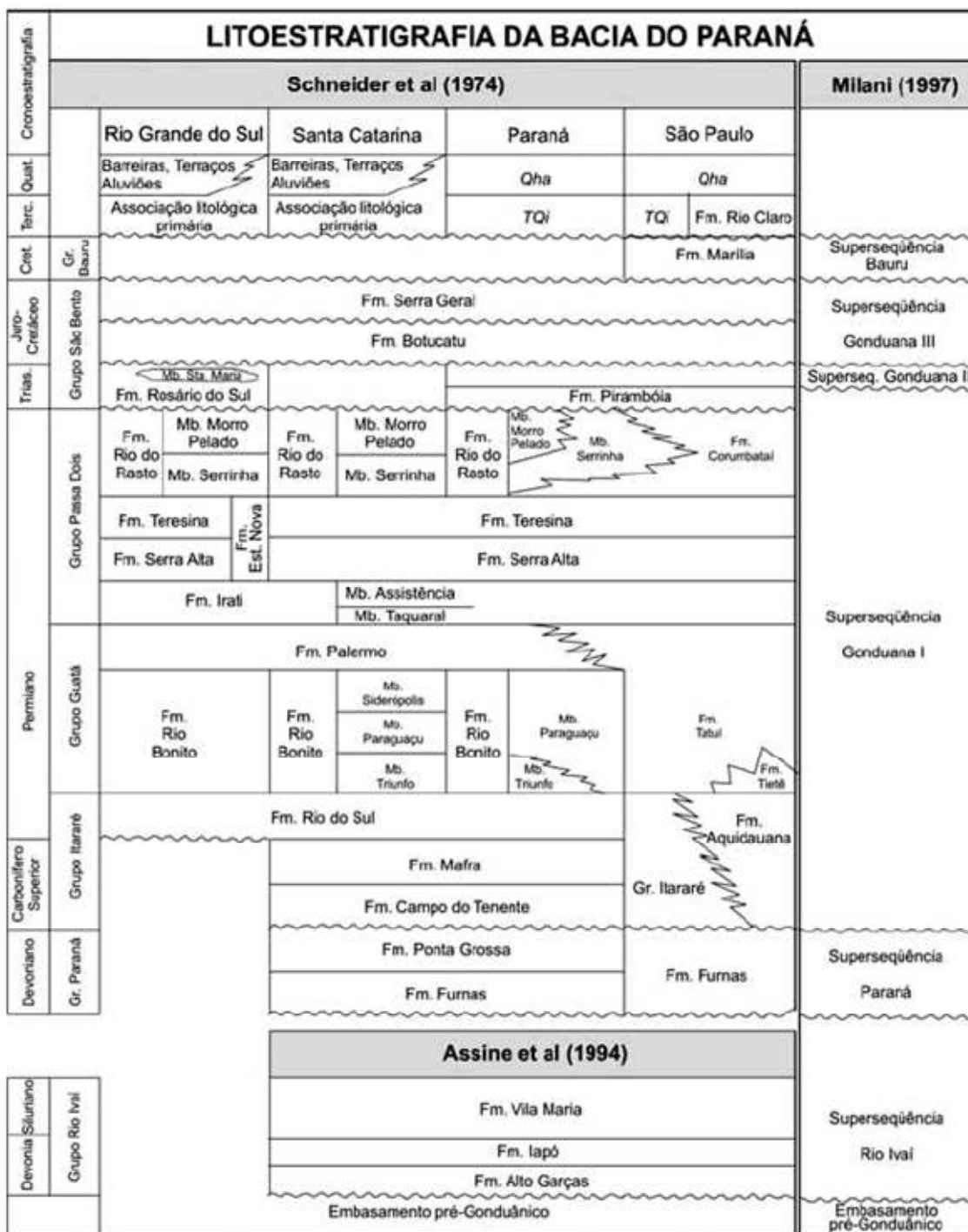


Figura 2.12 Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, segundo Schneider *et al.* (1974) e correlacionada graficamente com atualizações de Milani (1997) e Assine (1994), conforme Orlandi Filho *et al.*, (2006).

Uma vez formada a escarpa da Serra Geral, as diferenças de composição entre derrames de basalto e riolito, as distintas velocidades de alteração entre rochas de diferentes composições, os profundos fraturamentos existentes e a atuação dos processos de erosão fluvial através do tempo, foram lentamente esculpindo a paisagem, resultando na atual morfologia dos Aparados da Serra e seus *canyons*. Fator preponderante no desenvolvimento dos *canyons* é a presença de discontinuidades tectônicas, onde a orientação dos principais *canyons* coincide com as principais direções de fraturas existentes nas rochas vulcânicas da região. Como estas falhas e fraturas são zonas de fraqueza, onde existe uma maior percolação de água, controlando a localização dos cursos de água e facilitando a erosão vertical, admite-se que estas fendas tenham exercido um papel preponderante na formação e localização destas estruturas (Wildner *et al.*, 2006).

Já nos períodos geológicos denominados Terciário e Quaternário, os sedimentos que provinham da erosão da escarpa Serra Geral foram depositados no fundo do Oceano Atlântico, formando espessos pacotes e franjas sedimentares ao longo da plataforma continental. O mar avançava e recuava sobre o continente, através de transgressões e regressões alternadas, modelando progressivamente o litoral do Rio Grande do Sul e Santa Catarina até o seu estágio atual. Foi nestes períodos de tempo geológico que formou-se um sistema de grandes barreiras marinhas no litoral destes estados, aprisionando um grande volume de água salgada, que posteriormente deu origem a um colar de lagoas e lagunas que se distribuem por todo o litoral do Rio Grande do Sul e parte de Santa Catarina, chegando à sua forma atual.

Ao término de sua formação, o Planalto Basáltico do Nordeste do Rio Grande do Sul resultou em um dorso geral com inclinações para oeste, sudoeste e sul, entalhado por um leque de rios de tipo conseqüente. Durante o processo de soerguimento do edifício principal, formado pelo conjunto de derrames, aconteceram encaixamentos importantes dos rios que se dirigiam para oeste (rio Pelotas) e dos rios que se dirigiam para o sul (afluentes da margem esquerda do rio Jacuí), enquanto que os pequenos cursos que se dirigiam para leste sofreram dificuldades para sua migração, festonando os aparados e entalhando *canyons* curtos e profundos em setores específicos das escarpas (Wildner *et al.*, 2006).

A implantação do deserto Botucatu iniciou-se por uma vasta superfície de deflação eólica que marcou o clímax da aridez desértica no interior desta Bacia, caracterizando um prolongado episódio de interrupção que vinha se desenvolvendo, associado a fenômenos de rearranjo da sua morfologia. A implantação das condições de abrasão eólica dentro da bacia acompanha uma tendência regional de desenvolvimento de fases distensionais e de soerguimentos a partir do Mesotriássico, e se insere temporalmente nos momentos iniciais do grande ciclo geotectônico que levaria à desagregação do Pangea e à fragmentação dos continentes Africano e Sul-americano (Milani *et al.*, 1998; Scherer, 2000; CPRM, 2004).

O contato entre as areias do Botucatu e os derrames de lavas do Serra Geral, em função da natureza distinta dessas rochas, configura uma não conformidade de ambientes geológicos: deserto *versus* vulcânico. Apesar disto, existe uma relação transicional entre estes, dada a alternância entre estes ambientes, mantida durante um certo intervalo de tempo, entre o campo de dunas eólicas e os derrames de lavas. Esta transição estende-se até o total soterramento das areias pelas lavas, impedindo a manutenção e desenvolvimento do regime desértico após os primeiros eventos eruptivos (CPRM, 2004).

2.2.1 – Formação Botucatu

O deserto Botucatu, presente na porção sul da Bacia do Paraná, está constituído por depósitos de areia eólica formando *sets*^{*} e *cosets*^{**} de estratos cruzados. Localmente ocorrem depósitos de conglomerados e arenitos conglomeráticos relacionados à presença de correntes efêmeras de drenagem. Litologicamente predominam dunas de areias ortoquartzíticas, contendo estratificações cruzadas de grande porte e zonas de deflação interdunas. A espessura nesta porção SE da bacia varia entre zonas de deposição a horizontes com 100 metros de espessura (CPRM, 2004).

* *sets*: conjunto de camadas sedimentares de uma mesma unidade estratigráfica, separadas de outras camadas, também de origem sedimentar, através de uma superfície de erosão, não deposição ou mudança abrupta de suas características.

** *cosets*: unidade sedimentar composta por dois ou mais conjuntos de camadas de origem sedimentar, separada de outras unidades por uma superfície de erosão, não deposição ou por mudanças abruptas em suas características.

A Formação Botucatu está superposta por um intervalo de rochas vulcânicas básicas a ácidas da Formação Serra Geral com espessura de 700 – 1000 metros (Melfi *et al.*, 1988). Os derrames de lava basáltica cobriram o Botucatu e preservaram a morfologia das dunas eólicas. Depósitos finos eólicos (< 10 m) ocorrem intercalados com as rochas vulcânicas, sugerindo que as condições desérticas persistiram durante o vulcanismo (Milani *et al.*, 1998; Scherer, 2000).

Esta formação apresenta constituição relativamente monótona de arenitos quartzosos avermelhados, finos a médios, friáveis, com seleção boa a regular e pouca matriz. Os grãos são foscos e geralmente arredondados e normalmente apresentam bimodalidade. Ocorrem intercalações de arenitos argilosos, mal selecionados e, localmente, na porção basal da unidade, uma camada de arenito grosso a conglomerático pode estar presente (Rosa Filho *et al.*, 2003).

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o material argiloso da formação Botucatu varia na faixa entre 0,7186 – 0,7277 (Thomaz-Filho *et al.*, 1976).

2.2.2 – Formação Serra Geral

A designação de Formação Serra Geral (White, 1906) refere-se à província magmática relacionada aos derrames e intrusivas que recobrem $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$ da Bacia do Paraná (Melfi *et al.*, 1988) abrangendo toda a região centro-sul do Brasil e estendendo-se ao longo das fronteiras do Paraguai, Uruguai e Argentina. Esta unidade está constituída por basaltos e basalto-andesitos de filiação toleítica, os quais contrastam com riolitos e riodacitos aflorantes na região dos Aparados da Serra e que caracterizam uma associação litológica bimodal (basalto – riolito) (CPRM, 2004).

Segundo Nardy *et al.* (1993), as rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral (basaltos e andesitos) ocorrem na forma de extensos derrames cobrindo grande parte do sul do Brasil (Fig. 2.13). Já as rochas ácidas da Formação Serra Geral são compostas de riolitos e riodacitos acinzentados, de granulação muito fina e estrutura do tipo sal-e-pimenta do membro Palmas; e riolitos, riodacitos, dacitos e quartzos latitos cinza-esverdeados, porfiríticos e bandados do membro Chapecó.

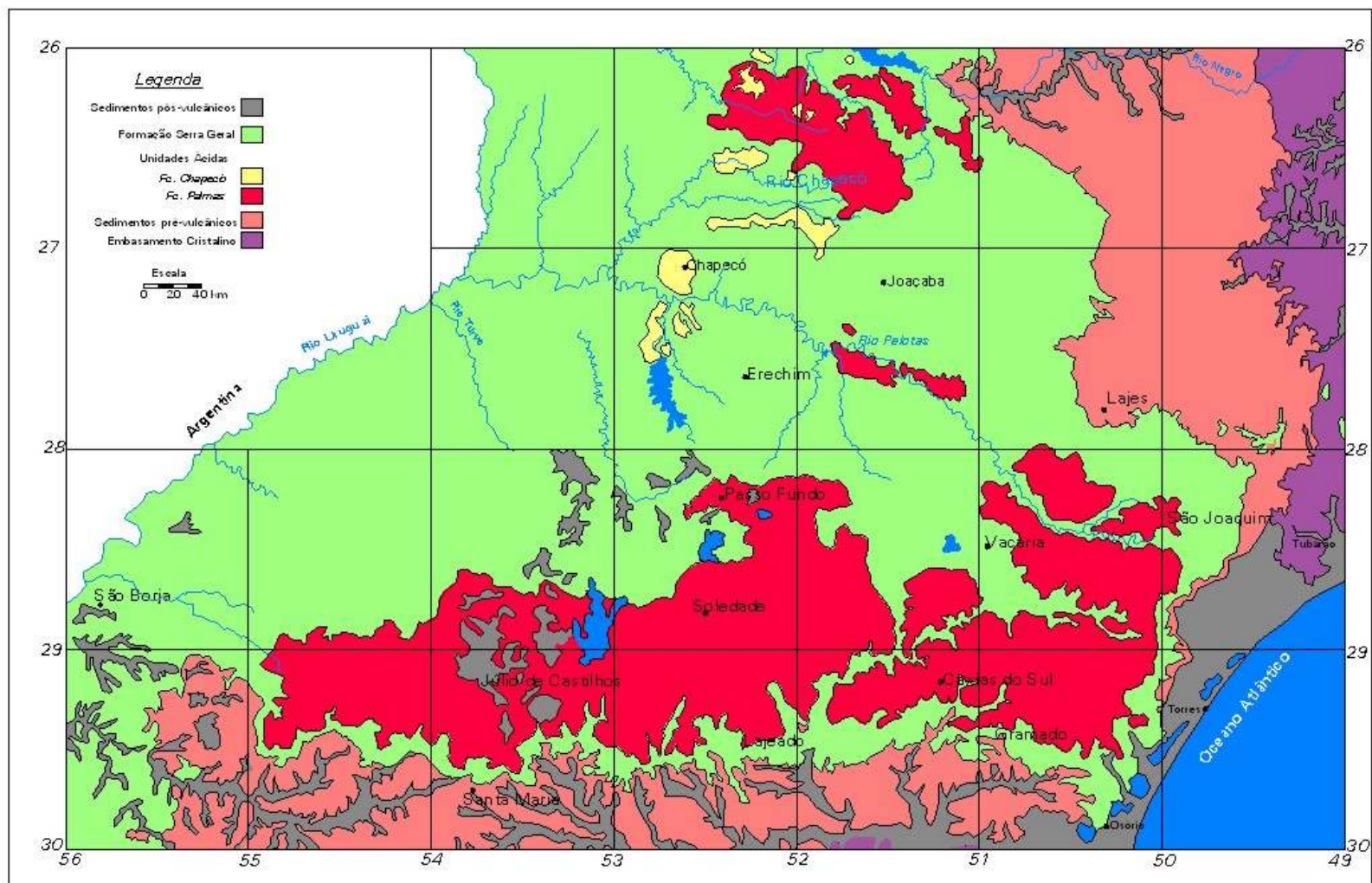


Figura 2.13 Mapa das Rochas Vulcânicas da Bacia do Paraná (modif. Nardy *et al.*, 2000)

O magmatismo da Bacia do Paraná é dominado (>90%) por basaltos toleíticos e andesitos basálticos, embora sejam encontradas quantidades suficientes de riolitos e riolitos ao longo da porção sul da margem continental brasileira. A ausência virtual de amostras com 60-64% de SiO₂ é usada como uma divisão natural na classificação das rochas vulcânicas do Paraná, nomeadas de modo geral como “riolitos” (>64% de SiO₂) e “basaltos” (<60% de SiO₂). Além disso, todas as lavas tem menos de 10% de MgO (a maioria ocorre dentro de um intervalo de 4-5% MgO). Os basaltos são divididos em um grupo “Baixo-Ti” (< 2% TiO₂) mais restrito ao sul da província, e um grupo “Alto-Ti” (> 2% TiO₂) dominante no norte (Bellieni *et al.*, 1984; Mantovani *et al.*, 1985; Peate *et al.*, 1992). No caso da Bacia do Mampituba, as rochas presentes na área são basaltos do tipo “Baixo-Ti” e riolitos do Tipo Palmas, cuja composição química média é dada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Composição média das rochas basálticas do tipo “ Baixo-Ti” e dos riolitos do Tipo Palmas do magmatismo da Bacia do Paraná

	Basalto Tipo “Baixo-Ti”			Riolito Tipo <i>Palmas</i>	
	Gramado	Esmeralda	Ribeira	Caxias do Sul	Santa Maria
SiO ₂	53,68	51,33	50,48	68,07	71,19
TiO ₂	1,43	1,55	1,80	0,99	0,72
Al ₂ O ₃	14,26	13,82	14,56	12,97	12,54
Fe ₂ O ₃	12,64	14,25	13,74	6,36	5,23
MnO	0,19	0,20	0,20	0,10	0,09
MgO	4,90	5,39	5,62	1,30	0,83
CaO	8,64	9,80	10,06	2,94	1,91
Na ₂ O	2,68	2,63	2,49	3,07	2,64
K ₂ O	1,33	0,83	0,79	3,92	4,64
P ₂ O ₅	0,21	0,20	0,25	0,27	0,20
Ni	42	52	77	7	6
Rb	45	27	17	168	206
Sr	238	191	288	135	107
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0,7075 – 0,7167	0,7046-0,7086	0,7055-0,7060	0,715 – 0,725	
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	18,4 – 19,1	-	-	19 – 19,5	

Fonte: Peate *et al.*, 1992

Na área de estudo, as rochas vulcânicas básicas correspondem a um conjunto de derrames com espessura máxima em torno de 300 metros que representam as primeiras manifestações vulcânicas sobre os sedimentos arenosos do então deserto Botucatu. Estes primeiros eventos eruptivos possuem uma pequena expressão lateral, por estarem confinados a paleovales e a espaços interdunas existentes. Após o encerramento do aporte de areias do Botucatu, inicia-se um período francamente vulcânico, onde o relevo está condicionado ao arranjo formado pela coalescência entre derrames, que encerraram o preenchimento da bacia.

Estas rochas são compostas de derrames de basaltos maciços com espessuras entre 15 a 35 metros, freqüentes texturas de fluxo, zonas vesiculares bem desenvolvidas no topo e incipientes na base, e uma porção central formada por rocha granular homogênea, com disjunção colunar bem desenvolvida, textura microfanerítica, compacta e de coloração cinza-escuro a cinza-esverdeado. São comuns as zonas vesiculares pouco desenvolvidas na base e espessas de topo, preenchidas especialmente por zeolitas e carbonatos (CPRM, 2004).

Os magmas tipo Gramado apresentam uma variação significativa em $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ (0,707 – 0,715) que é atribuída a processos de contaminação dentro da crosta (Mantovani *et al.*, 1985; Petrini *et al.*, 1987; Fig. 2.14). As razões isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,4 – 19,1$) dos basaltos Gramado são mais radiogênicas que os magmas basálticos Alto-Ti ($^{206}\text{Pb}-^{204}\text{Pb} > 18, 2$) (Peate *et al.*, 1992; Fig. 2.15).

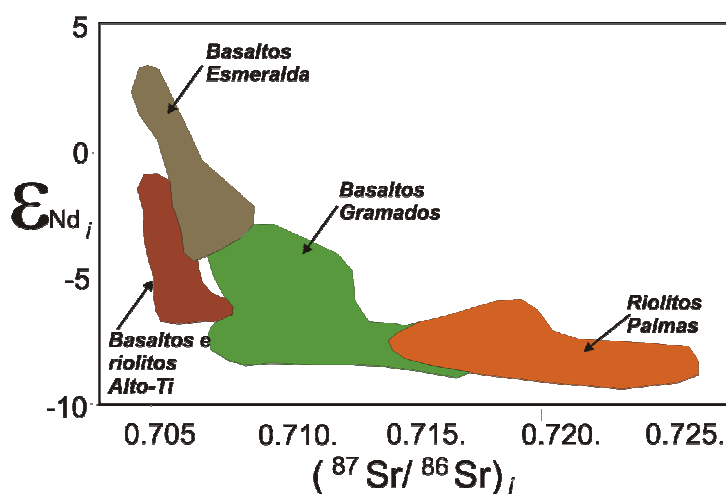


Figura 2.14 Composição isotópica de Sr e Nd inicial dos magmas Paraná (130 Ma) (modif. Peate *et al.*, 1992)

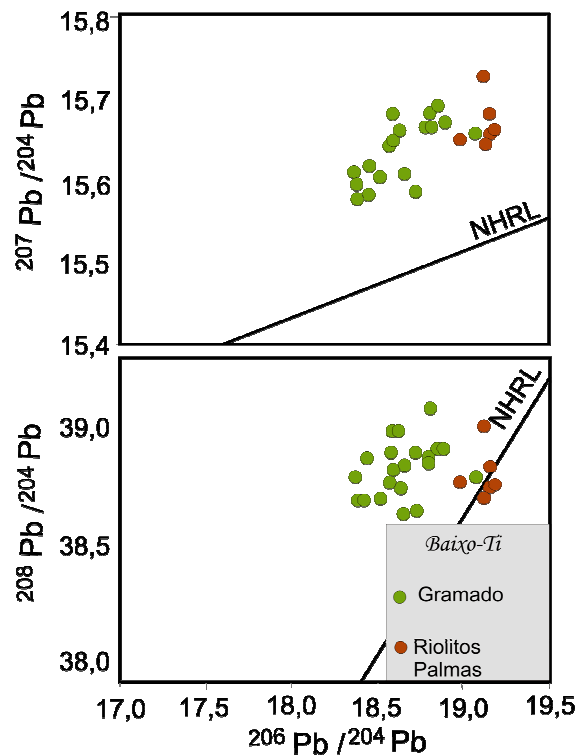


Figura 2.15 Variação das razões isotópicas de Pb para os basaltos e riolitos Baixo-Ti da Bacia do Paraná (modif. Peate *et al*, 1992)

As rochas vulcânicas ácidas (riolitos tipo Palmas) têm características distintivas marcantes, apresentando os derrames mais espessos de todo o conjunto vulcânico Serra Geral, podendo alcançar espessuras de 80 metros por derrame. Apresentam um conjunto basal com disjunção tabular incipiente e irregular, uma porção central bem desenvolvida e maciça com disjunção colunar difusa, e uma porção de topo espessa e com disjunção tabular extremamente bem desenvolvida (CPRM, 2004).

2.2.3 – Sedimentos Tércio-Quaternários – A Planície Costeira

A Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Fig. 2.16) tem sua origem atribuída aos eventos tectônicos iniciados no Jurássico e que levaram à ruptura do supercontinente Gondwana e à conseqüente abertura do Oceano Atlântico (Villwock & Tomazelli, 1995). Esses eventos resultaram na formação de dois grandes compartimentos geomorfológicos que integram a Província Costeira: (a) *Terras Altas*, constituídas basicamente por rochas ígneas e metamórficas do Escudo Pré-Cambriano e

pelas seqüências sedimentares e vulcânicas, paleozóicas e mesozóicas, da Bacia do Paraná; e (b) *Terras Baixas*, abrangendo os depósitos sedimentares da porção superior da Bacia de Pelotas, que constituem a planície costeira.

A Bacia de Pelotas pode ser definida como uma bacia sedimentar do tipo marginal aberta, desenvolvida sobre uma margem continental do tipo Atlântico (Fig. 2.16). A estruturação da bacia foi condicionada por eventos tectônicos gerados durante a formação do oceano Atlântico (Gonçalves *et al.*, 1979). O retrabalhamento dos sedimentos da porção superior da Bacia de Pelotas, causado por variações do nível do mar do Mioceno ao Holoceno, levou à formação de ampla variedade de ambientes deposicionais transicionais e marinhos. Esses ambientes são constituídos por fácies sedimentares acumuladas basicamente em dois sistemas deposicionais siliciclásticos (Tomazelli *et al.*, 2000):

- **Sistema de Leques Aluviais**, adjacente ao escudo pré-cambriano. Esses leques foram depositados entre o Terciário e Quaternário, e suas porções distais sofreram retrabalhamento em ambientes lagunares e marinhos;

- **Sistema Laguna-Barreira**, constituído por quatro sistemas paralelos a linha de costa, desenvolvidos em direção ao mar a partir dos leques aluviais. Esta unidade é resultado de quatro grandes oscilações glácio-eustáticas do nível do mar durante o Pleistoceno e Holoceno, entre aproximadamente 450.000 anos A.P. e 6.000 anos A.P. Cada um desses sistemas laguna-barreira é constituído por barreiras arenosas extensas e relativamente estreitas que isolam grandes corpos lagunares, como a Lagoa dos Patos e as lagoas Mirim e Mangueira. Na porção da planície costeira situada ao sul da desembocadura da Lagoa dos Patos, os Sistemas Laguna-Barreira I, II, III, IV encontram-se bem preservados. A formação do Sistema II isolou a Lagoa Mirim. O terceiro evento transgressivo-regressivo (penúltima transgressão), ocorrido há cerca de 120.000 anos A.P., segundo idades relacionadas às curvas isotópicas de oxigênio (Schackleton & Opdyke, 1973; Imbrie *et al.*, 1984), isolou a Lagoa dos Patos e originou ambientes lagunares onde fósseis de mamíferos terrestres extintos (megafauna pleistocênica) foram acumulados. O Sistema IV, correlacionado com o último máximo transgressivo de 6000 anos A.P., é constituído pela linha de costa atual e diversas lagoas costeiras.

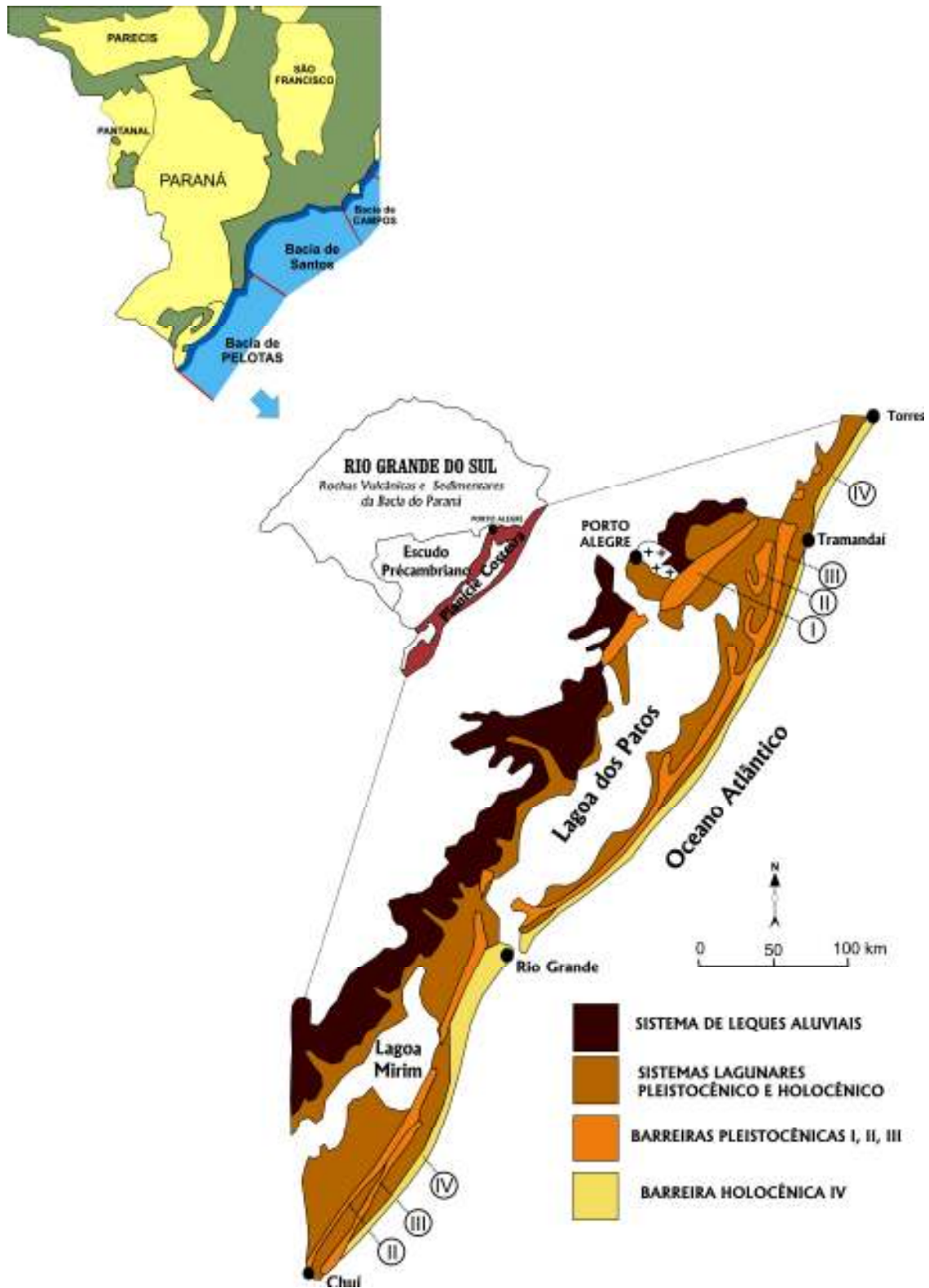


Figura 2.16 Mapa geológico simplificado da planície costeira do Rio Grande do Sul (modif. Tomazelli *et al.*, 2000) e localização da Bacia de Pelotas.

Capítulo 3 - Metodologia

3.1 Introdução

Foram escolhidos sete (07) pontos como regiões representativas para a caracterização das águas, dos sedimentos de fundo e dos solos da bacia de drenagem do Rio Mampituba (Figs. 3.1 e 3.2). Os pontos de amostragem foram selecionados com base nas características geológicas da área adjacente, na ocupação do solo, no encontro dos afluentes do rio e na facilidade de acesso. A descrição dos locais de amostragem, segundo localidade e coordenadas UTM, estão apresentadas na tabela 3.1.

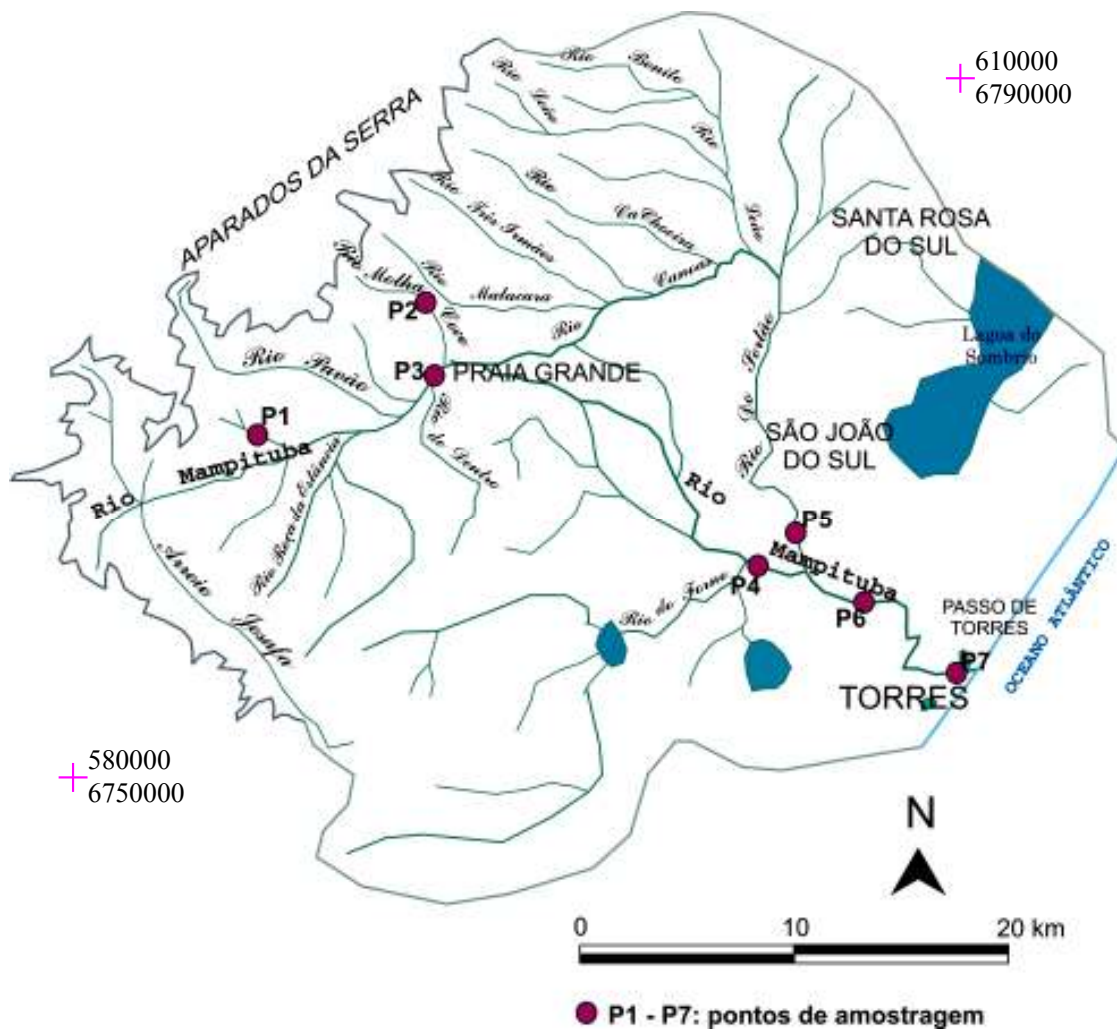


Fig. 3.1 Localização das regiões de amostragem de água, solos e sedimentos de fundo na bacia de drenagem do Rio Mampituba no período de 2004-2005.

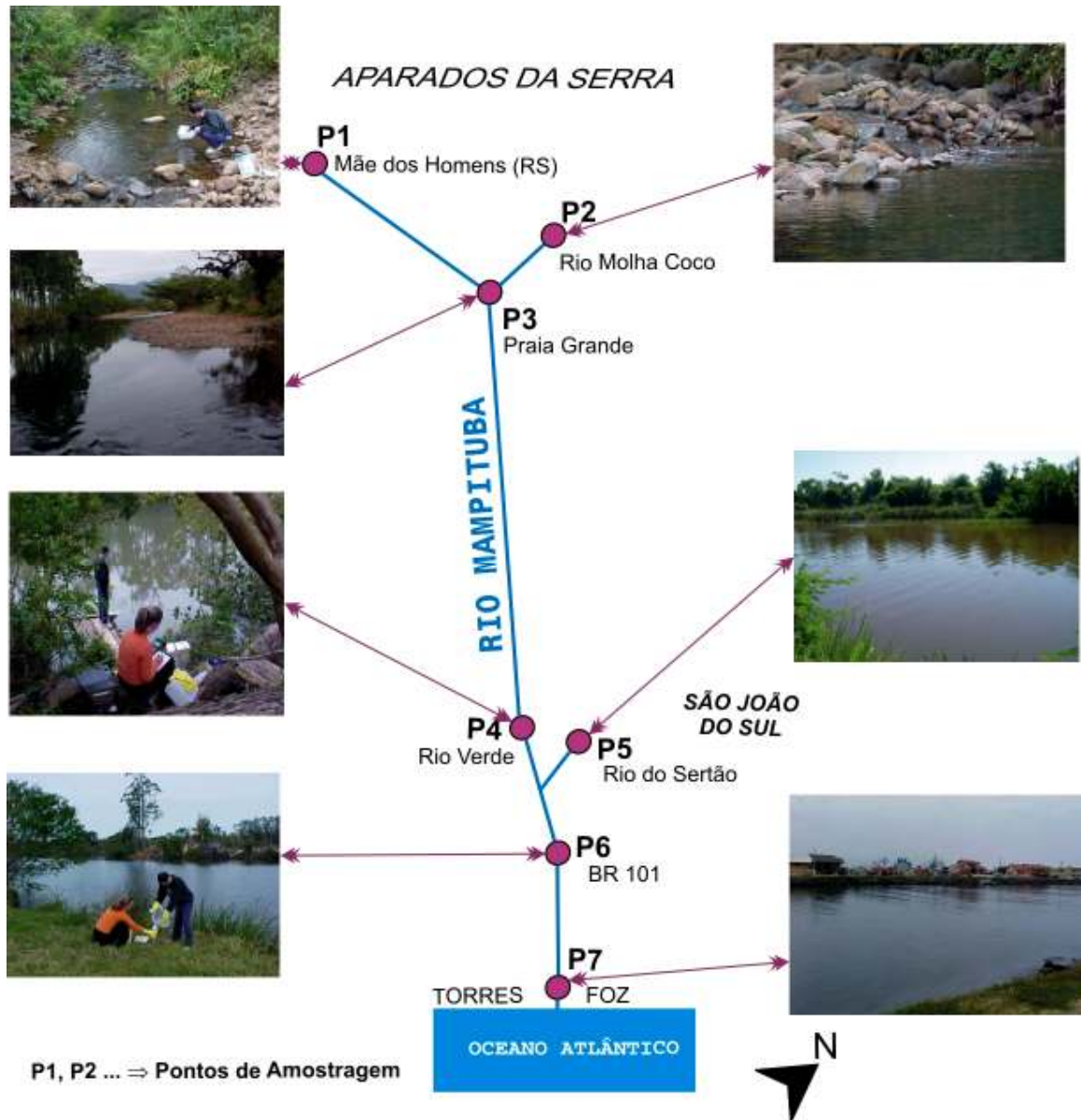


Figura 3.2 Esquema de amostragem do Rio Mampituba (sem escala; ver Fig. 3.1)

As coletas das amostras de água foram realizadas em fevereiro/2004 (período seco), agosto/2004 (período úmido) e março/2005 (período seco). Os períodos seco e úmido foram designados para este trabalho com base no balanço hidrológico da região de Torres (Fig. 2.8, Cap.2). Já as coletas de solos e sedimentos foram realizadas nas regiões imediatamente adjacentes aos pontos onde foram coletadas as amostras de água, no mês de dezembro de 2005 (período seco).

Tabela 3.1 Descrição dos pontos de amostragem da bacia de drenagem do Rio Mampituba

Ponto	Localidade	Coordenadas UTM	Breve descrição	Segmentos da Bacia
P1	Mãe Dos Homens	612470 6760645	Curso d'água localizado próximo às cabeceiras do rio, na região oeste da bacia. Ocupação esparsa com atividades agrícolas.	Curso Superior
P2	Molha Coco	617078 6760891	Curso d'água localizado no curso superior da região noroeste da bacia. Ocupação esparsa, com alguma atividade agrícola e pontos de visitação turística. Área de represamento das águas durante o verão para balneário.	
P3	Praia Grande	675820 619756	Canal principal do Rio Mampituba, localizado a jusante da cidade de Praia Grande. Área de ocupação urbano-rural, com atividade agrícola.	
P4	Rio Verde	624148 6755160	Canal principal do Rio Mampituba, localizado próximo à região de Rio Verde. Área de ocupação rural com intensa atividade agrícola.	Curso Médio
P5	Rio do Sertão	608857 6767055	Canal afluente do Rio Mampituba, conhecido como Rio do Sertão. Área de ocupação rural com intensa atividade agrícola.	
P6	Rodovia BR 101	592651 6765401	Região a jusante da confluência entre o Rio Mampituba e seu afluente Rio do Sertão, no cruzamento com a BR 101. Área de ocupação urbano rural com intensa atividade agrícola.	Curso Inferior
P7	Foz - Torres	599152 6772708	Região da foz do Rio Mampituba no Oceano Atlântico, na cidade de Torres. Área de Intensa ocupação urbana, atividades comerciais/ turísticas/ recreativas.	

3.2 Coleta e Preservação das Amostras

Para evitar eventuais modificações na composição química e nas propriedades físicas das amostras foram tomados cuidados específicos tanto para a coleta, transporte como o armazenamento seguindo o *Standard Methods* (APHA, 1998).

Em cada ponto de amostragem do Rio Mampituba foram coletadas duas amostras de água utilizando-se frascos de 1000 mL, sendo um de polietileno e outro de polipropileno (visando análises de Sr). Os frascos foram previamente lavados com HNO₃ 50% e enxaguados com água destilada. A coleta de material para análises de fósforo, nitratos e alcalinidade foi feita em frascos de vidro tipo *pyrex* (1000 mL).

Inicialmente, os frascos foram mergulhados em torno de 10 cm de profundidade, no local de amostragem, inicialmente para serem *aclimatado* com a água do rio. Essa água foi utilizada para enxágüe e então dispensada. Em seguida, os frascos são novamente mergulhados para coleta das amostras de água, sendo imediatamente armazenados em ambiente refrigerado (em torno de 4°C) para o transporte até o laboratório.

Em cada ponto de amostragem, paralelamente ao processo de coleta das amostras de água, foram medidos os seguintes parâmetros físico-químicos da água superficial: pH e condutividade elétrica. Estes parâmetros foram obtidos com auxílio do Horiba, aparelho que mede níveis de pH e condutividade através da imersão de um sensor analítico diretamente na água. Além disso, para maior precisão e confiabilidade dos resultados, estes parâmetros foram também obtidos com o auxílio de um condutivímetro WTW e de um medidor potenciométrico.

Posteriormente, quando foi possível, nos mesmos pontos de amostragem de água ou então em regiões imediatamente adjacentes, foram coletadas amostras de solos e sedimentos de fundo do rio (em torno de 1,0 kg para cada amostra). As amostras de solos superficiais (0-20 cm) foram coletadas usando um trado manual de aço inoxidável (Wong *et al.*, 2002). As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas a partir do nível inferior dos bancos nas margens do rio. Ambas amostras foram estocadas em sacos plásticos de polietileno e armazenadas em ambiente refrigerado para transporte até o laboratório.

Na região da planície de inundação da bacia (pontos P4, P5, P6 e P7) foram realizadas coletas de amostras de águas superficiais em bombas de polietileno de capacidade de 10 L, visando a posterior caracterização mineralógica do material em suspensão nas águas do Rio Mampituba.

3.3 Análises Químicas

A preparação e as análises das amostras para determinação de alcalinidade total, cloretos, sulfatos, nitratos, fosfatos, matéria orgânica, sólidos totais dissolvidos, e elementos maiores e traço nas águas superficiais, solos e sedimentos de fundo foram realizadas no Laboratório de Análises de Solos (Labsolos) da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A preparação e análises das amostras para determinação das razões isotópicas de Sr nas águas superficiais e razões isotópicas de Pb nos solos e sedimentos foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A preparação e as análises das amostras para determinação das razões isotópicas de Sr em solos e sedimentos foram obtidas no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP).

3.3.1 Análises Químicas das águas superficiais

3.3.1.1 Determinação dos elementos maiores, traço e matéria orgânica

As análises químicas para os elementos maiores e traço das águas superficiais compreenderam a determinação dos parâmetros químicos apresentados na tabela 3.2, de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998).

Tabela 3.2 Parâmetros obtidos e métodos analíticos utilizados para as análises de águas superficiais

Parâmetros (mg/L)	Metodologia	LD
Alcalinidade Total	Titulometria Potenciométrica	1
Cloreto	Espectrofotometria / Hg(SCN) ₂ , Fe(NO ₃) ₂	0,1
Sulfato	Turbidimetria	1
N-NO ₃ ⁻ (Nitrato)	Destilação, Liga de Varda / Titulometria	0,1
P-PO ₄ ⁻³ (Fosfato)	Espectrofotometria / Ácido Ascórbico	0,01
Matéria Orgânica	Titulometria de Oxi-redução	0,1
Sólidos Totais Dissolvidos	Gravimetria	10
Estrôncio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet. – N ₂ O	0,05
Silício total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet. – N ₂ O	1,0
Potássio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,01
Sódio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,01
Cálcio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,02
Magnésio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,01
Chumbo total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Ar- Acet. / corretor D ₂	0,05
Cobre total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,02
Ferro total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,03
Alumínio total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet. – N ₂ O	0,2
Alumínio dissolvido	Filtragem filtro 0,45µm/Espectrofotometria de Absorção Atômica/Chama Acet.-N ₂ O	0,2
Zinco total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,01
Manganês total	Digestão nítrico-perclórica / Espectrofotometria de Absorção Atômica / Chama Acet.	0,01

LD: limite de detecção

Preservação da Amostra e Metodologia Analítica: segundo Standard Methods (APHA, 1998)

3.3.1.2 Determinação das razões isotópicas do Sr (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) nas amostras de água

A obtenção destas razões isotópicas está dividida em quatro fases: filtragem, abertura, separação química e espectrometria de massas. Inicialmente, aproximadamente 150 mL de cada amostra de água foi submetida a um processo de filtragem por membranas de acetato de celulose com malha de 0,45 µm. Após este processo, foi obtida a solução do material em suspensão que havia sido retido nos filtros.

Estas soluções, após coletadas, passaram por um processo de secagem. Para isto, os filtros foram depositados em Savilex de 15 e 30 mL e colocados em chapa elétrica conforme pode ser observado na figura 3.3.



Figura 3.3 Detalhe mostrando a chapa quente com os savilex contendo as soluções (modif. Silva, 2006).

Os filtros foram atacados com água régia (3 ml de HCl + 1 ml de HNO₃, ambos concentrados) e mantidos na chapa quente com temperatura inferior a 60° C até a sua secagem. Após este processo de secagem, os filtros foram novamente atacados com água régia até serem totalmente digeridos. A partir disto iniciou-se o processo de *abertura* de amostras.

Nesta etapa, acrescentou-se 1 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 4 mL de ácido fluorídrico (HF), ambos concentrados, no Savilex preparado na fase de filtragem e homogeneizou-se a mistura. O Savilex (agora aberto) foi colocado em processo de secagem na chapa elétrica com temperatura inferior a 125°C para evitar que a mistura, aí contida, borbulhasse. Concluída a secagem, adicionou-se 1mL de ácido nítrico (HNO₃) e 6 mL de ácido fluorídrico (HF), ambos concentrados, no resíduo, homogeneizou-se e o Savilex (fechado) foi novamente colocado na chapa quente pelo período de três dias. Então, o Savilex foi aberto e processou-se a secagem. Depois deste processo de secagem, adicionou-se 7 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N no resíduo e homogeneizou-se. Novamente, o Savilex foi colocado fechado na chapa quente e aí

permaneceu por mais três dias, quando foi aberto e posto para secar. Por fim, concluída esta última etapa de secagem, adicionou-se 3 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N no resíduo, homogeneizou-se a mistura, obtendo-se a chamada *solução de amostra*. Esta solução foi transferida para um tubo de ensaio plástico, que foi vedado com parafilme e permaneceu por quinze minutos na Centrífuga Excelsa Baby I modelo 206.

A fase de separação química propriamente dita foi dividida em coleta das alíquotas de Rb e Sr.

Esta etapa foi realizada nas colunas de Rb-Sr que contêm a resina catiônica AG-50W-X8 de 200 a 400 mesh (Fig. 3.4). Para tanto, condicionou-se a resina das colunas, adicionando-se 20 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N. Em seguida, acrescentou-se 1 mL da solução de amostra nas colunas (previamente condicionadas), adicionou-se por três vezes seguidas 1 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N e depois mais 12 mL do mesmo ácido. Este procedimento visa a eluição da amostra, sendo que todos os eluidos obtidos até este momento devem ser desprezados. Findo este processo, chamado de *lavagem* da amostra, iniciou-se a coleta da alíquota de Rb em Savilex (7 mL) através de nova adição de 6mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N nas colunas. Depois da coleta da alíquota de Rb no Savilex, foram adicionadas duas gotas de ácido nítrico (HNO₃) 7N. O Savilex (alíquota de Rb + ácido) aberto foi seco na chapa quente.



Figura 3.4 Colunas de Rb-Sr

Nas colunas inicia-se nova fase de separação, quando são colocados 17 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N que serão desprezados. Concluída a *passagem* destes 17 mL, pôde-se começar a coleta da alíquota de Sr pela adição de 14 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N (serão coletados em Savilex de 15 mL). No Savilex (alíquota de Sr + ácido) foram adicionadas duas gotas de ácido nítrico (HNO₃) 7N. O Savilex aberto foi colocado em processo de secagem.

Por fim, colocou-se nas colunas 7 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N. Finalizada a *passagem* dos 7 mL, descompactou-se a resina das colunas ao acrescentar-se 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N e agitá-las, e logo adicionou-se mais 15 mL do mesmo ácido para a sua *lavagem*. Após a *passagem* do ácido na resina, as colunas foram postas em repouso dentro de um tubo de ensaio com ácido clorídrico (HCl) 6N.

Concluída a fase de separação química os Savilex contendo as alíquotas de Rb e Sr, foram totalmente secos e levados para a sala de espectrometria de massa do Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFRGS onde foram determinadas as razões isotópicas em um espectrômetro Micromass VG SECTOR 54 Multi-collector (Fig. 3.5). Os elementos separados foram depositados em filamentos apropriados (simples de Ta) com ácido fosfórico (H₃PO₄) 0,25N e analisados no chamado *modo estático*. Foram medidas 100 razões com feixe de íons da ordem de 1 V e com precisão externa baseada em padrão interno que é medido repetidamente sendo da ordem de 20 ppm (1 desvio padrão - σ).



Figura 3.5 Espectrômetro de massas (modif. Silva, 2006).

Todas as análises foram ajustadas baseando-se nos padrões interno e externo NBS-987 (Carbonato de Estrôncio), com média de $0,71026 \pm 0,000014$. Durante as separações químicas processadas, os brancos de Sr, foram inferiores a 150 pg enquanto que os de Rb foram menores que 750 pg, valores considerados ideais.

3.3.2 Análises Químicas de Solos e Sedimentos de Fundo

As amostras de solos (coletadas entre 0-20 cm de profundidade) e sedimentos de fundo foram secas em estufa ($\sim 40^{\circ}$ - 45° C) e peneiradas em peneiras de malha de 230 mesh. Foi assim separada a fração fina inferior a 0,062 mm (FF<0,062 mm; silte + argila), posteriormente levemente desagregada, onde foram processadas as análises químicas, mineralógicas e isotópicas (Fig. 3.6).

Este processo teve como base Förstner (1989) que recomenda, como método para redução do efeito do tamanho dos grãos, a obtenção da fração silte + argila (FF<0,062mm) através do uso de peneiras. Como vantagens pode-se citar: (1) os elementos traço estão associados principalmente às partículas silte e argila; (2) esta fração é a que mais se assemelha a granulometria do material carregado em suspensão, correspondente a forma mais importante de transporte de sedimentos no ambiente aquático; (3) a peneiração não altera as concentrações dos metais por remobilização.

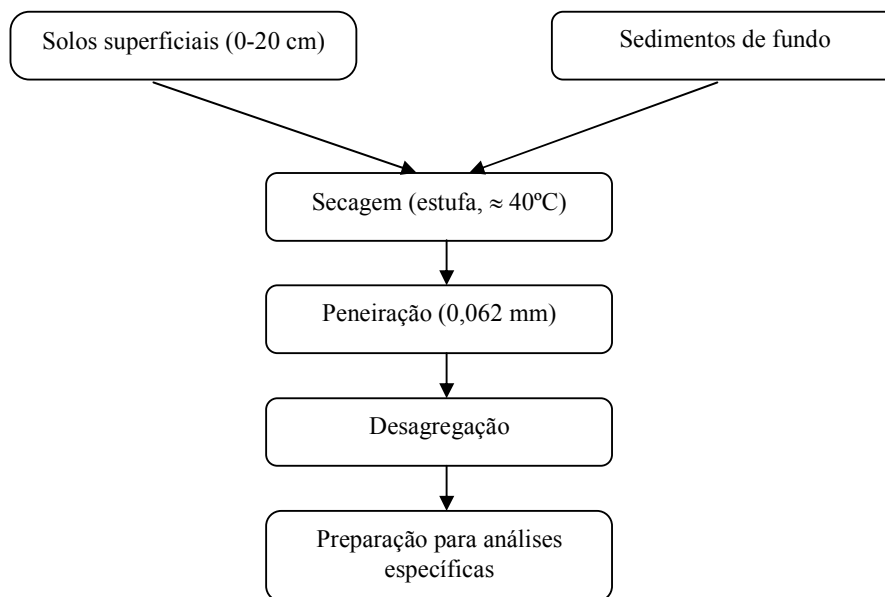


Figura 3.6 Procedimento de preparo das amostras de solos e sedimentos para análises químicas

3.3.2.1 Análises Químicas em geral

Os teores totais dos elementos maiores e traço (Ca, Na, Mg, K, Sr, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Ti) da fração fina (FF<0,062mm) das amostras de solos e sedimentos de fundo foram determinados pela metodologia proposta por *Environmental Protection Agency* nº 3052 (USEPA, 1996), com digestão em forno de microondas. Neste método uma amostra representativa de 0,5 g é digerida com 9 mL de ácido nítrico concentrado geralmente adicionando 3mL de ácido fluorídrico por 15 minutos usando aquecimento por microondas. Após resfriar, o conteúdo do frasco pode ser filtrado, centrifugado ou apenas deixado em repouso para decantação. O conteúdo é então diluído para o volume final a ser analisado.

Para a determinação dos teores ambientalmente disponíveis dos elementos maiores e traço das mesmas amostras citadas acima, foi utilizada metodologia proposta pela *Environmental Protection Agency* nº 3050B (USEPA,1986), caracterizada por uma extração fortemente ácida, que permite a detecção dos metais considerados ambientalmente disponíveis, sem que ocorra, portanto, a digestão completa da amostra. Neste método uma amostra representativa de 1-2 gramas é digerida com adições repetidas de HNO₃ e H₂O₂. A seguir adiciona-se HCl e a amostra sofre novo refluxo. Um passo opcional para aumentar a solubilidade de alguns metais é filtrar a solução digerida e rinsar o papel de filtro e os resíduos, primeiro com HCl quente e então com água reagente quente. O papel de filtro e o resíduo retornam para o frasco de digestão, passa por refluxo com HCl adicional e então é filtrado novamente. O digerido é então diluído até o volume final de 100 mL.

A determinação das concentrações foi realizada no Laboratório de Análises de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS utilizando ICP-OES Perkin Elmer Modelo Optima 2100 DV.

As demais análises realizadas nas amostras de solos superficiais e sedimentos de fundo seguiram os procedimentos metodológicos apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Metodologia das análises da FF<0,062mm dos solos e sedimentos de fundo

Determinações (unidade)	Metodologia Aplicada	Limite de Detecção
pH	Potenciometria	-
Carbono orgânico - %	Combustão Úmida / Walkey Black	0,01%
Fósforo total - %	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES	0,01%
Enxofre total - %	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES	0,01%
Condutividade elétrica - $\mu\text{S}/\text{cm}$	Extração com água (1:5) / condutometria	-
Cloreto – mg/kg	Extração com água (1:5) / colorimetria	-

Obs. 1: resultados expressos na amostra seca a 45°C, com exceção do pH (amostra *in natura*)

3.3.2.2 Determinação das razões isotópicas do Sr (modif. Silva, 2006)

A análise isotópica de Sr visou à determinação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de solos e sedimentos (FF<0,062mm). Estas análises foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP/IG/CPGeo) através de procedimento rotineiro. As amostras foram pesadas utilizando-se uma balança com precisão de cinco casas decimais. Inicialmente, é definido o peso de um recipiente plástico de teflon (Savilex) com capacidade de 15 mL e de um papel especial para pesagem. Terminado este procedimento, é pesado aproximadamente uma grama de amostra no papel especial e esta é transferida para o Savilex, sendo posteriormente o conjunto amostra + Savilex pesado. Neste conjunto, adiciona-se 0,1 mL do traçador (*spike*) misto $^{87}\text{Rb}/^{84}\text{Sr}$ (RS 5), pesa-se e, por fim, coloca-se 0,1 mL do traçador misto $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ (RS 1). Este conjunto (amostra + Savilex + traçador RS 5 + traçador RS 1) é novamente pesado.

Após a fase 1, inicia-se o processo de abertura (2) das amostras (Fig.3.7).

Neste estágio, acrescenta-se 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 4 mL de ácido fluorídrico (HF), ambos concentrados, no Savilex preparado na fase 1 e homogeneiza-se a mistura. O Savilex (aberto) é colocado em processo de secagem na chapa elétrica com temperatura inferior a 125°C para evitar que a mistura, aí contida, borbulhe. Concluída a secagem, adiciona-se 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 6mL de ácido fluorídrico (HF), ambos concentrados, no resíduo, homogeneiza-se e o Savilex (fechado) é novamente colocado na chapa quente pelo período de três dias. Então, o Savilex é aberto e processa-se a secagem.

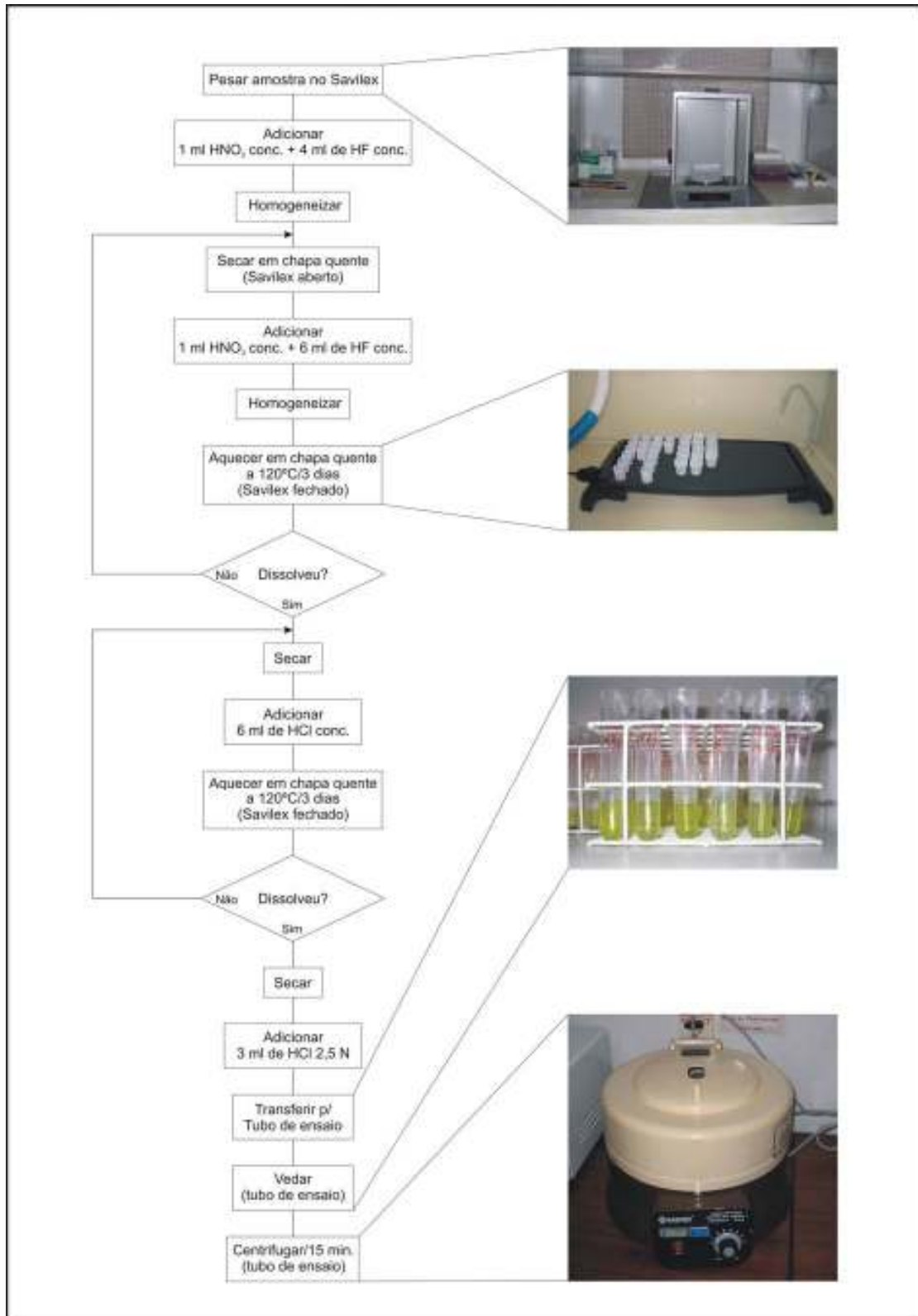


Figura 3.7 Fluxograma do processo de abertura de amostra (modif. Silva, 2006).

Depois deste processo de secagem, adiciona-se 7 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N no resíduo e homogeneiza-se. Novamente, o Savilex é colocado fechado na chapa quente e aí permaneceu por mais três dias, quando é aberto e posto para secar. Por fim, concluída esta última etapa de secagem, adiciona-se 3 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N no resíduo, homogeneiza-se a mistura, obtendo-se a chamada *solução de amostra*. Esta solução é transferida para um tubo de ensaio plástico, que é vedado com parafilme e permanece por quinze minutos na Centrífuga Excelsa Baby I modelo 206.

A primeira parte (i) é realizada nas colunas de Rb-Sr (Fig. 3.8) que contêm uma resina catiônica AG-50W-X8 de 200 a 400 mesh. Para tanto, condiciona-se a resina das colunas, adicionando-se 20 ml de ácido clorídrico (HCl) 2,5N. Em seguida, acrescenta-se 1 mL da solução de amostra nas colunas (preparada na fase 2). E adiciona-se por três vezes seguidas 1 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N e depois mais 12 mL do mesmo ácido. Este procedimento visa a eluição da amostra, sendo que todos os eluidos obtidos devem ser desprezados. Findo este processo, chamado de *lavagem* da amostra, inicia-se a coleta da alíquota de Rb em Savilex (7 mL) através de nova adição de 6ml de ácido clorídrico (HCl) 2,5N nas colunas. Depois da coleta da alíquota de Rb no Savilex, são adicionadas duas gotas de ácido nítrico (HNO₃) 7N. O Savilex (alíquota de Rb + ácido) aberto é seco na chapa quente.

Nas colunas inicia-se nova fase de separação, quando são colocados 17 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N que serão desprezados. Concluída a *passagem* destes 17 mL, pôde-se começar a coleta da alíquota de Sr pela adição de 14 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,5N (serão coletados em Savilex de 15 mL). No Savilex (alíquota de Sr + ácido) são adicionadas duas gotas de ácido nítrico (HNO₃) 7N. O Savilex aberto é colocado em processo de secagem.

Por fim, descompacta-se a resina das colunas ao acrescentar-se 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N e agitá-las, e logo adiciona-se mais 15 mL do mesmo ácido para a sua *lavagem*. Após a *passagem* do ácido na resina, as colunas são postas em repouso dentro de um tubo de ensaio com ácido clorídrico (HCl) 6N.

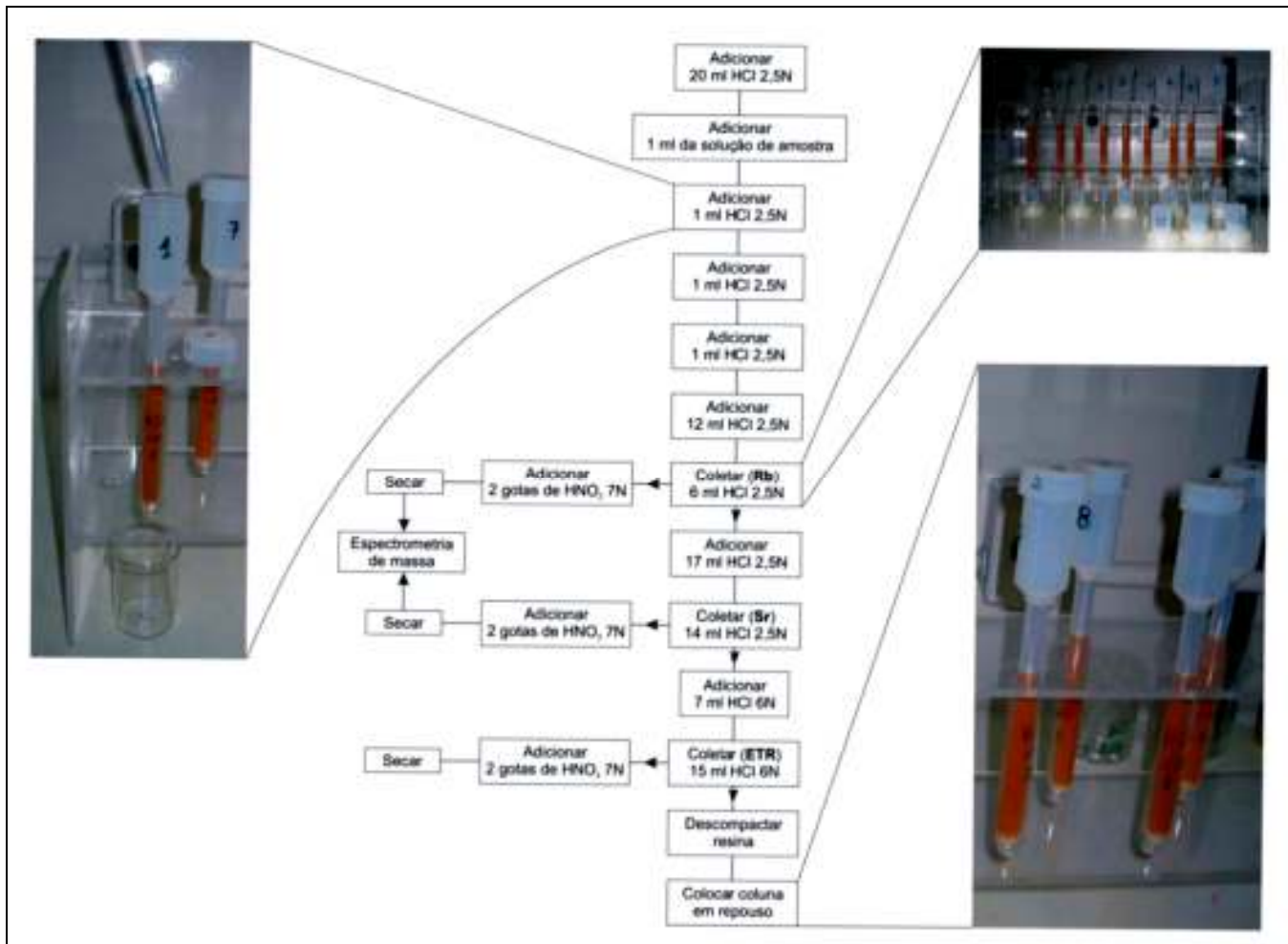


Figura 3.8 Fluxograma da separação química nas colunas de Rb-Sr (modif. Silva, 2006)

3.3.2.3 Determinação das razões isotópicas de Pb

As amostras de solos e sedimentos pulverizadas ($FF < 0,062\text{mm}$) foram completamente dissolvidas em um frasco de PTFE (politetrafluor-etileno). Para tanto foram aquecidas até a secura em uma chapa e então tratadas com duas porções de 4 mL de 7N HNO_3 7N e 1 mL HF a 46%. Depois foram colocadas em uma chapa por um período de 24 até 72 horas e secas. Após este processo, foi acrescentado novamente 5 mL HCl 6N para dissolução, seguido de novo aquecimento em chapa durante 24 horas até secura.

Uma solução de HBr 0,6 N (1 mL) foi adicionada ao resíduo seco e o Pb foi extraído através da separação por microcolunas preenchidas com 200 μL de resina de troca aniônica AG1X8, 200-400 *mesh*. A solução da amostra foi adicionada e a resina foi lavada quatro vezes com 2mL de HBr 0,6N; o Pb foi eluído com HCl 6N (2 vezes, 1 mL) e coletado. A solução então foi seca após adição de 0,05 mL de H_3PO_4 0,25N.

A composição isotópica de Pb foi obtida no Laboratório de Geologia Isotópica – UFRGS com equipamento Neptune MC-ICP-MS (Espectrômetro de Massa com ICP acoplado e multicoletores) no modo estático, coletando-se 60 razões de isótopos de Pb. Os valores obtidos do padrão comum de Pb comum (NBS 981) durante as análises estão de acordo com aqueles do NIST (sempre menores que 0,08% da unidade de massa atômica).

3.4 Análises Mineralógicas

3.4.1 Determinação mineralógica da fração fina do material em suspensão das amostras de águas superficiais, dos solos e dos sedimentos de fundo

Amostras de água num volume de 10 L, coletadas nos pontos P4, P5, P6 e P7, passaram por processos repetitivos de centrifugação com o objetivo de separar e concentrar o material sólido em suspensão para posterior identificação mineralógica. O material concentrado foi seco em estufa com temperatura controlada entre 30 e 40°C para evitar possíveis danos nas estruturas especialmente dos argilominerais. Após a

secagem, o material foi quarteadado e parte foi preparada para ser analisado pela técnica da difratometria de raios X (DRX), no Laboratório de Difratometria de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS. Outra parte deste material foi encaminhada para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

A fração fina ($FF < 0,062\text{mm}$) teve sua identificação mineralógica realizada através de difratometria de raios-X.

3.4.1.1 Difratometria de raios-X

Os grupos de argilominerais presentes no material em suspensão das águas superficiais, solos e sedimentos de fundo foram identificados, com base na sua estrutura cristalina, através de técnicas de difratometria de raios-X (DRX). Utilizou-se um difratômetro Siemens D5000 Diffraktometer pertencente ao Laboratório de Difratometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com radiação $K\alpha\text{Cu}$ nas condições de 40 kV e 30 mA de corrente de filamento e no intervalo de 2 a 28° (2θ).

A preparação das amostras para DRX se baseou nos procedimentos descritos por Alves (1987), onde inicialmente pulverizam-se as amostras com pistilo em um gral de ágata. Aproximadamente 5 gramas do pó resultante foram dispersos em 50 mL de água destilada e submetidos ao ultra-som, na presença de uma solução de pirofosfato de sódio utilizada como defloculante. Na solução resultante, com o auxílio da centrífuga, separou-se a fração menor que $2\ \mu\text{m}$ ($FF < 2\ \mu\text{m}$). Esta fração é depositada em duas lâminas nas quais os argilominerais são orientados segundo a técnica do esfregaço (Gibbs, 1965). As lâminas assim preparadas são secas em condições naturais.

Analisou-se inicialmente a lâmina seca ao natural (denominada normal). A outra lâmina foi colocada num dessecador contendo etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$). O dessecador foi colocado em estufa aquecida a 60°C por 8 horas, obtendo-se então a amostra glicolada. Após a análise no difratômetro desta segunda lâmina, procedeu-se o seu calcinamento por 2 horas em um forno a 500°C com o objetivo de obter a lâmina

calcificada. A partir da análise conjunta dos difratogramas obtidos com material normal, glicolado e calcinado, foram identificados os argilominerais presentes nas amostras.

3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras do material em suspensão nas águas foram analisadas pela técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando a caracterização de evidências morfológicas especialmente nos argilominerais que permitam a identificação de possíveis eventos de recristalização ou neoformação.

As amostras foram preparadas segundo o procedimento descrito por Mizusaki (1986) e analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Inicialmente, toda a possível matéria orgânica presente na amostra é extraída através da queima com H₂O₂ (peróxido de hidrogênio). Esse procedimento torna-se indispensável, pois a matéria orgânica vaporiza facilmente por ação do feixe de elétrons, dificultando a análise e contaminando o MEV. Pequenas porções das amostras isentas de matéria orgânica são fixadas em porta amostras especiais (com dimensões de aproximadamente 5 x 6 mm) com o auxílio de fita dupla-face e metalizadas.

Na metalização, a amostra é recoberta com uma película metálica constituída da liga de ouro, com espessura média de 100 Å, o que a torna superficialmente condutora.

O MEV utilizado foi um Jeol JSM-5800 acoplado a um detector de energia dispersiva (EDS) Noran que permite a microanálise química das fases minerais e uma identificação mineralógica mais segura.

As amostras foram analisadas em aumentos variáveis e documentadas fotograficamente.

Capítulo 4 – A Geoquímica das águas do Rio Mampituba como um Geoindicador

O intemperismo é um processo complexo que compreende desagregação física e decomposição química/biológica de rochas e minerais transformando estruturas minerais complexas em outras mais simples. A hidrólise de silicatos geralmente é um processo associado ao intemperismo biológico*. Chama-se atenção ao fato que o intemperismo não é apenas um processo destrutivo, mas que tem a capacidade de concentrar espécies químicas e formar depósitos minerais, por exemplo, caulim, bauxita, Fe, Mn, P, Nb, Au (Formoso, 2006).

Os produtos residuais do intemperismo químico, mecânico e biológico das rochas são carreados pelos rios para os oceanos como material em suspensão e como carga de fundo (Garrels & Mackenzie, 1971; Berner & Berner, 1987; Drever, 1988). Os processos de intemperismo, transporte e deposição são controlados por fatores ambientais. A bacia hidrográfica é o principal ponto de partida para a realização de estudos sobre a composição das águas dos rios (Grosbois *et al.*, 2000). O transporte fluvial geralmente ocorre na forma de material sólido (Berner & Berner, 1987), que também é um importante vetor de transporte no movimento de metais traço dentro do ciclo hidrológico através de processos de adsorção e precipitação associados. O fluxo de material em suspensão que chega até os oceanos foi estimado em torno de $13-18 \cdot 10^9$ t/ano (Miliman & Meade, 1983), enquanto o de sedimentos de fundo representa apenas 10% deste valor (Meade *et al.*, 1990). Deste modo, a carga dos rios representa um excelente arquivo de informações sobre a história deste material, desde sua origem na rocha-fonte até seu transporte no rio (Tosiani *et al.*, 2004).

Vários estudos realizados nas principais bacias fluviais mundiais analisaram conjuntamente o comportamento dos elementos maiores, traço e das razões isotópicas do Sr visando detalhar os processos de intemperismo e fluxos de materiais para o oceano (Sarin *et al.*, 1989; Négrel *et al.*, 1993; Pande *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1995). Isto porque os isótopos de Sr não são fracionados pelos processos naturais e assim as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se devem à mistura de elementos de Sr derivado de fontes variadas e isotopicamente distintas. A aplicação do sistema isotópico do Sr, isto é

* *Intemperismo Biológico*: ácidos produzidos ao redor das raízes dos vegetais e por decomposição bacteriana de plantas interagem com os minerais das rochas acelerando a alteração química daqueles minerais (Formoso, 2006)

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, tem se mostrado uma valiosa ferramenta na caracterização dos tipos de águas e na distinção de suas diferentes fontes (Goldstein & Jacobsen, 1987, 1988; Anderson *et al.*, 1992; Anderson *et al.*, 1994).

As águas superficiais da bacia de drenagem do Rio Mampituba oferecem uma boa oportunidade para os estudos geoquímicos selecionados porque: (a) este rio drena áreas com dois tipos principais de rochas – as rochas vulcânicas e as sedimentares da Bacia do Paraná, de idade Paleozóica e Mesozóica, que localmente alcançam até 1.000 metros de altitude; (b) boa parte da bacia de drenagem é composta por áreas agrícolas, onde atividades antropogênicas podem contribuir em graus variados para a carga dissolvida das águas do rio; (c) oportunidade de avaliar a interação entre as águas fluviais e marinhas visto que o rio desemboca diretamente no Oceano Atlântico.

A amostragem das águas do rio auxilia na identificação de diferentes assinaturas geoquímicas que possam existir na bacia de drenagem. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros físico-químicos e as concentrações dos elementos maiores e traço, onde constam também as razões isotópicas de Sr para as águas coletadas no período de 2004-2005.

A Tabela 4.2 apresenta dados de alguns parâmetros monitorados pela FEPAM* no período entre 1993 – 2006 nas águas do Rio Mampituba (FEPAM, 2007). A FEPAM realiza o monitoramento dos recursos hídricos da zona costeira com o objetivo de conhecer a qualidade das águas e acompanhar suas variações espaciais e temporais. As coletas de água são de superfície, com frequência semestral, sendo uma amostragem na época de cheia e outra no período de estiagem. Os pontos amostrados no rio pela FEPAM são denominados GER 01, GER 02 e GER 03 correspondem aos pontos P4, P5 e P6 do presente estudo.

* FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS (órgão vinculado à Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul)

Tabela 4.1 Parâmetros físico-químicos e razões isotópicas Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ das amostras de água do Rio Mampituba e (coletas realizadas em 2004/2005)

	Período	pH	CE	STD	Na	K	Mg	Ca	Si	Cl	PO ₄	SO ₄	Alc	NO ₃	Fe	Al	Al*	Zn	Cu	Sr	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	
			mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	m/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
P1	<i>Seco</i>	7,6	0,07	36	3,5	1,00	1,6	5,4	4,7	3,6	Nd	nd	18	0,4	0,05	nd	nd	nd	nd	0,23	0,712880	
	<i>Úmido</i>	6,8	0,03	42	5,0	0,79	1,3	1,9	6,9	3,8	Nd	nd	14	0,4	0,04	nd	nd	0,17	nd	0,04	0,712888	
P2	<i>Seco</i>	7,2	0,05	21	2,7	0,65	0,96	3,4	3,7	3,3	Nd	nd	11	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	0,15	0,713190	
	<i>Úmido</i>	7,0	0,03	28	4,2	0,55	1,0	1,7	5,8	3,1	Nd	nd	11	0,3	nd	nd	nd	0,47	nd	0,03	0,713197	
P3	<i>Seco</i>	7,5	0,06	37	3,4	1,0	1,8	6,6	6	2,9	Nd	nd	21	0,4	0,12	nd	nd	nd	nd	0,17	0,713040	
	<i>Úmido</i>	6,3	0,04	36	7,2	0,83	1,5	2,8	5,9	4,3	Nd	nd	17	nd	0,49	nd	nd	0,81	nd	0,04	0,713043	
P4	<i>Seco</i>	6,5	0,07	95	5,3	1,6	3,8	8,6	5,8	3,2	0,02	3	31	nd	1,3	0,3	nd	0,01	nd	0,28	0,712841	
	<i>Úmido</i>	7,2	0,53	324	100	9,3	11	12	2,7	144	0,02	32	38	0,4	0,56	0,5	nd	0,04	nd	0,31	0,710637	
P5	<i>Seco</i>	6,0	0,06	80	5,6	1,2	2,4	5,2	4,8	7,1	0,01	3	13	0,1	1,2	0,3	nd	0,01	nd	0,16	0,712214	
	<i>Úmido</i>	7,2	5,75	3660	1132	64	110	52	3,7	1875	0,01	256	30	0,3	0,71	nd	nd	0,05	nd	2,7	0,710253	
P6	<i>Seco</i>	7,0	0,10	100	10	1,2	3	5,4	4,1	17	0,02	4	17	nd	1,4	0,5	nd	0,01	nd	0,16	0,711581	
	<i>Úmido</i>	7,7	14,70	10341	2908	226	322	120	3,8	5238	0,02	790	51	nd	0,26	0,2	nd	0,03	0,02	6,1	0,709202	
P7	<i>Seco</i>	6,9	3,01	1805	454	25	62	25	4,8	814	0,02	162	20	nd	1,3	0,8	nd	0,03	nd	0,9	0,709409	
	<i>Úmido</i>	8,4	47,80	40272	9530	519	1178	456	1,5	19506	0,02	3026	112	ND	0,41	0,5	nd	0,01	0,08	20	0,709180	

CE: condutividade elétrica; STD sólidos totais dissolvidos; Alc: alcalinidade; nd: não detectado.

* teores de Al dissolvido

Tabela 4.2 Dados do monitoramento realizado pela FEPAM no período de 1993 – 2006 para alguns parâmetros de qualidade das águas do Rio Mampituba (FEPAM,2007)

		Dez 1993	ABR 1994	SET 1994	AGO 1995	ABR 1997	MAR 1998	JUL 1998	MAR 1999	AGO 1999	FEV 2000	JUL 2000	MAR 2001	SET 2001	MAR 2002	JUL 2002	FEV 2003	AGO 2003	FEV 2004	JUL 2004	FEV 2005	JUL 2005	MAR 2006	JUL 2006
Cl	GER 01	-	-	-	5,3	6,5	5,6	8,9	3,8	6,3	3,9	7,3	3,9	3,7	2,5	2,8	3,3	3,8	3,2	4,9	3,2	5,8	4,8	5,8
	GER 02	-	-	-	779,5	5900	5,6	19,7	13,9	2100	6,2	9,5	4,5	34,3	520	5,6	3,8	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	-	-	-	1750	9600	5,6	2700	2800	23000	56	10	9	6500	6700	21,8	297	3450	1170	3265	-	8931	221	3704
ST	GER 01	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	66	130	92	83	63	76
	GER 02	-	-	-	-	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2317	6076	-	18110	531	-
CE	GER 01	80	-	60	85	130	57	90	82,5	74,6	100	76,2	48,3	96,7	88,2	81,4	71,3	75	71,9	110,5	158	85,6	131,2	108
	GER 02	60	360	1500	315	200	45	110	89,7	5000	54	64,3	38,6	227	2190	61,8	49,2	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	185	8000	9000	5000	180	107	6000	8100	28000	258	3900	60,5	1858	2500	590	987	12000	4100	10000	5100	25900	83,4	183
pH	GER 01	-	6,5	7	7,5	7,2	6,7	6,9	6,6	6,9	6,6	6,3	6,4	6,5	6,8	6,5	6	7,6	-	6,6	7,3	-	6,5	7
	GER 02	6,04	8,4	6,5	7,7	6,7	5,7	6,4	6,2	6,8	6,5	6,1	6,2	6,7	6,7	6,6	6	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	6,4	8	6,6	7,5	6,2	5,3	6,7	6,4	7,8	6,8	6,2	6,6	6,9	7,6	6,1	6	7,7	-	6,8	7,2	7,3	6	6,5
Alc	GER 01	-	-	26,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GER 02	-	-	15,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	-	-	33,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pt	GER 01	0,032	-	0,033	0,026	0,020	0,031	0,014	0,018	0,018	0,06	0,034	0,047	0,048	0,14	0,032	0,034	0,057	0,045	0,057	0,049	0,03	0,044	0,017
	GER 02	0,072	-	0,089	0,023	0,027	0,05	0,011	0,028	0,01	0,081	0,031	0,066	0,070	0,18	0,042	0,058	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	0,047	-	0,043	0,068	0,058	0,05	0,027	0,034	0,041	0,090	0,047	0,060	0,05	0,022	0,052	0,071	0,033	0,045	0,047	0,093	0,03	0,05	0,04
PO₄	GER 01	-	-	0,01	0,010	0,013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GER 02	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GER 03	-	-	0,027	0,020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

GER 01 = P4 ; GER 02 = P6; GER 03 = P7 Cl: cloretos; ST = sólidos totais; CE: condutividade elétrica; Alc: alcalinidade total; Pt: fósforo total; PO₄: fosfato

4.1 Parâmetros Físico-Químicos

4.1.1 – Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

A expressão “*sólidos totais dissolvidos*” se refere à quantidade total de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas - incluindo minerais, sais, metais, cátions ou ânions – dispersas dentro de um volume de água. Por definição, são os sólidos que passam através de um filtro com malha de dois micrômetros; sua concentração é igual à soma dos íons positivos (cátions) e negativos (ânions) presentes na águas (APHA, 1998).

O monitoramento dos sólidos totais dissolvidos permite uma avaliação sobre tendências de aumento de erosão em bacias hidrográficas (Hermes & Silva, 2004). Os sólidos em suspensão, apesar de terem como fonte antropogênica de contribuição os efluentes domésticos, são oriundos principalmente do intemperismo e lixiviação dos solos. Sua concentração na água aumenta de forma expressiva em condições de escoamento superficial como resposta a precipitações intensas e ao aumento da capacidade de transporte do material sedimentar pelas correntes mais fortes e turbulentas (APHA, 1998).

Para fins de comparação são apresentadas na tabela 4.3 algumas concentrações de sólidos totais dissolvidos para alguns tipos de águas.

Tabela 4.3 Sólidos Totais Dissolvidos (STD) para alguns tipos de amostras de água

<i>Tipo de Água</i>	<i>STD (mg/L)</i>	
Água do mar	35000	
Recomendado para água potável	< 1000	
Água de irrigação	< 500	Sem restrições de uso
	500 – 2000	Restrição moderada ao uso
	> 2000	Restrição severa ao uso

Fonte: Radojevic & Bashkin, 1999

A concentração de STD nas águas do Rio Mampituba varia espacial e sazonalmente na bacia, alcançando teores dentro dos intervalos de 21 a 1805 mg/L (período seco) e 28 a 40272 mg/L (período úmido) (Tab. 4.1). Através da figura 4.1, observa-se que há uma tendência de aumento das concentrações de STD da região das cabeceiras em direção a foz, ou seja, de P1 a P7.

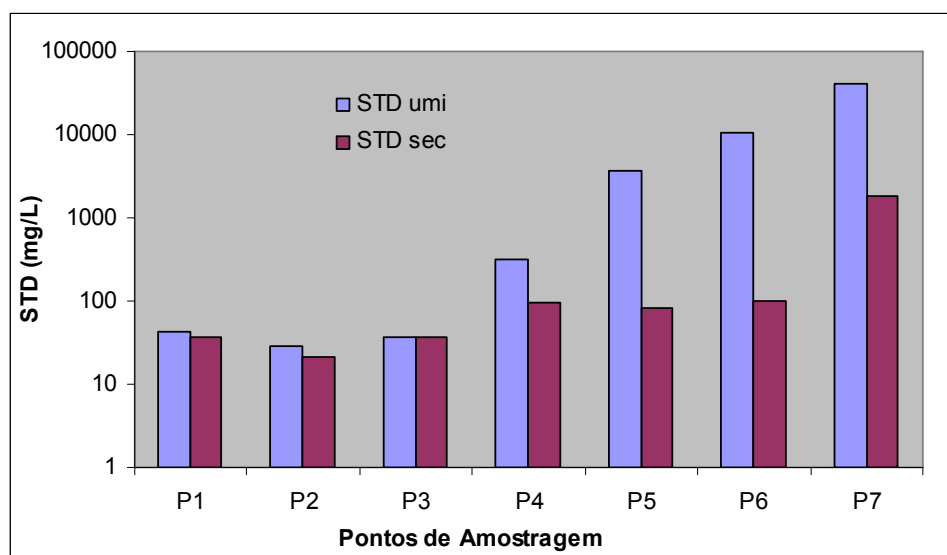


Figura 4.1 Evolução espacial e temporal das concentrações de STD (*sólidos totais dissolvidos*) nas águas do Rio Mampituba (2004/2005)

A Figura 4.2 apresenta dados do monitoramento realizado pela FEPAM (Tab. 4.2) no período entre 1993 e 2006, em dois pontos de amostragem coincidentes com os pontos P4 (Rio Verde) e P7 (foz do Mampituba) do presente estudo. Segundo estes dados, em Rio Verde (P4), as concentrações de sólidos totais variaram de 63 a 130 mg/L com uma média de 85 mg/L, não apresentando restrição para uso (Tab. 4.3). Na região próxima a foz (P7), todas as leituras realizadas para sólidos totais pela FEPAM indicaram restrições ao uso devido ao alto teor de sólidos totais presentes nas águas.

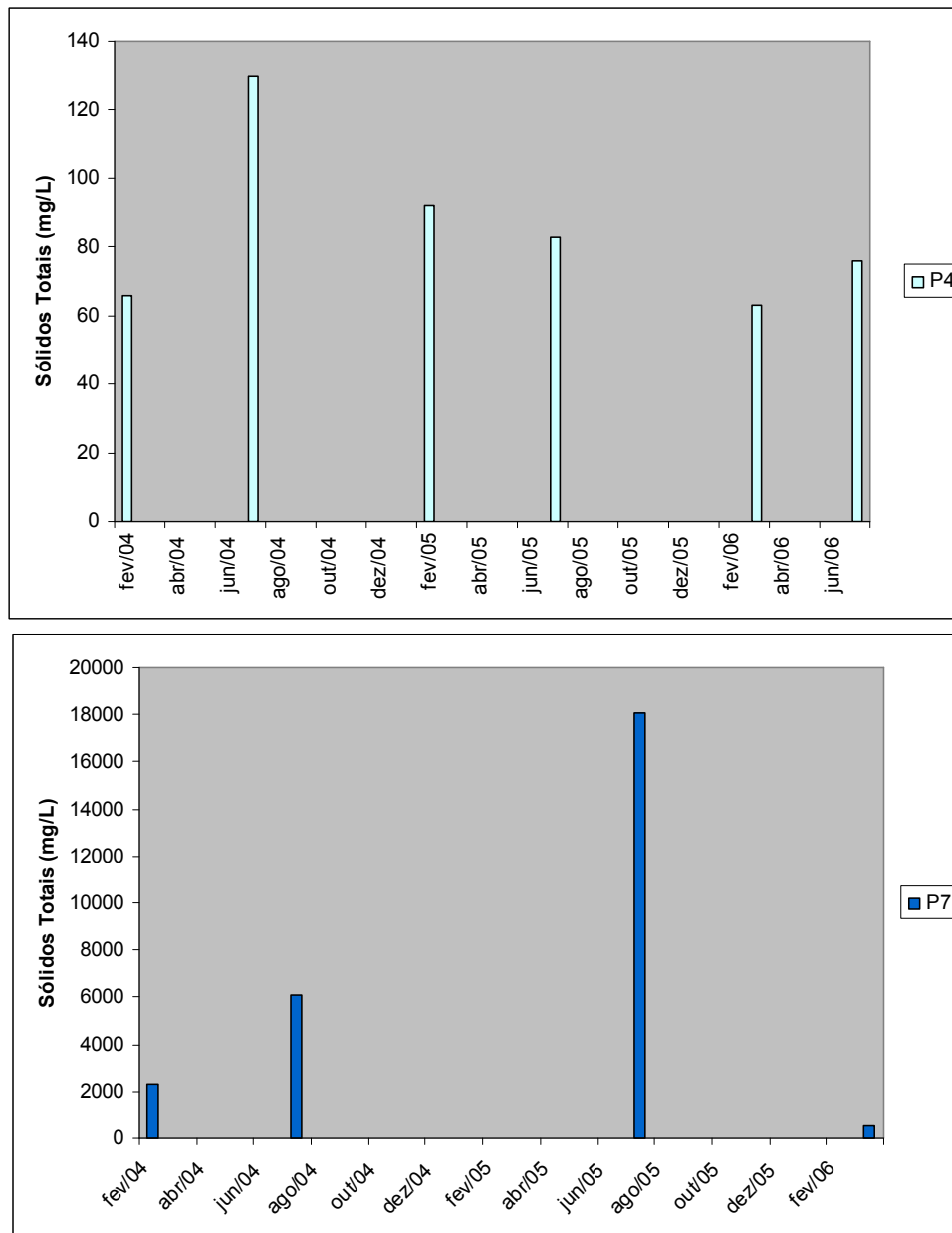


Figura 4.2 Dados do monitoramento de sólidos em suspensão realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006. P4: Rio Verde; P7: região da foz.

4.1.2 – Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica (CE) é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está diretamente relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, pois quanto maior for a quantidade destes, maior será a condutividade elétrica da água. Em águas continentais, os íons diretamente responsáveis pelos valores de condutividade são, entre outros, o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , CO_2^- , SO_4^{2-} e Cl^- . O parâmetro condutividade elétrica não determina, especificamente, quais os íons presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais que ocorram na bacia de drenagem ocasionados por lançamentos de resíduos industriais, mineração, esgotos, dentre outros (Deberdt, 2007).

Com relação à CE, níveis superiores a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ deste parâmetro nas águas indicam ambientes impactados (CETESB, 2006). Não é o caso das amostras de água do Rio Mampituba, que apresentam níveis de condutividade baixos entre $0,03 - 47,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig. 4.3). Além disso, encontram-se dentro do intervalo apresentado pela maior parte das águas doces que é de 10 a $1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ (CETESB, 2006). Porém, tal qual o comportamento apresentado pelos teores de STD, os valores de CE também apresentaram-se mais elevados na região entre P4 - P7 durante o período úmido.

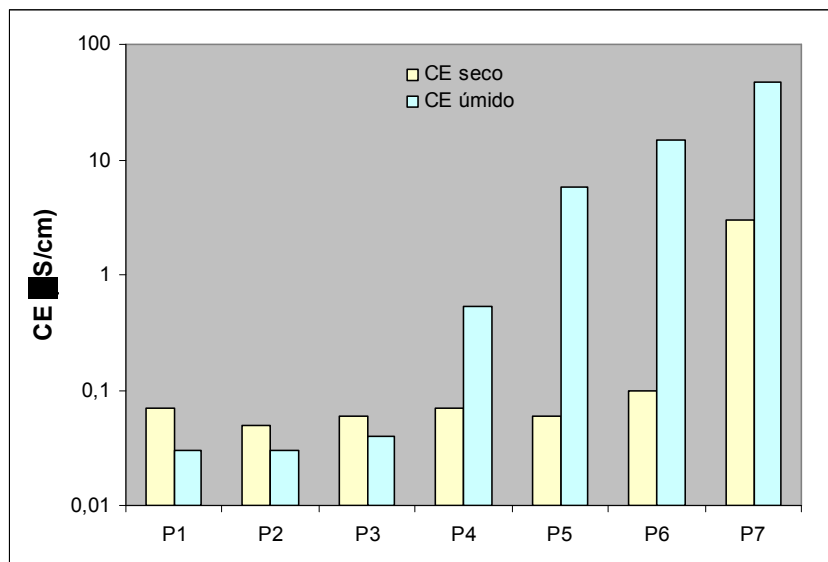


Figura 4.3 Distribuição espacial e sazonal dos dados de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) nas águas do Rio Mampituba (2004-2005)

Analisando o histórico das medições de condutividade elétrica nas águas do Rio Mampituba realizadas pela FEPAM para o período entre 1993 e 2006 (Fig. 4.4; Tab.4.2), observou-se que na região de Rio Verde (P4) não há ocorrência de grandes variações deste parâmetro, mas sim de valores reduzidos de CE. A região da BR 101 (P6), apesar de apresentar grandes variações sazonais de CE e ter valores mais altos que P3, também não apresentou características de ambiente impactado. Observa-se apenas que a condutividade elétrica recebe incrementos durante os períodos úmidos. Já a região da foz (P7) apresentou grandes variações sazonais para este parâmetro, principalmente durante os períodos úmidos, com ocorrências de valores acima de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ou seja, acima do limite indicado por CETESB (2006) para locais impactados bem como a região da foz (P7).

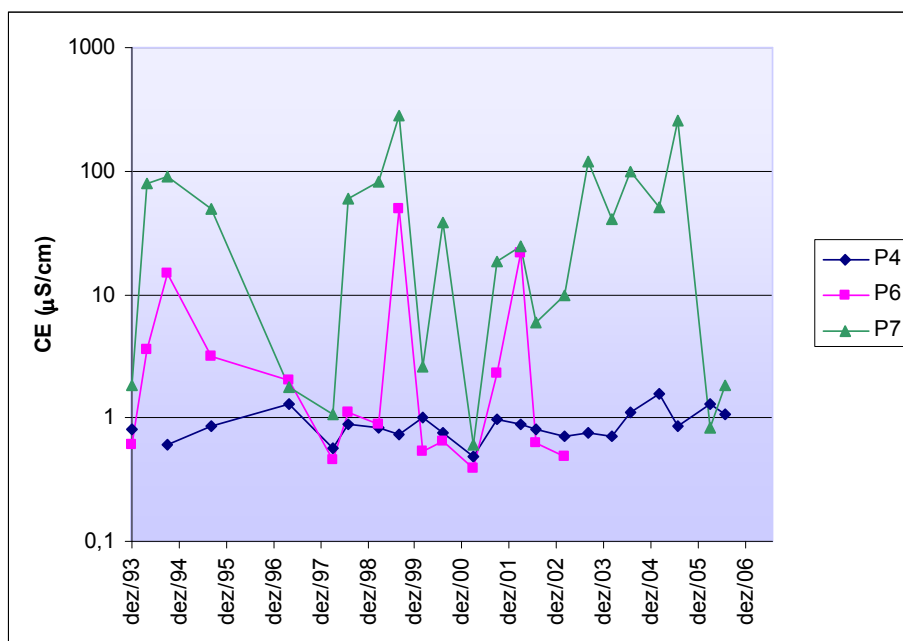


Figura 4.4 Dados do monitoramento de condutividade elétrica (CE) realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006

4.1.3 – pH

O pH mede a concentração do íon hidrogênio sendo uma variável muito importante para quase todas as reações relacionadas à qualidade da água, pois pode afetar a vida de ecossistemas aquáticos (Boyd, 2000). Por exemplo, a concentração do íon Al^{+3} aumenta em águas sob baixos valores de pH, e assim, podem ocorrer efeitos tóxicos deste elemento. Para que os ecossistemas aquáticos permaneçam protegidos de poluentes ácidos ou básicos é necessário que o pH permaneça na faixa entre 6,5 e 9,0, conforme pode ser observado na tabela 4.4.

Além disso, este parâmetro também influencia os diversos usos da água, pois aquelas com pH excessivamente alto ou muito baixo, por exemplo, podem se tornar corrosivas. Destaca-se que as águas para consumo humano devem ter pH em torno de 6,5 a 9,0 (Boyd, 2000).

Tabela 4.4 Efeitos do pH sobre peixes e outros organismos aquáticos

pH	Efeitos
4	Ponto de morte ácido
4 – 5	Sem reprodução
4 – 6,5	Crescimento lento de muitas espécies
6,5 – 9	Intervalo <i>optimum</i>
9 – 11	Lento crescimento e efeitos adversos de reprodução
11	Ponto de morte alcalino

Fonte: Boyd, 2000

No Rio Mampituba, as amostras de água apresentaram um caráter levemente ácido no período seco (pH de 6 a 7,6), principalmente nas regiões de P4 (Rio Verde) e P5 (Rio do Sertão) (Fig. 4.5). Já no período úmido, apenas o ponto P3 apresenta valores mais ácidos (pH 6,3), enquanto a partir de P4 em direção a P7 o pH apresentou-se mais alcalino. De modo geral, pode-se dizer que para este parâmetro, as águas do referente estudo estão dentro do intervalo sugerido para consumo humano e proteção de ecossistemas aquáticos. Apenas o ponto P3 (período úmido) e o ponto P5 (período seco) apresentaram valores de pH dentro da faixa caracterizada por crescimento lento de muitas espécies (cf. Tab. 4.4).

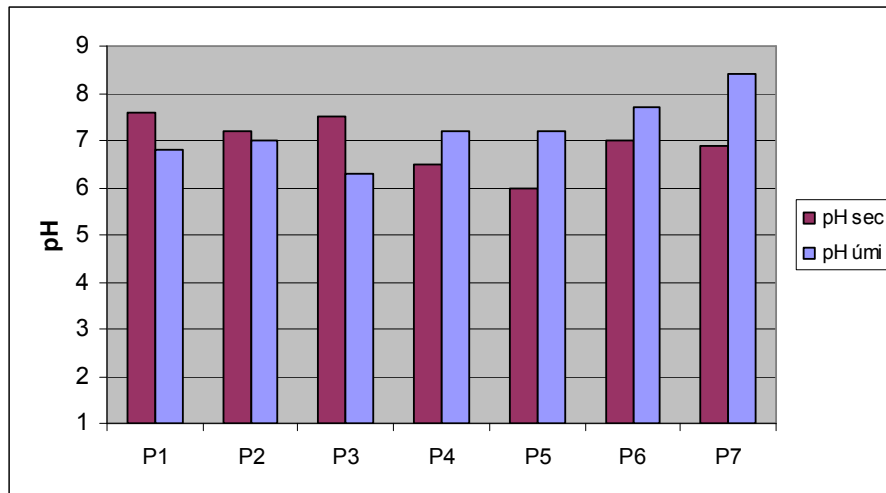


Figura 4.5 Distribuição espacial e sazonal do pH no Rio Mampituba para o período seco (pH sec) e úmido (pH úmi) (2004-2005)

Segundo o histórico de pH monitorado pela FEPAM para as águas do Rio Mampituba (Fig. 4.6; Tab. 4.2), observa-se que, sem dúvida, este rio possui característica mais ácida que básica, visto a grande ocorrência de valores de pH inferiores a 7. As ocorrências abaixo da faixa do intervalo *optimum* (abaixo de 6,5) para espécies aquáticas também são elevadas, gerando um ambiente que promove crescimento lento da maioria das espécies, principalmente nas regiões dos pontos P6 (BR 101) e P7 (foz).

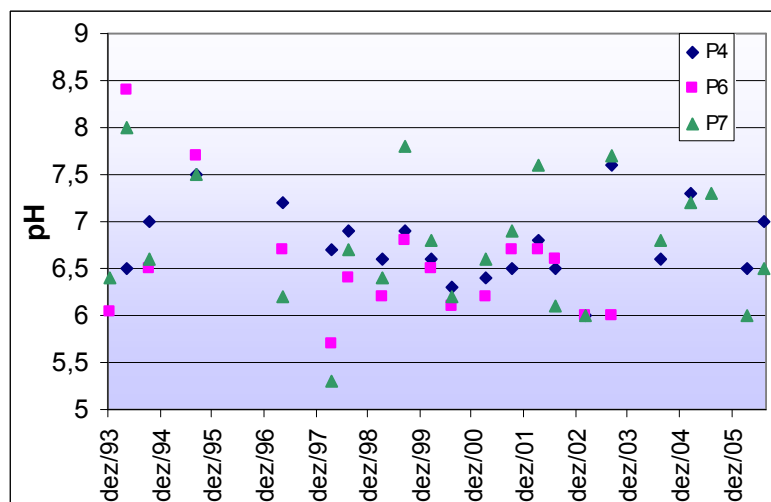


Figura 4.6 Dados do monitoramento de pH realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006.

4.2 Principais componentes das águas

Os teores dos principais componentes químicos das águas fluviais revela a natureza do intemperismo das áreas adjacentes e uma série de outros processos naturais e antropogênicos de uma bacia de drenagem de acordo com a proposição de Chen *et al.* (2002). A composição dos rios de determinado continente pode variar dependendo do ambiente geológico de embasamento (Tab. 4.5). Além disso, as composições individuais de cada rio podem apresentar variações sazonais. Chester (2003) observou que as águas fluviais geralmente são dominadas por cálcio e carbonato, enquanto a água do mar é enriquecida principalmente em sódio e cloro.

Tabela 4.5 Componentes principais de águas fluviais (mg/L) comparados com os resultados médios obtidos para o Rio Mampituba (modif. Fegley & Lodders, 1998)

Espécies	África	América Norte	América Sul	Ásia	Austrália	Europa	Global	MPB	
								<i>sec</i>	<i>umi</i>
Na ⁺	11,0	9,0	4,0	9,3	2,9	4,4	6,3	5,08	208,07
Mg ²⁺	3,8	5,0	1,5	5,6	2,7	5,6	4,1	2,26	20,8
K ⁺	2,0	1,4	2,0	2,0	1,4	1,7	2,3	1,11	12,58
Ca ²⁺	12,5	21,0	7,2	18,4	3,9	31,1	15,0	5,77	11,73
HCO ₃ ⁻	43,0	68,0	31,0	79,0	31,6	95,0	58,4	20,33	34
NO ₃ ⁻	0,8	1,0	0,7	0,7	0,05	3,7	1,0	0,3	0,35
SO ₄ ²⁻	13,5	20,0	4,8	8,4	2,6	24,0	11,2	3,33	144
Cl ⁻	12,1	8,0	4,9	8,7	10,0	6,9	7,8	6,18	338,37
SiO ₂	23,2	9,0	11,9	11,7	3,9	7,5	13,1	4,85	4,17
Fe	1,3	0,16	1,4	0,01	0,3	0,8	0,37	0,77	0,41

MPB: Mampituba; *sec*: período seco; *umi*: período úmido

No sentido de observar quais componentes químicos dominam as águas do Rio Mampituba com relação a outros rios foi feita uma comparação com a composição média das águas da América do Sul (continente de origem) e Global (Fig. 4.7). As águas do Mampituba no período seco apresentam praticamente as mesmas características das águas da América do Sul e da composição Global, apesar de levemente mais diluídas. Porém, no período úmido, há uma forte mudança de comportamento das águas do Rio Mampituba, que apresentam um enriquecimento principalmente em Na⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻ em relação às demais.

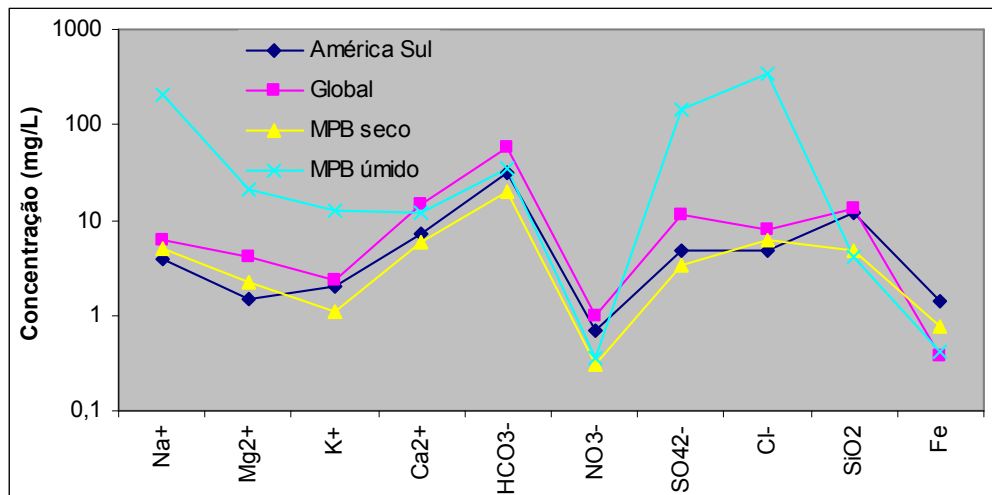


Figura 4.7 Comparação da composição média das águas do Rio Mampituba (2004-2005) com águas da América do Sul e da água Global.

4.2.1 Sódio (Na^+)

Através da figura 4.8 observa-se que os teores normais de sódio no rio Mampituba giram em torno de 2,7 – 10 mg/L estando dentro do intervalo de ocorrência dos teores médios de Na encontrados nos principais rios mundiais (Tab. 4.5). Porém, no período úmido, as águas do Rio Mampituba tornam-se enriquecidas em Na, a partir do curso médio (P4) em direção a foz (P7), com teores de 100 a 9530 mg/L.

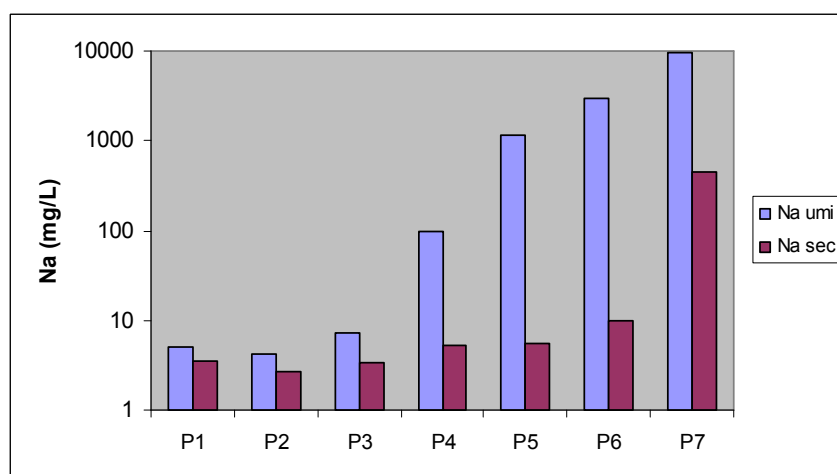


Figura 4.8 Evolução espacial e sazonal de sódio (Na) no rio Mampituba nos períodos seco (Na sec) e úmido (Na umi) (2004-2005)

4.2.2 Potássio (K^+)

No Rio Mampituba, as concentrações médias de K variaram de 0,55 a 1,6 mg/L (Fig. 4.9), valores baixos se comparados à média global dos rios da tabela 4.5. Não há uma grande variação espacial na distribuição dos teores de K na bacia de drenagem durante o período seco. Os teores mais altos foram encontrados no período úmido, a partir da região do ponto P4 em direção a foz (P7), com ocorrências de teores entre 9,3 a 519 mg/L.

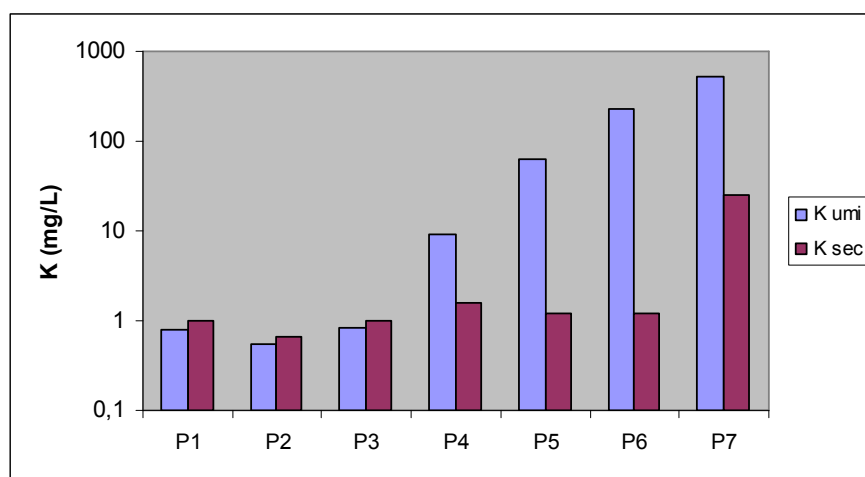


Figura 4.9 Evolução espacial e sazonal de potássio (K) no rio Mampituba nos períodos seco (K sec) e úmido (K umi) (2004-2005)

4.2.3 Cálcio (Ca^{+2})

Os teores de cálcio (Ca) no Rio Mampituba são baixos (1,7 – 8,6 mg/L) se comparados à média global dos principais rios mundiais (15 mg/L; Tab. 4.5). No período úmido, os teores são bastante elevados, principalmente a partir de P4 em direção a foz, com ocorrência de concentrações de Ca variando entre 12 a 456 mg/L, ou seja, de 10 a 20 vezes maiores que no período seco (Fig. 4.10).

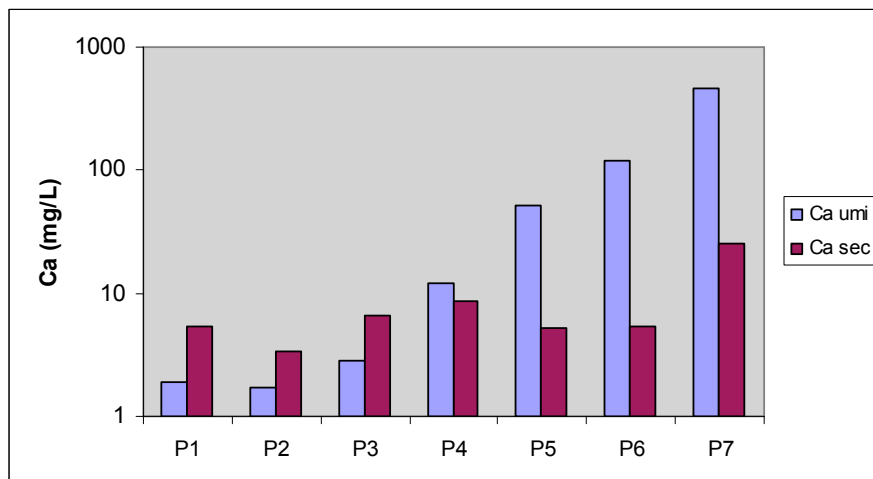


Figura 4.10 Evolução espacial e sazonal de cálcio (Ca) no rio Mampituba nos períodos seco (Ca sec) e úmido (Ca umi) (2004-2005).

4.2.4 Magnésio (Mg^{+2})

Os teores de magnésio no Rio Mampituba (1,3 – 3,8 mg/L) encontram-se dentro do intervalo médio apresentado pelos rios mundiais (1,5 – 5,6 mg/L; Tab. 4.5). Do mesmo modo que os outros cátions, os teores de Mg aumentam a partir de P4 em direção a foz durante o período úmido (Fig. 4.11). No período seco, os teores de Mg são baixos de um modo geral nas águas do rio, com exceção da região da foz. Em P2 (Molha Coco) não foram detectados teores de Mg nas amostras de água.

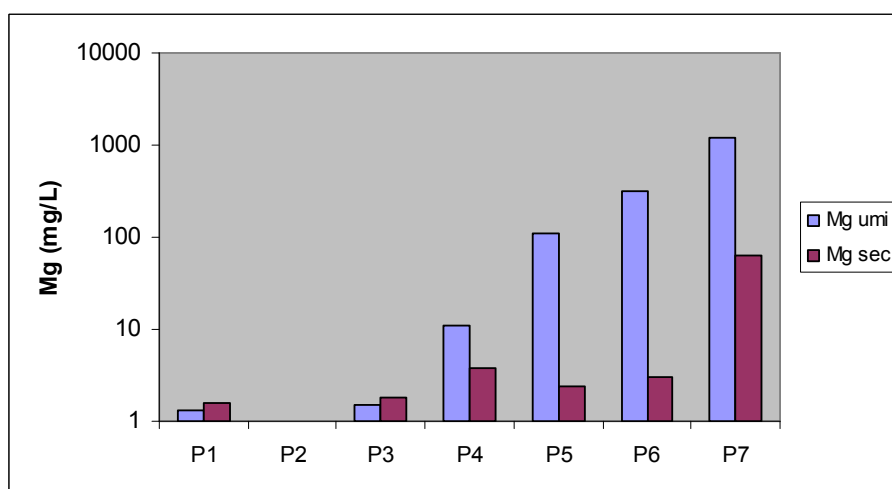


Figura 4.11 Evolução espacial e sazonal de magnésio (Mg) no rio Mampituba nos períodos seco (Mg sec) e úmido (Mg umi) (2004-2005)

4.2.5 Alcalinidade total (ALC)

A alcalinidade total é a capacidade das águas naturais atuarem como tampão (neutralizar ácidos) e é igual às cargas de todos os íons fracos em solução (Stumm & Morgan, 1981).

A *alcalinidade* das águas não é considerada prejudicial ao consumo humano, mas está associada geralmente com altos valores de pH, dureza[▲] e sólidos dissolvidos em excesso. O tipo de água mais adequado para o suporte da vida aquática é a que possui alcalinidade total entre 100 a 120 mg/L e pH entre 7 e 8 (Boyd, 2000). Além disso, a alcalinidade de águas naturais pode variar, sendo dividida em categorias conforme Tab. 4.6:

Tabela 4.6 Níveis de alcalinidade para águas naturais (modif. Boyd, 2000)

< 10 mg/L :	Muito baixa
10 – 50 mg/L :	Baixa
50 – 150 mg/L :	Moderada
150 – 300 mg/L :	Alta
> 300 mg/L :	Muito alta

No caso do Rio Mampituba, os níveis de alcalinidade total (Fig. 4.12) variam de 11 a 112 mg/L, com média de 29 mg/L, sendo categorizado como águas de baixa alcalinidade. No entanto, verifica-se que na região da foz no Oceano Atlântico durante o período úmido, a alcalinidade é moderada conforme tabela 4.6.

▲ A dureza da água é dada pela quantidade de sais alcalino-terrosos que contém, principalmente, cálcio e magnésio. Pode ser dividida em: dureza permanente, provocada por sulfatos, fosfatos e outros sais de cálcio e magnésio; dureza temporária, provocada pelos bicarbonatos de cálcio e magnésio. A soma dos dois tipos de dureza dá a dureza total. (Mellado & Galvín, 1999)

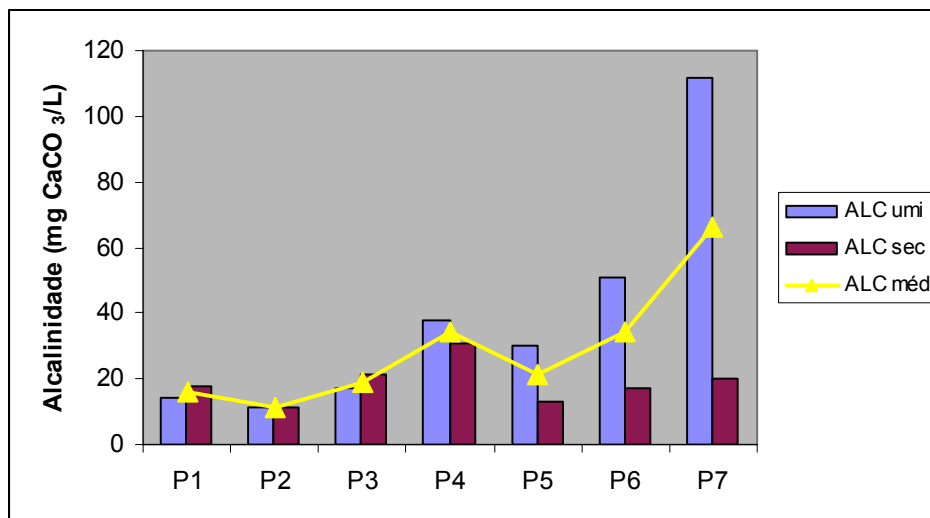


Figura 4.12 Distribuição espacial e sazonal dos níveis de alcalinidade total (em mgCaCO₃/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (ALC umi) e seco (ALC sec) (2004-2005)

A figura 4.13 apresenta dados da coleta realizada pela FEPAM no ano de 1994 (Tab. 4.2), quando as águas do Rio Mampituba apresentaram condições de baixa alcalinidade, inclusive na região da foz.

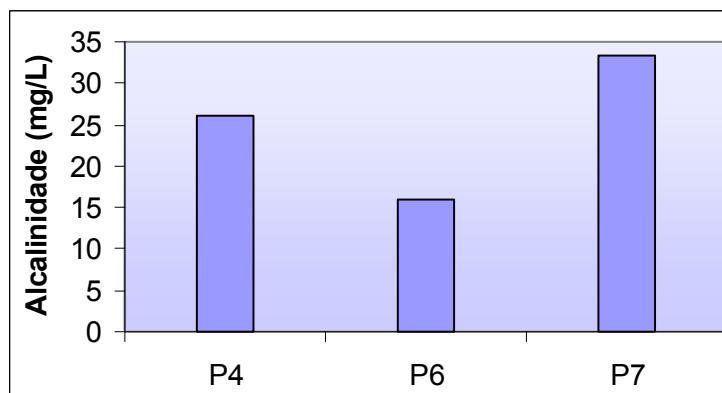


Figura 4.13 Dados da medição da alcalinidade realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, em setembro de 1994.

4.2.6 Sulfato (SO_4^{-2})

A figura 4.14 mostra que a variação sazonal de SO_4^{-2} nas águas do Rio Mampituba é bem maior que sua variação espacial. Assim, no período seco, as águas exibem teores baixos de 3 a 4 mg/L, chegando a 162 mg/L na região da foz. Entretanto, no período úmido, os teores de SO_4^{-2} nas regiões de Rio do Sertão (P5 = 256 mg/L), BR101 (P6=790 mg/L) e foz (P7 = 3026 mg/L) excederam o limite permitido pela Resolução CONAMA 357/2005* de 250 mg/L para águas naturais.

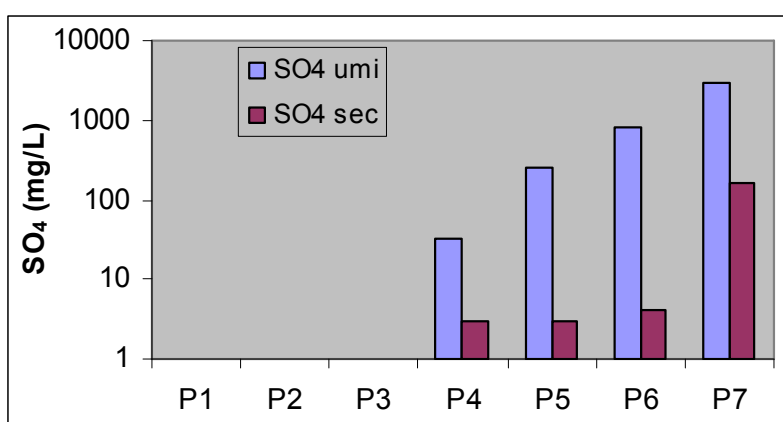


Figura 4.14 Evolução espacial e sazonal dos teores de sulfato (SO_4 , em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (SO_4 umi) e seco (SO_4 sec) (2004-2005)

Meybeck (1993) estimou que a concentração média de sulfato nos principais rios não poluídos é de 4,7 mg/L. Para rios poluídos, este valor fica em torno de 11,5 mg/L (na média global). Os rios do continente da América do Sul apresentam teores médios de sulfato em torno de 3,5 – 3,8 mg/L (Berner & Berner, 1996).

A partir destas informações, concluímos que as águas do Rio Mampituba apresentam sérios problemas com relação a teores de sulfato a partir da região do curso médio e inferior, visto ter apresentado ocorrência de teores em torno de 250 a 3.000 mg/L.

* *Resolução CONAMA 357/2005*: norma que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

4.2.7 Fosfato (PO_4^{2-})

O fósforo está presente nas águas fluviais nas formas dissolvida e particulada. O fósforo dissolvido ocorre principalmente na forma de ortofosfato (HPO_4^{2-}) junto com fosfato orgânico dissolvido e, em sistemas poluídos, como polifosfatos (Chester, 2003). Meybeck (1982) mostra que a concentração média global das águas fluviais de fósforo total dissolvido é de 28 $\mu\text{g/L}$.

Durante o período de coleta entre 2004/2005 de águas do Rio Mampituba, também foram realizadas medições de fosfato. Níveis detectáveis deste parâmetro na região do curso superior (P1, P2 e P3) não foram identificados. Porém, a partir de P4, observaram-se teores variando entre 0,01 e 0,02 mg/L (Fig. 4.15). Estes valores encontram-se abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 que é 0,025 mg/L, e, portanto, não apresentam riscos para as águas nos pontos amostrados na bacia.

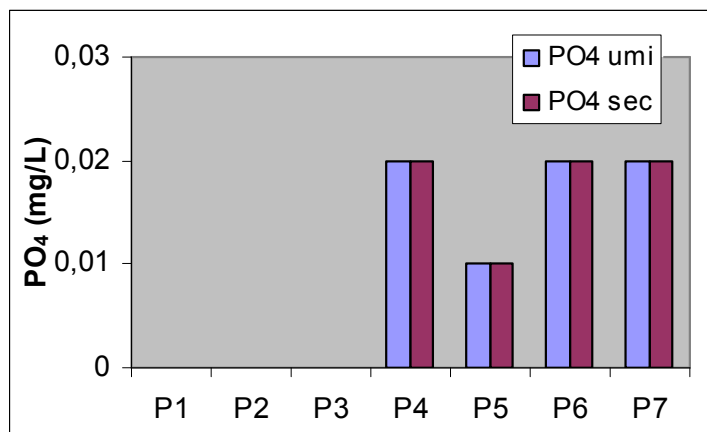


Figura 4.15 Evolução espacial e sazonal de fosfato (PO_4^{2-}) no Rio Mampituba, para os períodos seco (PO_4 sec) e úmido (PO_4 umi) (2004-2005)

No monitoramento realizado pela FEPAM avaliando a concentração de fosfato (Fig. 4.16; Tab. 4.2) nas águas do Rio Mampituba, os teores também apresentaram-se baixos, com exceção do ano de 1994, quando há um pequeno incremento deste parâmetro na região da foz.

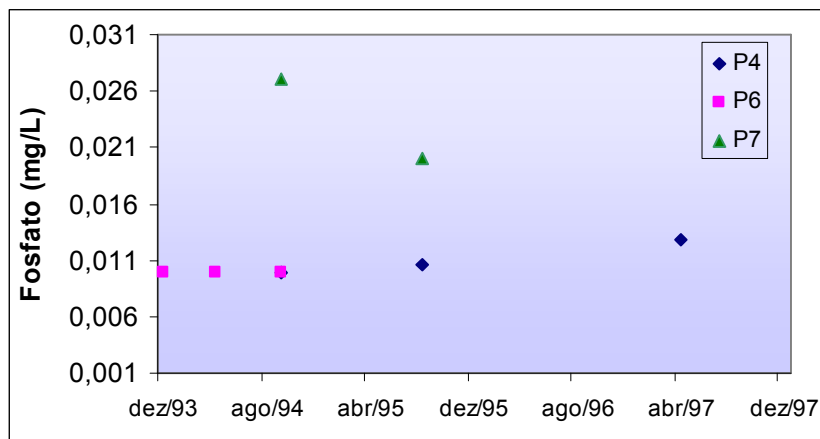


Figura 4.16 Dados do monitoramento de fosfato realizado pela FEPAM nas águas do Mampituba, no período de 1993-1997.

Apesar de não ter sido avaliado no presente estudo, é importante mencionar os dados de fósforo total obtidos no monitoramento realizado pela FEPAM para as águas do Rio Mampituba (Fig. 4.17), onde boa parte dos resultados ocorreu acima do limite permitido pela Resolução CONAMA 357/2005, para todos os pontos de amostragem, e acima da concentração média global de fósforo para águas naturais.

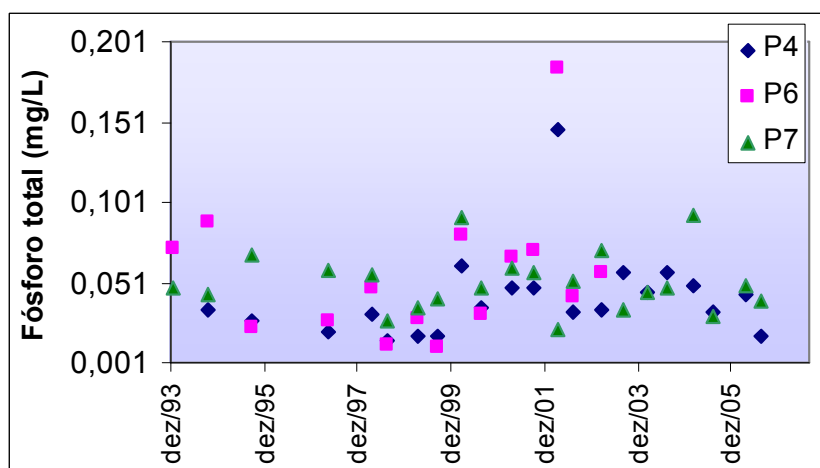


Figura 4.17 Dados do monitoramento de fósforo total realizado pela FEPAM nas águas do Mampituba, no período de 1993-2006.

4.2.8 Cloreto (Cl^-)

Os teores de cloretos nas águas do Rio Mampituba (Fig. 4.18) apresentaram-se bastante elevados, principalmente no período úmido, com níveis acima de 140 mg/L a partir de P4 e acima de 19.000 mg/L na região da foz (P7). Na região do curso superior (P1 a P3) os teores de Cl^- foram baixos (2,9 – 7,1 mg/L) para ambos períodos e dentro do intervalo de ocorrência dos principais rios mundiais (4,9 – 12,1 mg/L; Tab. 4.5).

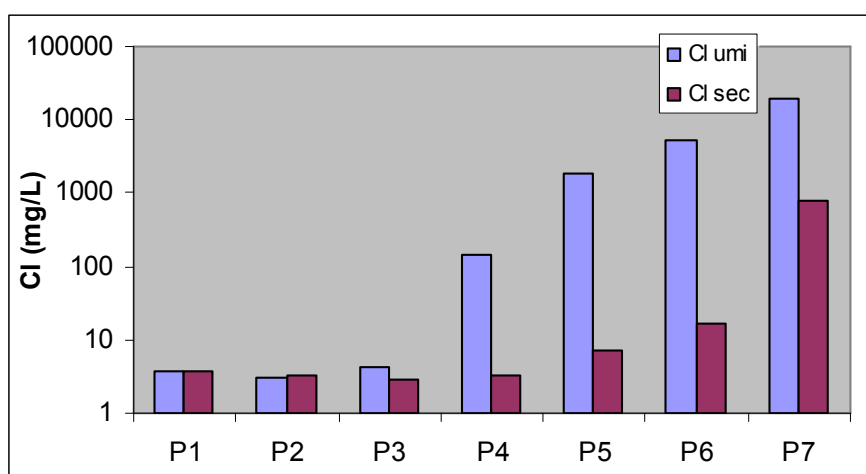


Figura 4.18 Evolução espacial e sazonal dos teores de cloro (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Cl umi) e seco (Cl sec) (2004-2005)

Segundo o monitoramento realizado pela FEPAM (Fig. 4.19; Tab. 4.2), os teores de cloretos na região de Rio Verde (P4) ficaram sempre abaixo de 10 mg/L, independente do período avaliado. Porém, na região do curso inferior da bacia (P6 e P7), houve forte variação sazonal, onde os valores mais altos de Cl^- ocorreram nos períodos úmidos.

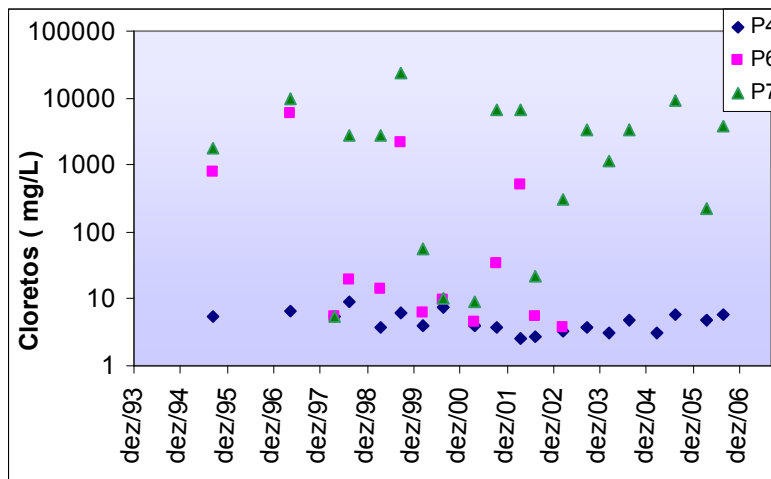


Figura 4.19 Dados do monitoramento de cloretos realizado nas águas do Mampituba pela FEPAM, no período de 1994 a 2006.

4.2.9 Sílica (Si)

A concentração de sílica dissolvida nas águas do Rio Mampituba é baixa e varia entre 3,7 a 6 mg/L (período seco) e 1,5 a 6,9 mg/L (período úmido) (Fig. 4.20). Esses teores são mais baixos que a concentração média Global e dos rios da América do Sul (Tab. 4.5).

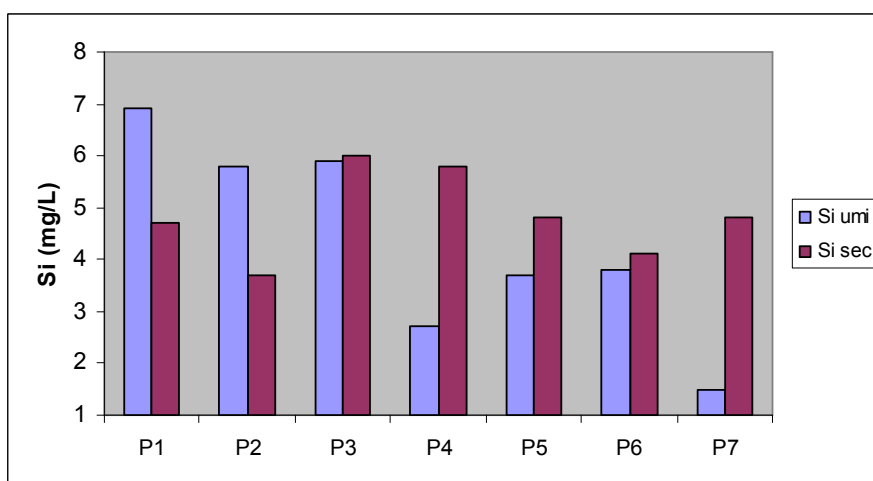


Figura 4.20 Evolução espacial e sazonal dos teores de sílica (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Si umi) e seco (Si sec) (2004-2005)

A partir da Fig. 4.20 observa-se que, durante o período úmido, os teores são mais altos na região das cabeceiras (P1, P2 e P3) enquanto a partir do curso médio estes teores estão mais reduzidos. Porém, no período seco, os teores apresentaram-se mais elevados no curso médio da bacia (a partir de P3), mostrando uma inversão no padrão de comportamento dos teores de sílica das águas.

4.2.10 Ferro (Fe)

Os teores de Fe das águas do Rio Mampituba apresentaram-se elevados em relação ao limite permitido pela Resolução Conama 357/2005 para as classes 1 e 2 (0,3 mg/L), em alguns dos pontos amostrados, apesar de todos permaneceram abaixo do limite permitido para classe 3 (5 mg/L). As concentrações de Fe variam de 0,04 a 0,71 mg/L no período úmido e de 0,05 a 1,4 mg/L no período seco (Fig. 4.21). Sem dúvida, a região entre P4 e P7 no período seco é a que apresenta os teores mais altos de Fe na água. Comparando com os níveis globais, os teores médios de Fe nos rios mundiais giram em torno de 0,37, enquanto que só os rios da América do Sul possuem teores médios de aproximadamente 1,4 mg/L (cf. Tab. 4.5).

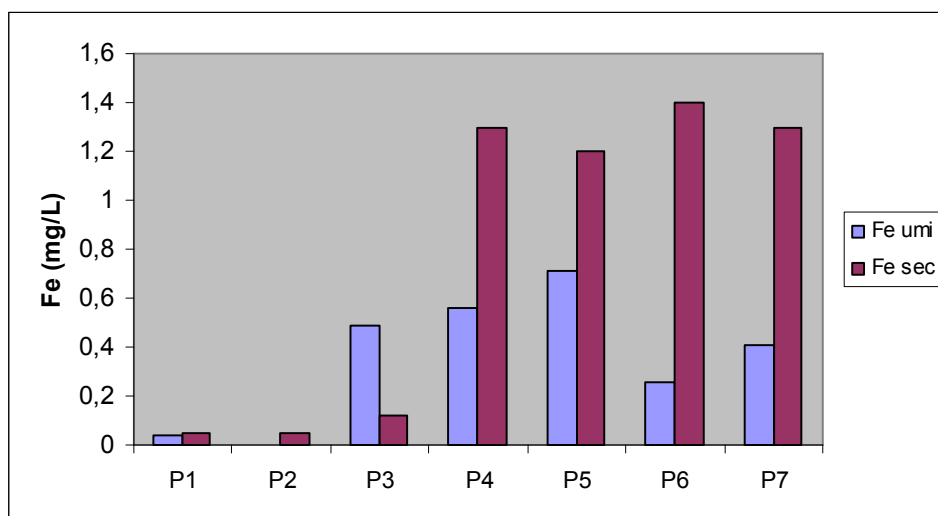


Figura 4.21 Evolução temporal e espacial dos teores de ferro (em mg/L) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Fe umi) e seco (Fe sec) (2004-2005)

4.2.11 Alumínio

Os teores de alumínio só foram detectados a partir da região do curso médio em direção a foz da bacia (Fig. 4.22), e apresentam-se acima do limite permitido pela Resolução Conama 357/2005 de 0,1 mg/L (independente da Classe). Durante o período seco, os teores variam entre 0,3 a 0,8 mg/L, aumentando em direção a foz. Já no período úmido variam entre 0,2 a 0,5 mg/L e não apresentam um padrão de distribuição preferencial. Apesar dos altos teores totais observados para Al nas águas do Rio Mampituba, não foram detectadas concentrações de Al dissolvido em nenhuma das amostras, indicando que este elemento ocorre totalmente na forma particulada.

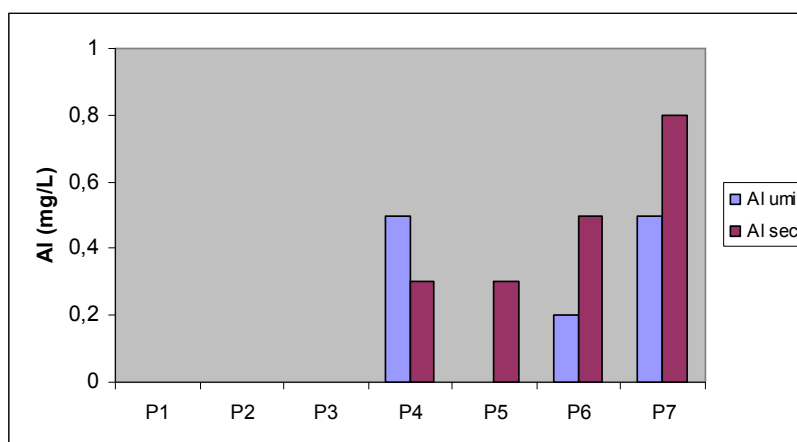


Figura 4.22 Evolução temporal e espacial dos teores de alumínio no Rio Mampituba (2004-2005)

4.2.12 Zinco (Zn)

Os teores de zinco nas águas do Rio Mampituba encontram-se dentro dos limites permitidos pela Resolução Conama 357/2005 para as Classes 1 e 2 (0,18 mg/L), com exceção do curso superior durante o período úmido (representado pela elipse vermelha, Fig. 4.23). Nos pontos P2 e P3, localizados próximos a região de Praia Grande, durante o período úmido, foi observado que o teor de Zn (0,47 e 0,8 mg/L, respectivamente) encontra-se acima do limite permitido para Classe 2.

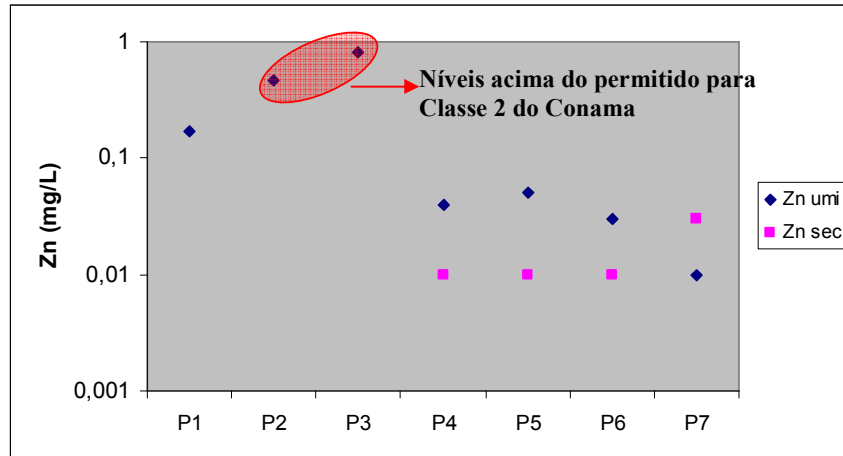


Figura 4.23 Evolução temporal e espacial dos teores de zinco no Rio Mampituba, para os períodos úmido (Zn umi) e seco (Zn sec) (2004-2005)

4.2.13 Matéria Orgânica (MO)

No Rio Mampituba, os teores de MO variaram de 0,2 – 7 mg/L no período seco e de 0,4 – 43 mg/L no período úmido (Fig. 4.24). Se for desconsiderada região da foz (P7) com teor bastante elevado de MO durante o período úmido, observa-se que o incremento de MO acontece a partir dos pontos P4 e P5, uma vez que a região do curso superior (P1, P2 e P3) apresentou teores baixíssimos em suas águas. Também não foram observadas grandes variações sazonais em cada ponto de amostragem, a não ser em P7.

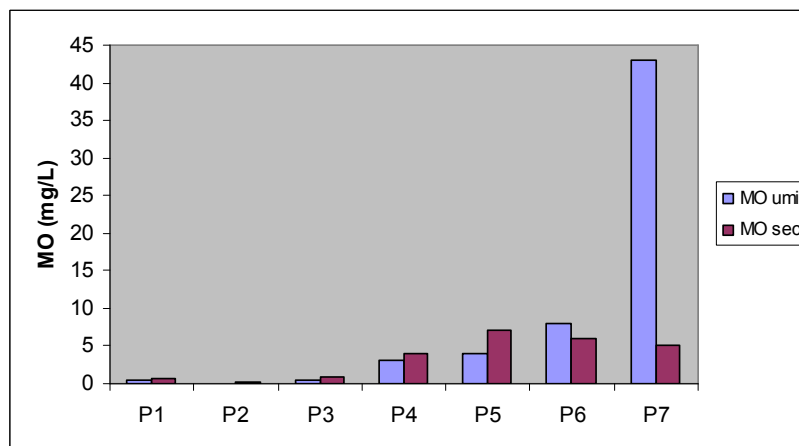


Figura 4.24 Evolução temporal e espacial dos teores de matéria orgânica no Rio Mampituba, para os períodos úmido (MO umi) e seco (MO sec) (2004-2005)

4.2.14 Nitrato ($N-NO_3$)

Os teores de nitratos observados para as águas do Rio Mampituba nos períodos seco e úmido variaram entre 0,1 – 0,4 mg/L, sendo que em alguns pontos e em determinados períodos não ocorreram níveis detectáveis (Fig. 4.25). Estes teores encontram-se bem abaixo do limite de nitrato (10 mg/L) permitido para águas superficiais pela Resolução Conama 357/2005.

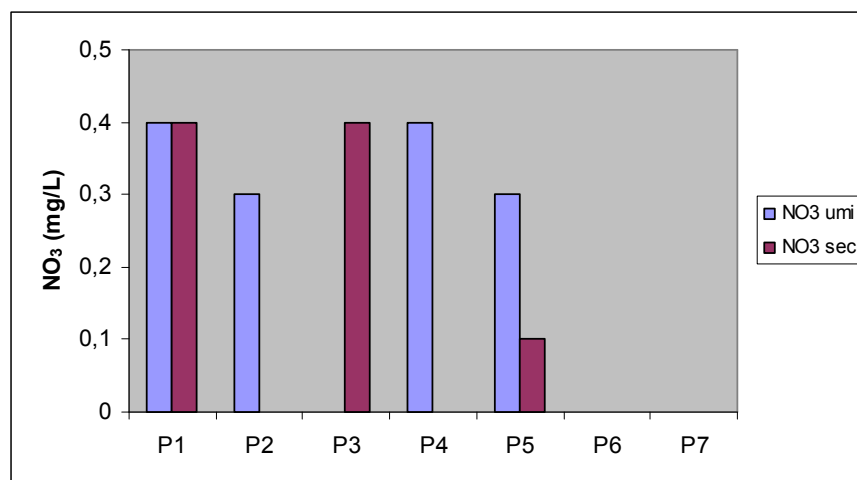


Figura 4.25 Evolução temporal e espacial dos teores de nitratos (NO_3) no Rio Mampituba, para os períodos úmido (NO_3 umi) e seco (NO_3 sec) (2004-2005)

4.3 Estrôncio e Razão Isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$

No Rio Mampituba, as concentrações de Sr nas águas variam de 0,15 a 0,9 mg/L no período seco e de 0,03 a 20 mg/L no período úmido (Fig. 4.26). Se comparados à concentração média da água global fluvial (0,07 mg/L), os teores de Sr do Rio Mampituba são bastante elevados. Observa-se uma variação em Sr de 2 a 280 vezes superior a média global de Sr para águas fluviais, principalmente no período úmido, chegando a ultrapassar o teor de Sr esperado para as águas oceânicas na região da foz. Segundo Pickering & Owen (1997), a água do mar atual tem uma concentração média de Sr em torno de 8 mg/L.

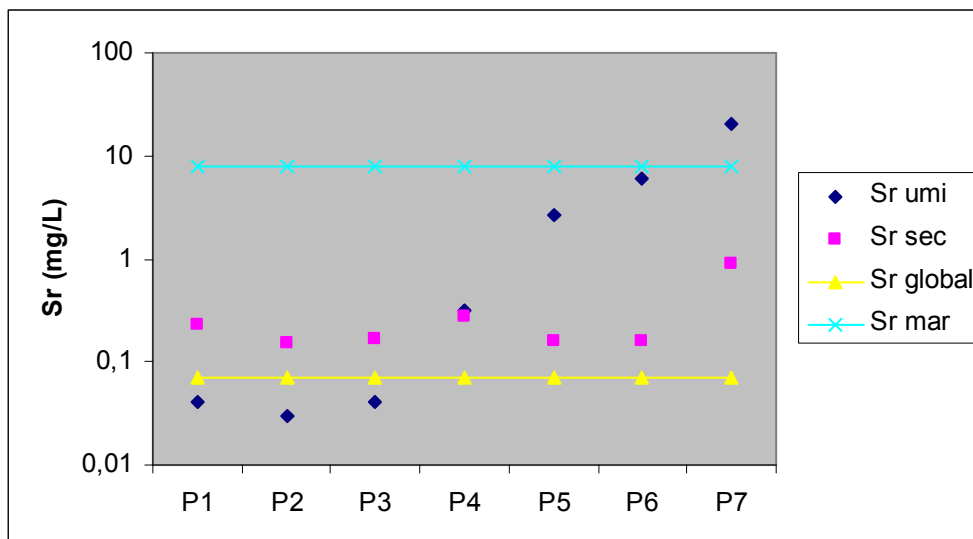


Figura 4.26 Evolução espacial e temporal das concentrações de Sr nas águas do Rio Mampituba, para os períodos úmido (Sr umi) e seco (Sr sec) (2004-2005)

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variam de 0,70918 a 0,71319 e, de modo geral, aumentam com a redução do teor de Sr (Fig. 4.27). Durante o período úmido, observa-se a ocorrência de três campos distintos: um com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixas iguais a da água do mar (0,709; Faure, 1991) e alto teor relativo de Sr; um campo intermediário, com razões de 0,710 e concentração média relativa de Sr; e por fim, um terceiro campo com baixas concentrações de Sr e razões isotópicas de 0,713.

Durante o período seco, observa-se apenas dois campos distintos: um de baixa razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e médio teor relativo de Sr, e um campo com razões mais altas (0,711-0,713) e alto teor de Sr.

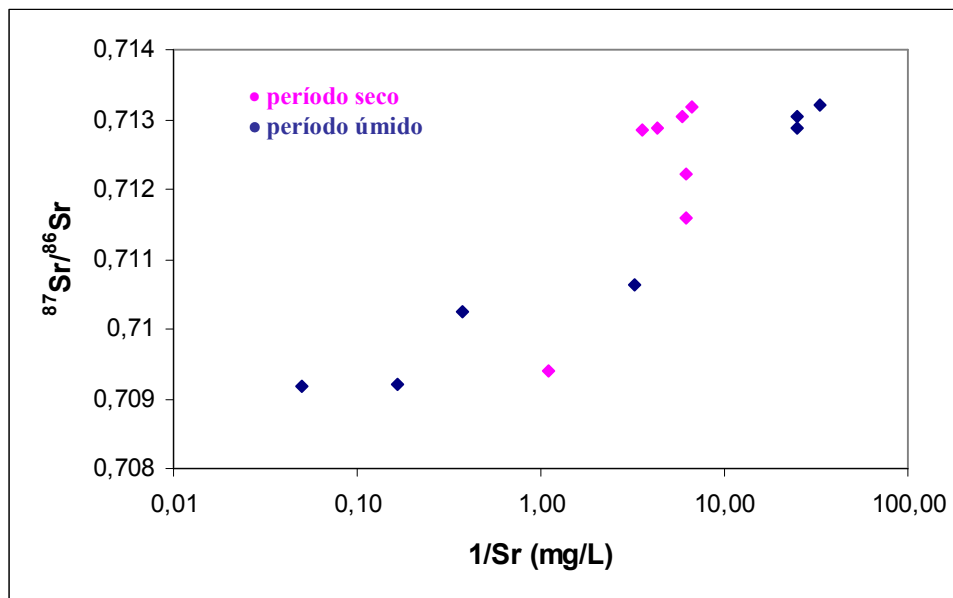


Figura 4.27 Distribuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas do Rio Mampituba (2004-2005)

4.4 Mineralogia do material em suspensão do Rio Mampituba

As análises mineralógicas semi-quantitativas distinguidas por difratometria de raios-x indicam que o material em suspensão ($\text{FF} < 0,062 \text{ mm}$) das águas do Rio Mampituba são dominados principalmente por quartzo (70%), seguido por plagioclásio (18%). Os argilominerais (12%) são compostos praticamente por caolinita (26%), esmectita (19%) e illita (55%). De modo isolado, na região da foz (P7), registrou-se a ocorrência de halita (15%).

O material particulado identificado através da análise ao MEV/EDS (Fig. 4.28) apresenta aspecto detrítico e predomínio de fração síltica, com partículas de formas irregulares e recobertas por material mais fino caracterizado como óxidos de ferro e manganês. O EDS mostra predomínio de Si e Al, com trações de K e Ca.

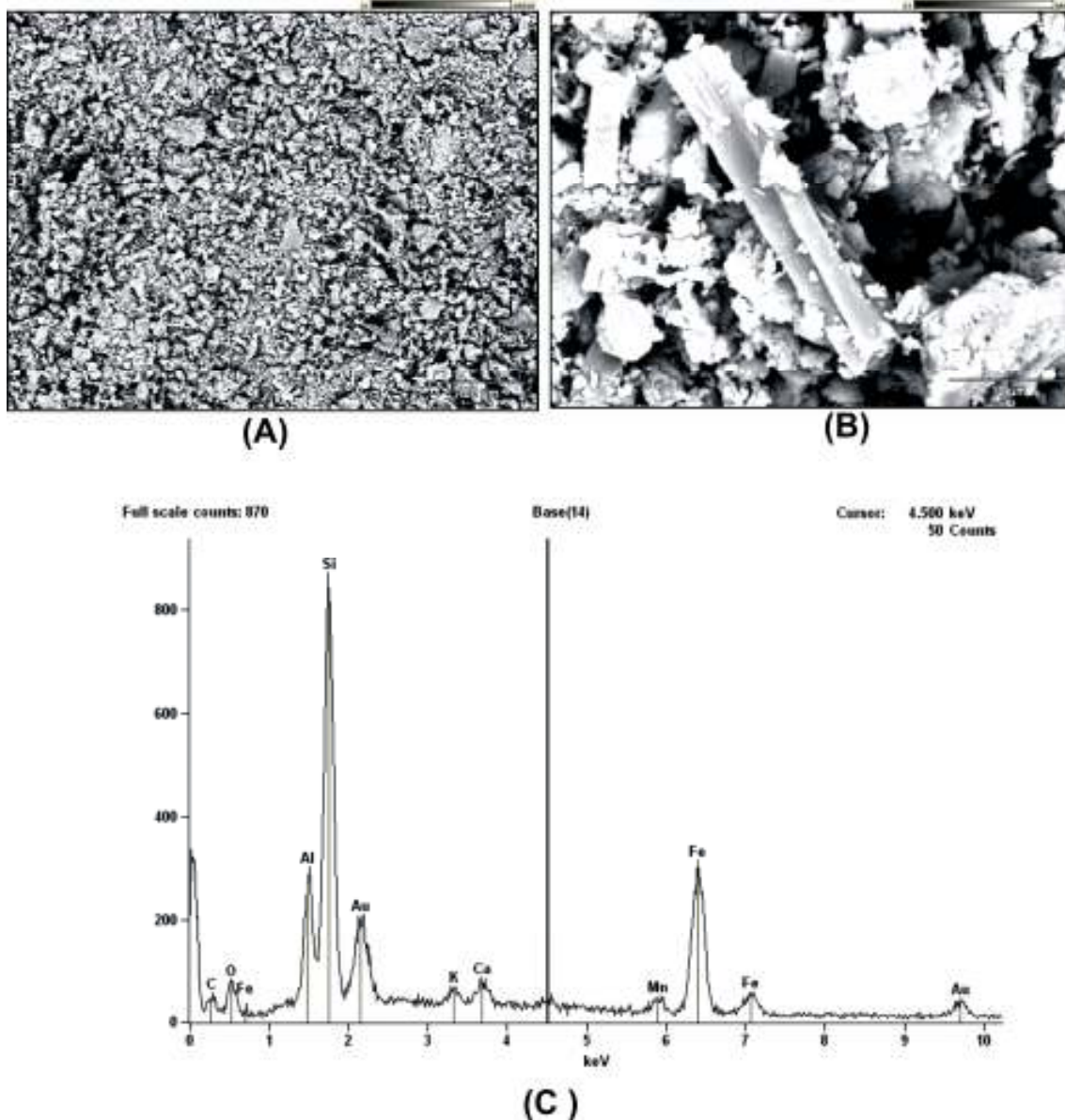


Figura 4.28 (A) Micrografia ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrando o material em suspensão nas águas do rio Mampituba (período seco); material particulado, aspecto detrítico e predomínio da fração sílica (50 X;ES); (B) Detalhe mostrando aspecto detrítico do material em suspensão; partículas com formas irregulares e recobertas por material mais fino (aspecto brilhoso) com indicações de Fe e Mn quando analisadas ao EDS (ver em C) indicando óxidos de ferro e manganês. Destacam-se alguns “bastões”, aspecto enrolado, seção arredondada; (C) O EDS mostra predomínio de Si e Al, traços de K e Ca (possível haloisita). O Au que é descrito no espectro do EDS refere-se ao material que foi utilizado para metalização das amostras.

Capítulo 5 - Geoquímica dos Solos e Sedimentos de Fundo como Geoindicadores

5.1 Características Físico-Químicas dos Solos e Sedimentos da Bacia do Mampituba

Os parâmetros analisados para algumas amostras de solos superficiais e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba tais como condutividade elétrica (CE), pH, carbono orgânico total (COT, em %), fósforo total (%), enxofre total (%) e cloretos (mg/kg) estão listados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Propriedades físico-químicas dos solos e sedimentos de fundo (FF< 0,062mm) do Rio Mampituba (dez/2006)

	Localidade	pH	COT %	Fósforo Total (%)	Enxofre Total (%)	CE (µS/cm)	Cloreto (mg/kg)
SL 01	Mãe dos Homens	7,2	6,7	0,17	0,08	249	29
SL 02	Molha Coco	5,1	0,43	0,06	0,08	25	12
SL 03	Praia Grande	6,3	1,9	0,09	0,04	115	10
SL 04	Rio Verde	6,6	2,2	0,07	0,04	187	79
SD 03	Praia Grande	6,5	1,9	0,1	0,04	342	27
SD 04	Rio Verde	5,8	3,7	0,1	0,42	947	31
SD 05	Rio do Sertão	4	3,2	0,07	0,42	2040	5
SD 06	Rodovia BR 101	4,6	3,3	0,1	0,24	1303	19

COT: carbono orgânico total; CE: condutividade elétrica

5.1.1 pH

O pH é uma medida que expressa a concentração dos íons pH na solução do solo indicando a acidez ativa do solo. O pH é o logaritmo negativo da concentração molar de H⁺ na solução, conforme a expressão:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Na tabela 5.2 indica-se a classificação genérica do solo em função do valor do pH em água. A determinação do pH em água é feita numa suspensão da amostra com água destilada, geralmente na proporção de 1:1.

O pH de solos e sedimentos é responsável por uma série de reações químicas que certamente afetam a qualidade das águas naturais (Boyd, 1990).

Tabela 5.2 Classificação dos solos quanto ao pH (Volkweiss, 1989)

Classes	pH em água
Extremamente ácido	<5,0
Muito ácido	5,0 – 5,5
Ácido	5,6 – 6,0
Pouco ácido	6,1 – 6,5
Aproximadamente neutro	6,6 – 7,0
Pouco alcalino (ou básico)	7,1 – 7,5
Alcalino (ou básico)	7,6 – 8,0
Muito alcalino (ou básico)	> 8,0

Na bacia de drenagem do Rio Mampituba, os valores de pH dos solos variam entre 5,1 e 7,2 (Fig.5.1), sendo que o valor mais indicativo de pH ácido foi encontrado na amostra SL02, na região do Molha Coco. Dentre as amostras de sedimentos de fundo, os valores de pH variaram entre 4,0 a 6,5, sendo que os mais ácidos ocorreram nas amostras SD05 e SD06 das regiões de Rio do Sertão e da Rodovia BR 101, respectivamente. De acordo com a classificação de solos quanto ao pH (Tab. 5.2), os solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba variam de *extremamente ácidos* a *pouco alcalinos (básicos)*.

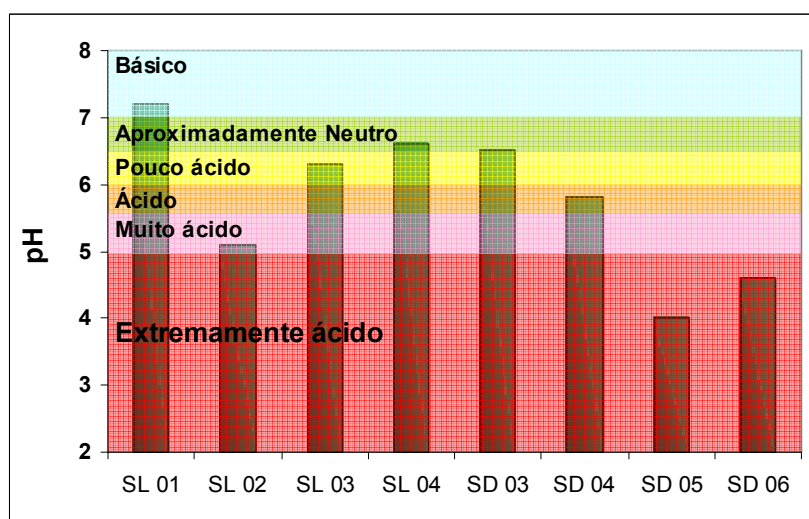


Figura 5.1 Distribuição espacial dos valores de pH nos solos e sedimento da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.1.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A matéria orgânica nos solos e sedimentos é amplamente distribuída por toda a superfície terrestre ocorrendo em quase todos os ambientes terrestres e aquáticos (Schnitzer, 1978). Por ser um dos componentes químicos da matéria orgânica, o teor de carbono orgânico total (COT) é utilizado como um indicador de sua presença no solo ou no sedimento. Sua determinação é uma parte essencial de qualquer caracterização de um local uma vez que sua presença ou ausência exerce influência marcante nas reações de substâncias químicas com os solos e sedimentos (Schumacher, 2002).

Nos solos e sedimentos, ocorrem três formas básicas de carbono: (1) C elemental, (2) C inorgânico e (3) C orgânico. A qualidade da matéria orgânica nos sedimentos é crítica para a partição e biodisponibilidade de contaminantes associados aos sedimentos. As formas de carbono orgânico de ocorrência natural são derivadas da decomposição de vegetais e animais. Nos solos e sedimentos, uma ampla variedade de formas de carbono orgânico estão presentes e variam desde liteira de deposição recente (folhas, galhos) a formas altamente decompostas como húmus (Schumacher, 2002).

Além das fontes naturais de carbono orgânico há as fontes derivadas como um resultado de contaminação por atividades antropogênicas. Despejos ou liberação de contaminantes no meio ambiente aumentam o teor de carbono orgânico presente no solo ou sedimento (Schumacher, 2002).

Na maioria dos solos, o teor de matéria orgânica varia de 0,5 a 5,0 % nos horizontes minerais superficiais, podendo apresentar valores mais elevados em solos orgânicos. Apesar de se encontrar em pequenas quantidades em comparação com a fração mineral, a matéria orgânica é importante para os sistemas de produção agrícola devido aos diversos efeitos que produz nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e no crescimento e desenvolvimento das plantas (Meurer, 2004).

Na bacia de drenagem do Rio Mampituba, o teor de carbono orgânico total (COT, Fig. 5.2) variou de 0,43 a 6,7% nos solos, enquanto nos sedimentos essa variação ocorreu no intervalo entre 1,9 a 3,3%. Os solos da região do Molha Coco (SL02) apresentaram o mais baixo teor deste parâmetro, ao contrário dos solos da região de Mãe dos Homens (SL01) que apresentou os teores mais altos de COT. Os sedimentos de fundo (SD04, SD05 e SD06) apresentaram valores intermediários com relação aos solos da bacia.

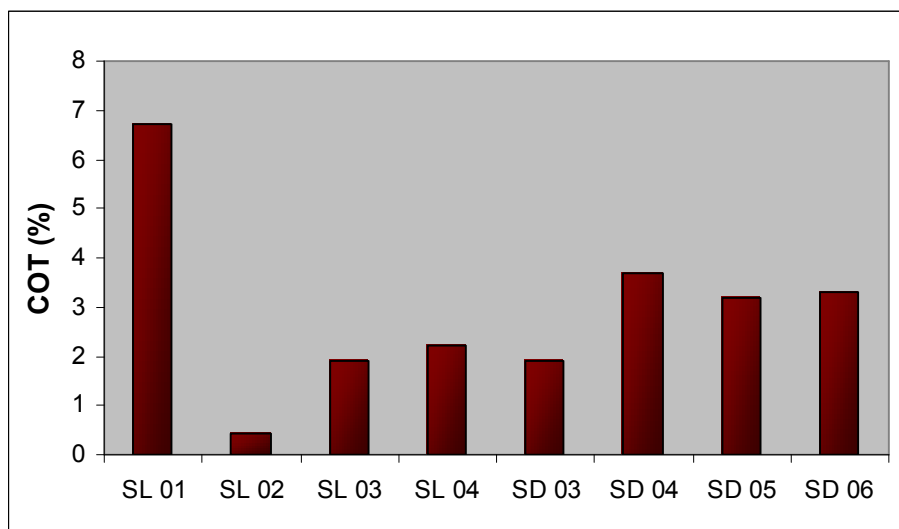


Figura 5.2 Distribuição espacial dos teores de carbono orgânico total (COT, %) nos solos e sedimento da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.1.3 Enxofre Total (S)

O enxofre (S) é um elemento muito reativo. Possui um elaborado ciclo biogeoquímico evoluído a partir de trocas entre as fases terrestres, aquáticas e atmosféricas do ambiente. É solicitado por todos os componentes bióticos como um macronutriente necessário para a formação de aminoácidos, enzimas, vitaminas e outras biomoléculas. Portanto, o S desempenha um papel vital no funcionamento dos ecossistemas terrestres (Zhao *et al.*, 1996; Solomon *et al.*, 2001).

O solo é um componente principal do ciclo biogeoquímico global do enxofre, atuando como uma fonte e depósito para várias espécies de S e mediando mudanças de estados de oxidação. O enxofre nos ecossistemas terrestres é encontrado em uma ampla variedade de formas orgânicas e inorgânicas, cada uma desempenhando importantes papéis de características biológicas e químicas. O sulfato (SO_4^{2-}) é a principal forma de S inorgânico presente na maioria dos solos, embora algumas formas de S reduzido (S elemental, tiosulfato ou sulfeto) possam ser encontradas sob condições predominantemente anaeróbias (Kowalenko, 1993; Saggari *et al.*, 1998).

Porém, o total de S do solo (>95%) em ecossistemas naturais e gerenciados ocorre na forma orgânica (Biederbeck, 1978; Janzen & Ellert, 1998; Solomon *et al.*, 2001).

O teor de enxofre total dos solos pode variar de 0,002 a 3,5% (Biederbeck, 1978). Os valores mais elevados ocorrem em solos alcalinos ou calcários, principalmente em regiões secas, pelo acúmulo de sulfatos; em solos não calcários o teor de enxofre é inferior a 0,1%.

Na bacia de drenagem do Rio Mampituba, os teores de enxofre total nos solos apresentaram-se relativamente baixos com variação entre 0,04 e 0,08 %. (Fig 5.3). Por outro lado, os sedimentos de fundo variaram de 0,04 a 0,42 % de S total, sendo os valores mais altos em SD04 e SD05. Compostos de enxofre costumam se acumular em solos ou sedimentos permanentemente saturados, geralmente em água salobra (EMBRAPA, 1999). Os sulfatos na água são reduzidos biologicamente a sulfetos à medida em que esses materiais se acumulam. É muito comum estes materiais ricos em S acumularem-se em alagadiços costeiros, próximos à foz de rios que transportam sedimentos não calcários.

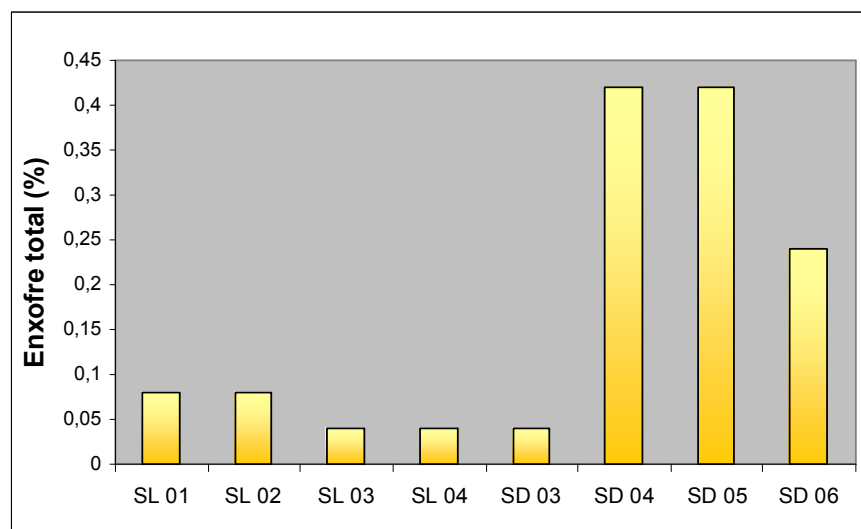


Figura 5.3 Distribuição espacial dos teores de enxofre total (%) nos solos (SL) e sedimento de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.1.4 Razão C/S (carbono/enxofre)

Berner & Raiswell (1984) e Raiswell & Berner (1985) usaram a razão C/S para discriminar ambiente marinho deposicional normal (oxigenado) de condições marinhas anóxicas ou semi-anóxicas. Leventhal (1983) e Berner (1989) estabeleceram que a relação entre o conteúdo de carbono orgânico total (COT) e o de enxofre (S) ajuda a distinguir entre um ambiente anóxico e um oxigenado. De acordo com estes autores, razões C/S abaixo de 3 são indicativas de sedimentos com uma tendência a condições anóxicas.

Nos sedimentos de fundo do Rio Mampituba (SD03, SD04, SD05 e SD06; Fig. 5.4), os valores para a razão C/S variaram na faixa de 7,6 a 47,5, sugerindo a inexistência de condições críticas quanto a sua oxigenação. Todavia vale ressaltar que os valores mais baixos encontrados em SD04, SD05 e SD06 sugere que, quando depositada, a matéria orgânica se encontra dentro de uma zona de maior redução de sulfato em relação a zona de SD03 (Praia Grande).

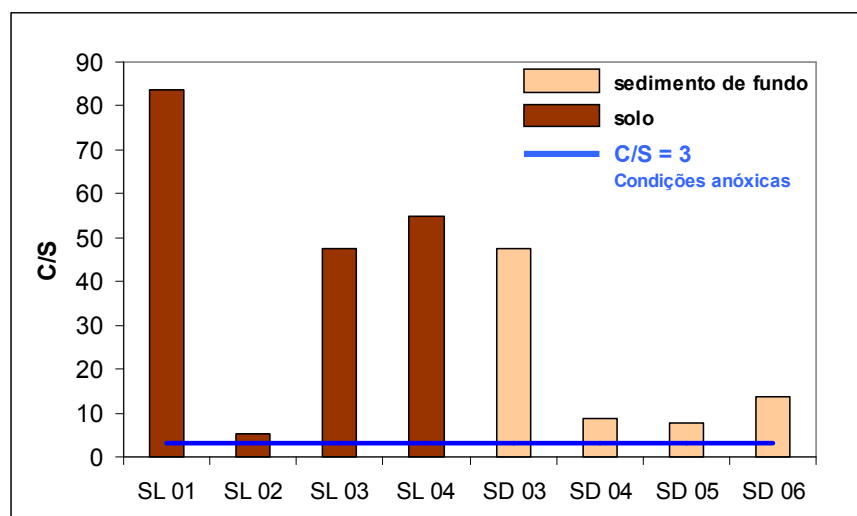


Figura 5.4 Distribuição espacial da razão C/S nos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

De acordo com Berner & Raiswell (1984), razões de COT e S são positivamente correlacionadas sob condições marinhas normais. Neste caso, a disponibilidade de matéria orgânica metabolizável controla a fixação de S nos

sedimentos. A condição anóxica faz com que a matéria orgânica fique mais preservada em relação a ambientes oxidantes que provocam a sua degradação.

5.1.5 Fósforo Total (P)

O fósforo é um macronutriente requerido pelas plantas para crescimento e reprodução e ocorre naturalmente nos solos em concentrações variáveis como resultado do intemperismo de compostos inorgânicos tais como o mineral apatita (fosfato de cálcio) (Morgan, 1997). Porém, em solos rotineiramente utilizados para produção de culturas, o fósforo pode estar depletado devido a sua retirada pelas plantas e subsequente colheita da cultura. Por essa razão, a aplicação de fertilizantes contendo fósforo em solos agrícolas tornou-se uma prática muito comum.

O uso de compostos a base de fósforo como fertilizantes pode exercer efeitos negativos sobre os recursos hídricos receptores do escoamento superficial a partir das áreas de aplicação. O excesso de fósforo nas águas superficiais pode acelerar a eutroficação natural de lagos e reservatórios (Daniel *et al.*, 1998). A eutrofização, em sua definição mais generalizada, é o enriquecimento de um corpo aquático devido ao aumento de sua carga de nutrientes (Horne & Goldman, 1994). O enriquecimento acelerado em fósforo pode ser caracterizado por extensivo crescimento de algas (*algal blooms*), reduzindo o valor recreacional e estético da água, produzindo problemas de odor e sabor em águas de consumo, e, em casos mais sérios, *stress* ou morte de organismos aquáticos devido à depleção de oxigênio dissolvido (Sharpley, 1995).

O fósforo presente ou emitido para os estuários por fontes naturais ou antrópicas pode ser de origem orgânica ou inorgânica. As fontes naturais significativas de fósforo são o intemperismo das rochas fosfáticas, as chuvas e a lixiviação dos solos pelas águas das chuvas. A fração orgânica de fósforo encontrada em sedimentos estuarinos é resultado da contribuição de diferentes fontes: sua variabilidade de composição dificulta a identificação e quantificação de seus constituintes. Além disto, o fósforo orgânico é constantemente modificado em sua essência pelos processos de degradação em trânsito na interface água/sedimento (Ruttemberg, 1992). O fósforo de origem antrópica encontra-se principalmente nas formas inorgânicas, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, como o diidrogenofosfato de cálcio

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, altamente solúvel em água, ou pelas emissões de efluentes urbanos, que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza e ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos esgotamentos sanitários não tratados (Osório & Oliveira, 2001).

Ao serem carregados pelos rios, os materiais fosfatados podem permanecer em meio aquoso ou serem depositados nos sedimentos, sob diferentes formas, que irão descrever de forma integrada os processos antrópicos que influenciam as bacias hidrográficas e, possivelmente, processos naturais que caracterizam, por exemplo, a hidrogeoquímica local, visto que interfere nos processos biogeoquímicos predominantes e na sedimentação de materiais (Jensen *et al.*, 1998; Mozeto *et al.*, 2001).

Nos solos superficiais e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba, os teores de fósforo total apresentaram-se bastante homogêneos e baixos (0,06% = 0,10%), com exceção de SL01 (0,17%), relativamente mais enriquecido neste parâmetro, provavelmente devido ao fato desta apresentar maior concentração de matéria orgânica (Fig. 5.5).

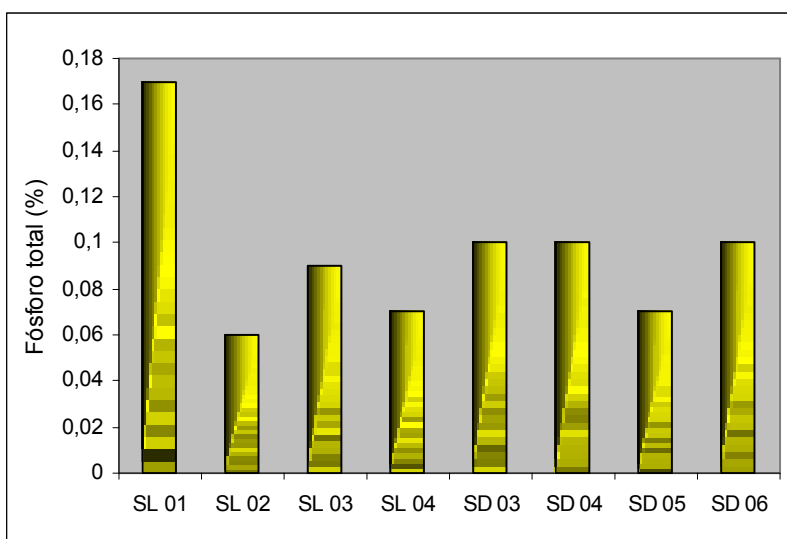


Figura 5.5 Distribuição espacial dos teores de fósforo total (%) nos solos (SL) e sedimento de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.1.6 Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica está relacionada à presença de partículas elétricas carregadas (íons e colóides) na solução do solo. Solos alagados apresentam aumento da CE, atingindo um máximo e declinando a valores que permanecem mais ou menos estáveis. O aumento da CE ocorre devido à mobilização do Fe^{2+} e Mn^{2+} , ao acúmulo de íons orgânicos e ao deslocamento de cátions de sítios de troca para a solução (Meurer, 2004).

A figura 5.6 mostra que os níveis de condutividade elétrica são visivelmente maiores nos sedimentos de fundo do que nos solos da bacia do Rio Mampituba.

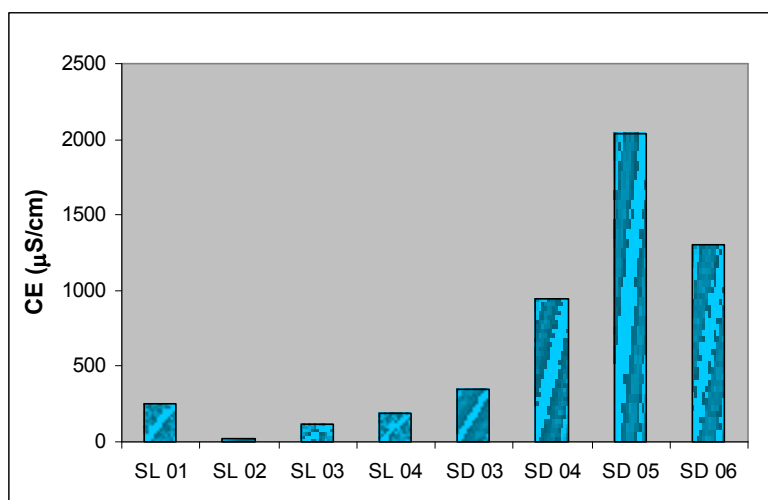


Figura 5.6 Distribuição espacial dos valores de condutividade elétrica (CE, $\mu\text{S}/\text{cm}$) nos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.1.7 Cloretos

Os níveis de cloretos nos solos variam entre 10 a 79 mg/kg, sendo que há um excesso de Cl nos solos do ponto 4 (Rio Verde) com relação aos demais (Fig. 5.7). Entre os sedimentos, os níveis de cloretos variam de 19 a 27 mg/kg, com exceção de SD05 (Rio do Sertão) que apresenta um valor relativamente baixo de 5 mg/kg.

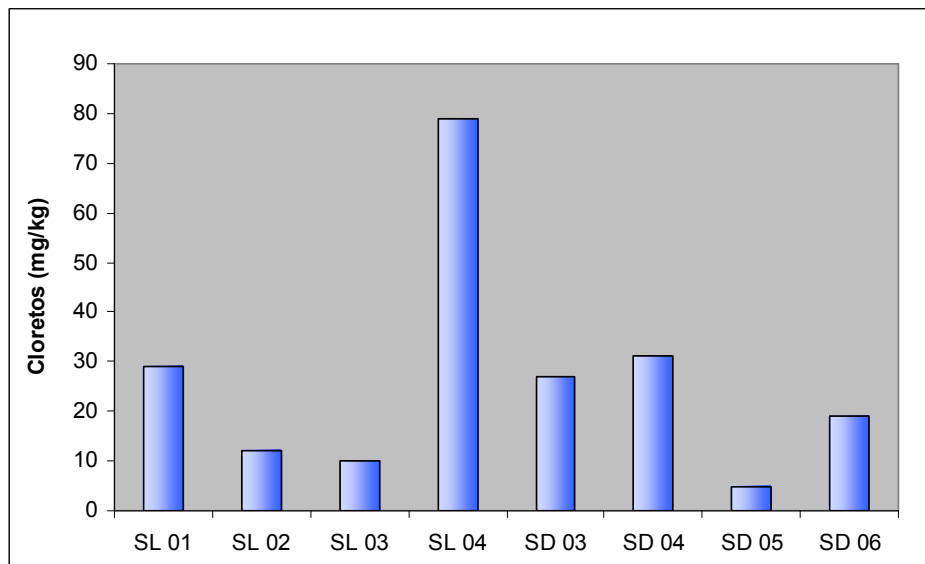


Figura 5.7 Distribuição espacial dos teores de cloretos (mg/kg) nos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2005 – período seco)

5.2 Composição Química e Mineralógica dos Solos e Sedimentos da Bacia do Mampituba

A composição química e mineralógica dos solos e sedimentos de fundo está relacionada à natureza das rochas fonte e a intensidade de atuação dos processos de intemperismo (Horowitz & Elrick, 1987; McBride, 1994).

A mineralogia principal da fração fina (FF < 0,062 mm) dos sedimentos e solos da bacia do Rio Mampituba (Tab. 5.3) com base em análises de DRX, consiste de plagioclásio (8-26%), argilominerais (4-11%) e quartzo (46-88%). Os argilominerais são compostos principalmente por caolinita (20 – 79%); esmectita (20-76%) e illita (4 – 30%).

A composição química da fração fina (FF < 0,062 mm) dos solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba está na tabela 5.4 e nas Figuras 5.8 e 5.9. São

apresentados os teores totais e os teores ambientalmente disponíveis (fração móvel dos sedimentos).

Analisando as figuras 5.8 e 5.9, observa-se que a amostra SL02 diferencia-se das demais pois apresenta depleção nos teores totais de Na, Ca, Mg, K e Sr e teores mais elevados de Al, Fe, Cu e Pb.

Tabela 5.3 Mineralogia da fração fina (FF<0,062 mm) dos solos (SL) e sedimentos (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba

		SD4	SD5	SD6	SL2	SL3	SL4	SL5
Fração Pó Total (FF< 0,062 mm)	Argilominerais	7	4	10	8	9	11	4
	Quartzo	81	67	58	85	46	53	88
	Plagioclásio	9	26	13	-	16	12	8
	Hematita	3	3	3	7	5	-	-
	K-feldspato	-	-	12	-	-	-	-
	Pirofilita	-	-	4	-	4	12	-
	Ankerita	-	-	-	-	5	6	-
	Calcita	-	-	-	-	11	-	-
	Barita	-	-	-	-	4	6	-
Fração < 0,002mm	Caolinita	30	49	50	79	23	20	47
	Esmectita	52	35	20	-	67	76	25
	Illita	18	16	30	11	10	4	28
	Vermiculita	-	-	-	10	-	-	-

Tabela 5.4 Composição química da fração fina (FF < 0,062 mm), expressa como percentagem do conteúdo total e do conteúdo “ambientalmente disponível” (resultados entre-parênteses)

	K	Ca	Na	Mg	Ti	Fe	Al	Si	Mn	Zn	Sr	Cu	Cr	Ni	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
SL01 Solo	0,92 (0,22)	1,0 (0,8)	0,42 (0,02)	0,39 (0,37)	1,1 (0,39)	9,2 (7,7)	6,7 (5,3)	18	2123 (1956)	159 (136)	126 (126)	106 (97)	46 (37)	38 (29)	15 (14)
SL02 Solo	0,24 (0,12)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,13 (0,11)	1,1 (0,23)	13 (13)	13 (12)	17	974 (954)	119 (101)	10 (8)	157 (154)	32 (25)	34 (27)	17 (14)
SL03 Solo	1,0 (0,14)	1,3 (0,64)	0,83 (0,07)	0,76 (0,55)	1,2 (0,42)	8,9 (8,1)	7,4 (6,0)	21	1704 (1595)	155 (125)	198 (179)	100 (99)	43 (32)	40 (30)	14 (12)
SL04 Solo	1,4 (0,15)	0,77 (0,41)	1,0 (0,08)	0,43 (0,35)	1,2 (0,26)	6,6 (5,6)	7,3 (4,8)	25	500 (337)	130 (96)	209 (143)	75 (66)	43 (28)	33 (21)	13 (13)
SD03 Sedimento	1,1 (0,17)	1,5 (0,66)	0,84 (0,08)	1,0 (0,56)	1,1 (0,38)	9,1 (7,2)	8,8 (6,1)	20	1773 (1398)	152 (105)	255 (167)	105 (95)	46 (31)	42 (28)	11 (10)
SD04 Sedimento	0,84 (0,18)	0,55 (0,38)	0,54 (0,05)	0,35 (0,24)	1,1 (0,24)	6,7 (5,8)	6,5 (5,5)	21	1276 (1152)	129 (105)	111 (92)	71 (65)	41 (27)	30 (20)	15 (13)
SD05 Sedimento	0,96 (0,22)	0,58 (0,43)	0,59 (0,05)	0,46 (0,37)	1,1 (0,28)	6,5 (6,4)	6,5 (6,0)	21	792 (758)	133 (123)	123 (122)	64 (61)	43 (33)	31 (24)	14 (11)
SD06 Sedimento	1,0 (0,2)	0,63 (0,38)	0,6 (0,09)	0,53 (0,46)	1,0 (0,29)	7,0 (6,8)	7,7 (6,2)	20	1073 (1038)	129 (117)	162 (129)	73 (72)	43 (33)	32 (25)	15 (12)
Background (Peate <i>et al.</i> , 1992)	1,33	8,64	2,68	4,90	1,43	12,64	14,26	53,68	-	-	238	-	-	42	-
Abundância Crustal (Taylor & McLennan, 1985)	3,37	4,2	3,9	2,21	0,5	5	5	65,9	-	71	350	25	35	20	20

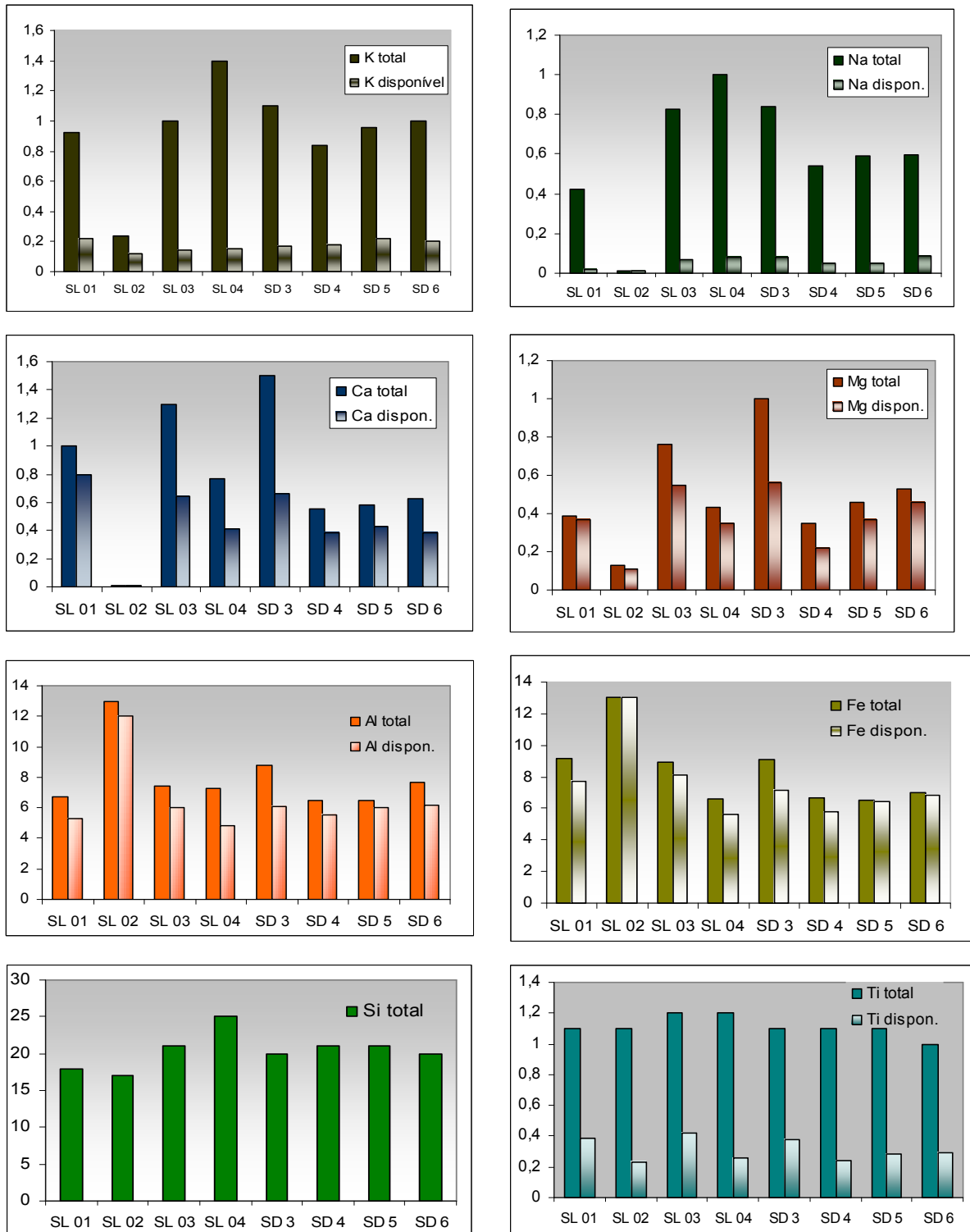


Figura 5.8 Distribuição espacial das concentrações (em %) dos elementos K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Ti e Si nas frações total e ambientalmente disponível dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba.

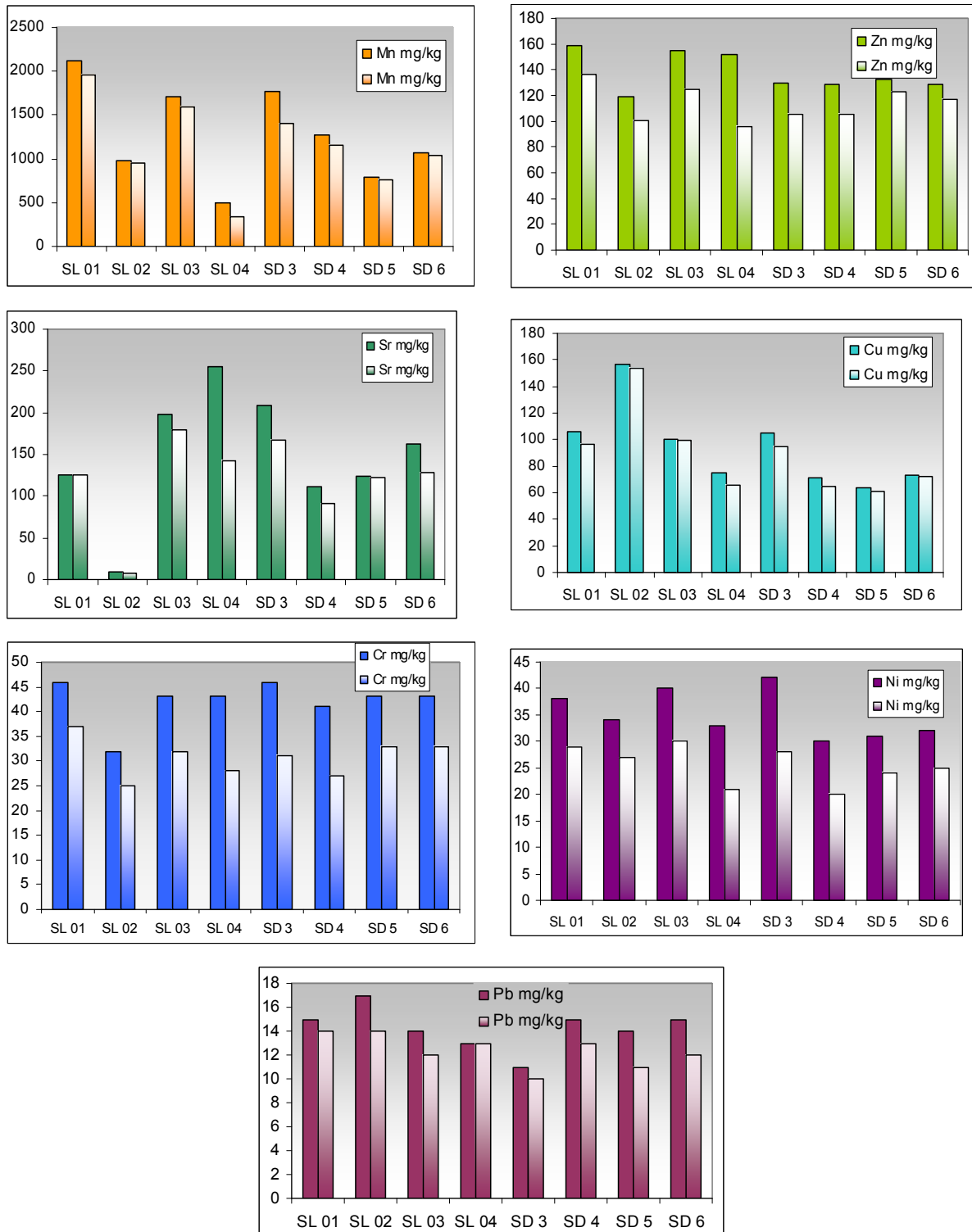


Figura 5.9 Distribuição espacial das concentrações (em mg/kg) dos elementos Mn, Zn, Sr, Cr, Cu, Ni e Pb nas frações total e ambientalmente disponível dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba

Com o objetivo de avaliar o grau de enriquecimento e contaminação dos sedimentos do rio, foram calculados os fatores de enriquecimento (FE) com relação ao valor normalizado de Al[♦] usando a proposição de Andrews & Sutherland (2004):

$$FE = (X_I/Al_I) / (X_0/Al_0) \text{ onde:}$$

X_I e X_0 = concentrações dos elementos individuais na amostra e no *background*, respectivamente;

Al_I e Al_0 = concentrações de Al na amostra e no *background*, respectivamente.

Esta razão elemental se refere ao enriquecimento ou depleção relativos do elemento em análise, ou seja:

FE >1 indica enriquecimento;

FE <1 indica depleção

FE = 1 indica que não houve nenhuma mudança na abundância relativa do elemento.

Estes mesmos autores mostram que o fator de enriquecimento (FE) pode ser utilizado para avaliação de poluição dos sedimentos da seguinte forma:

FE < 2: poluição mínima;

2 < FE < 5: poluição moderada;

5 < FE < 20: poluição significativa;

20 < FE < 40: poluição alta;

FE > 40: poluição extrema.

Deste modo, o Fator de Enriquecimento (FE em relação ao Al) foi uma ferramenta utilizada para a identificação e avaliação da mobilidade dos elementos maiores e traço durante o intemperismo da bacia de drenagem do Rio Mampituba. Os

♦ O alumínio é bastante utilizado como um elemento conservativo para normalização (Andrews & Sutherland (2004)

valores de *background* correspondem às concentrações do elemento presente nas rochas do embasamento da região de estudo a partir de Peate *et al.* (1992). Secundariamente foram utilizados, à título de comparação, os teores médios da abundância crustal reportados por Taylor & McLennan (1985) e também aqueles obtidos para *World Sediments* por McLennan (1995).

Assim, segundo o FE calculado em relação ao *background* natural da região (Tab.5.5) formado principalmente pelas rochas basálticas, as amostras de solo e sedimentos de fundo do Rio Mampituba apresentam um forte enriquecimento em ferro (Fe), ou seja, o FE deste elemento varia entre 6,20 a 13,33 (Fig. 5.10). Segundo a classificação de Andrews & Sutherland (2004), os solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba estariam apresentando poluição significativa. Observa-se na Fig. 5.10 que o FE do ferro é maior nas regiões mais próximas da área-fonte (SL01, SL02, SD03), diminuindo em direção as regiões da planície de inundação.

Em relação aos outros elementos verifica-se que apenas o solo da região de Rio Verde (SL04) apresenta FE=2 para potássio (K) com relação ao *background* natural, indicando poluição/enriquecimento mínimo para este elemento. Para os demais elementos como Ca, Na, Mg e Si, as amostras encontram-se bastante depletadas sugerindo que já ocorreu um bom grau de alteração. A amostra SL02, conforme já descrito anteriormente, apresentou-se como o mais alterado e depletado em elementos maiores da bacia.

Tabela 5.5 Fator de Enriquecimento dos Elementos Maiores com Relação ao *Background* natural (Peate *et al.*, 1992) da região da bacia de drenagem do Rio Mampituba normalizados para Al₂O₃

	K	Ca	Na	Mg	Ti	Fe	Al	Si	Sr
SL01	1,47	0,25	0,33	0,17	1,64	9,44	0,47	0,71	1,13
SL02	0,20	0,00	0,00	0,03	0,84	13,33	0,91	0,35	0,05
SL03	1,45	0,29	0,60	0,30	1,62	8,37	0,52	0,75	1,60
SL04	2,06	0,17	0,73	0,17	1,64	6,20	0,51	0,91	1,72
SD03	1,34	0,28	0,51	0,33	1,25	9,33	0,62	0,60	1,74
SD04	1,39	0,14	0,44	0,16	1,69	6,87	0,46	0,86	1,02
SD05	1,58	0,15	0,48	0,21	1,69	6,67	0,46	0,86	1,13
SD06	1,39	0,14	0,41	0,20	1,30	7,90	0,54	0,69	1,26



Figura 5.10 Fator de Enriquecimento em ferro (Fe) dos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia do Rio Mampituba em relação ao *background* natural da região conforme Peate *et al.*, (1992)

Um segundo cálculo do Fator de Enriquecimento (Tab. 5.6), porém utilizando-se a abundância crustal proposta por Taylor & McLennan (1985), confirmou o enriquecimento anteriormente observado quando do cálculo com relação ao ferro (Fe), embora os valores estejam entre 2,7 e 4. Neste caso, os solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba estariam indicando poluição moderada em Fe de acordo com Andrews & Sutherland (2004).

Observa-se ainda enriquecimentos significativos em Cu, moderados em Ti e mínimos/moderados em Zn, Cr e Ni (Fig. 5.11). Elementos como K, Ca, Na, Mg, Al e Si apresentaram depleção nos solos/sedimentos com relação a abundância crustal, principalmente na região do ponto SL02, conforme já fora verificado.

Tabela 5.6 Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos maiores e traço com relação à abundância crustal de Taylor & McLennan (1985)

	K	Ca	Na	Mg	Ti	Fe	Al	Si	Zn	Sr	Cu	Cr	Ni	Pb
SL01	0,62	0,54	0,24	0,40	4,99	4,17	0,44	0,62	5,08	0,82	9,61	2,98	4,31	1,70
SL02	0,08	0,00	0,00	0,07	2,57	3,04	0,86	0,30	1,96	0,03	7,34	1,07	1,99	0,99
SL03	0,61	0,64	0,44	0,71	4,93	3,65	0,49	0,65	4,48	1,16	8,21	2,52	4,11	1,44
SL04	0,86	0,38	0,53	0,40	4,99	2,75	0,48	0,79	3,81	1,24	6,24	2,56	3,43	1,35
SD03	0,56	0,62	0,37	0,78	3,80	3,14	0,58	0,52	3,70	1,26	7,25	2,27	3,62	0,95
SD04	0,58	0,31	0,32	0,37	5,14	3,13	0,43	0,74	4,25	0,74	6,64	2,74	3,51	1,75
SD05	0,67	0,32	0,35	0,49	5,14	3,04	0,43	0,74	4,38	0,82	5,98	2,87	3,62	1,64
SD06	0,59	0,30	0,30	0,47	3,95	2,76	0,51	0,60	3,58	0,91	5,76	2,42	3,16	1,48

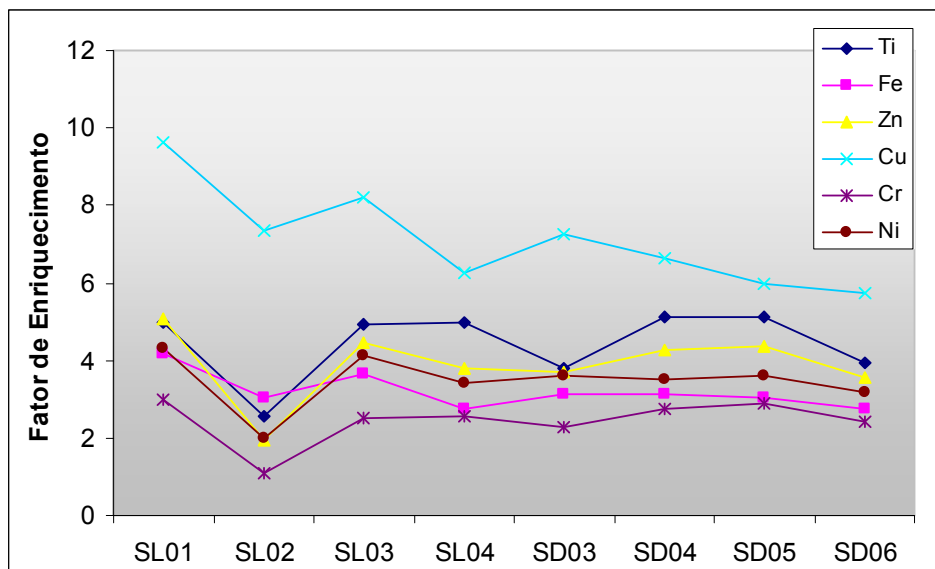


Figura 5.11 Fator de Enriquecimento (Ti, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni) em solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba em relação à abundância crustal (Taylor & McLennan, 1985)

O Fator de Enriquecimento (Tab. 5.7), porém calculado utilizando-se como parâmetro os teores da média mundial de sedimentos (*World Sediment* - McLennan, 1995) confirmam o enriquecimento em Ti, Fe, Zn e Cu (Fig. 5.12) observado no cálculo anterior. As ordens de magnitude do *FE* segundo o *World Sediment* são mais baixas do que o fator calculado segundo Taylor & McLennan (1985).

Tabela 5.7 Fator de Enriquecimento dos elementos maiores e traço com relação ao *World Sediment* (McLennan, 1995)

	K	Ca	Na	Mg	Ti	Fe	Al	Si	Zn	Sr	Cu	Cr	Ni	Pb
SL01	0,65	0,22	0,50	0,25	2,94	3,22	0,50	0,56	4,90	0,66	5,31	1,25	1,90	1,77
SL02	0,09	0,00	0,01	0,04	1,51	2,35	0,97	0,27	1,89	0,03	4,05	0,45	0,88	1,03
SL03	0,64	0,26	0,90	0,45	2,90	2,82	0,55	0,59	4,32	0,93	4,53	1,05	1,81	1,49
SL04	0,91	0,16	1,09	0,26	2,94	2,12	0,54	0,72	3,68	1,00	3,45	1,07	1,52	1,41
SD03	0,59	0,26	0,76	0,50	2,24	2,43	0,66	0,48	3,57	1,01	4,00	0,95	1,60	0,99
SD04	0,61	0,13	0,66	0,24	3,03	2,42	0,48	0,68	4,10	0,60	3,66	1,14	1,55	1,82
SD05	0,70	0,13	0,73	0,31	3,03	2,35	0,48	0,68	4,22	0,66	3,30	1,20	1,60	1,70
SD06	0,62	0,12	0,62	0,30	2,32	2,13	0,57	0,54	3,46	0,73	3,18	1,01	1,39	1,54

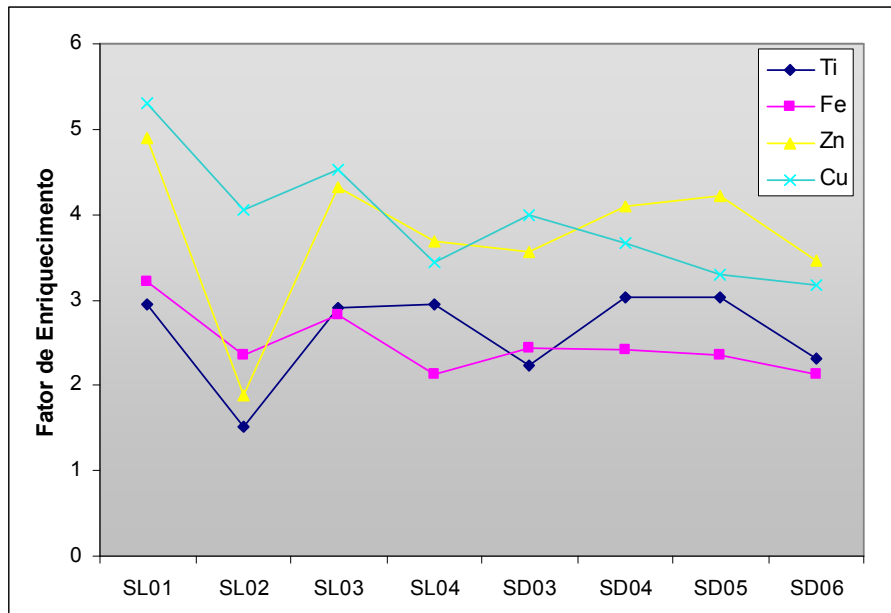


Figura 5.12 Fator de Enriquecimento (Ti, Fe, Zn, Cu) em solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba em relação à *World Sediments* (McLennan, 1995).

Analisando-se os três cálculos realizados para as razões elementais, observa-se que há um enriquecimento em Fe, Ti, Zn e Cu nos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba.

5.3 Disponibilidade dos elementos para o ambiente

Dentre os elementos que apresentaram leve a forte enriquecimento na fração fina dos sedimentos (ou seja, Ti, Fe, Zn e Cu) avaliou-se em que percentagem estes mesmos apresentam-se disponíveis ao meio ambiente com relação aos teores totais (Fig. 5.13; Tab. 5.4).

Os teores totais de Ti nos solos e sedimentos de fundo variaram de 1,0 a 1,2 %, enquanto que a fração ambientalmente disponível (ou fração móvel) variou entre 0,23 a 0,42 %. Assim, pode-se dizer que a fração ambientalmente disponível de Ti é de 20 a 35,5% do teor total deste elemento nos solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba.

Os teores totais de Zn variaram entre 119 a 159 mg/kg, com média de 158 mg/kg (Tab. 5.4). A fração móvel de Zn nos solos e sedimentos variou de 96 a 136 mg/kg, com média de 129 mg/kg. Assim, pode-se dizer que o percentual ambientalmente disponível oscilou entre 70 a 92%, ou seja, bem, acima do limite de 40% que, segundo Souza *et al.* (1986; *apud* Hatje 1996) indica uma mobilidade natural do Zn nos sedimentos superficiais. O Zn é encontrado na natureza como sulfeto, muitas vezes associado a outros elementos metálicos como Pb, Cd e Cu. Para Förstner & Wittmann (1983), os compostos de ZnS e ZnCO₃ são as formas predominantes do Zinco. Em sedimentos costeiros os teores de Zn total estão em torno de 4,39 mg/kg. Já em sedimentos ricos em compostos orgânicos, este elemento pode chegar a concentrações de 137 mg/kg (Calvert & Price, 1970).

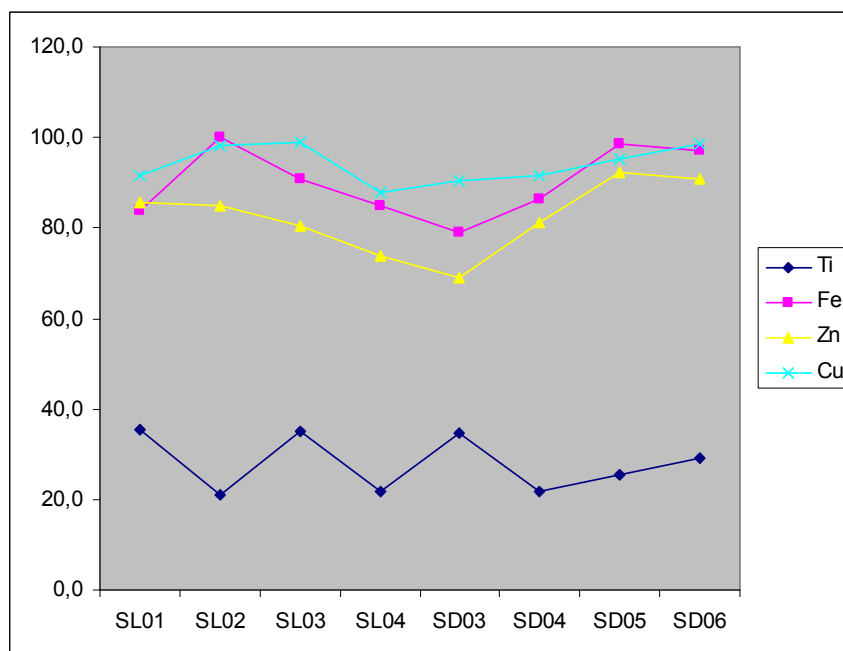


Figura 5.13 Percentagem de teores ambientalmente disponíveis em relação aos teores totais de Ti, Fe, Zn e Cu para solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba

Os teores totais de Fe variaram entre 6,5 a 13 %, com média de 9,6%. Já a fração móvel de Fe variou entre 5,6 e 13%, indicando que 79 a 100% da fração total deste elemento pode se tornar disponível ao ambiente.

Os teores totais de Cu variaram entre 64 e 157 mg/kg, com média de 107 mg/kg. A fração ambientalmente disponível de Cu oscilou entre 61 a 154 mg/kg, com média de 101 mg/kg. Ou seja, 88 a 99% da fração total de Cu corresponde à fração móvel deste elemento para o ambiente.

5.4 Teor de Ferro

O ferro é um elemento importante não só quanto a classificação dos solos (Tab. 5.8; EMBRAPA, 1999) e também para as suas propriedades químicas (Sumner, 1999). Quanto aos teores de ferro observados nas amostras de solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba (Tab. 5.4), observou-se que há um enriquecimento de Fe com relação ao *background* geoquímico natural da região. A partir destes teores, estes solos podem ser classificados como Mesoférricos ($8\% < Fe < 15\%$) na região do curso superior (SL01, SL02, SL03, SD03), enquanto a planície de inundação (SL04, SD04, SD05, SD06) abriga sedimentos de fundo e solos classificados como Hipoférricos ($< 8\%$; ver tabela 5.8).

Tabela 5.8 Classificação de Solos quanto ao teor de ferro (EMBRAPA, 1999)

Hipoférrico	Teores $< 8\%$
Mesoférrico	Entre 8 e 15%
Férrico	Entre 18 e $< 36\%$
Perférrico	$> 36\%$

5.5 Índice de Alteração Química (IAQ) dos Solos e Sedimentos de Fundo

Para avaliar o grau de intemperismo sofrido pelas rochas-fonte na área de proveniência de um determinado sedimento, pode-se utilizar o Índice de Alteração Química (IAQ) conforme Nesbitt & Young (1982). O Índice de Alteração Química quantifica a intensidade de intemperismo químico, e é calculado pela fórmula

$$IAQ = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100.$$

Neste caso, um valor de IAQ = 100 é interpretado como um intenso processo de intemperismo químico ocasionando a completa remoção de elementos alcalinos e alcalinos terrosos; IAQ entre 45-55 indicam pouca a nenhuma atuação de processos intempéricos. Para fins de comparação, observa-se que a composição média da crosta continental e as rochas graníticas não alteradas tem um valor de IAQ em torno de 47 e 50, respectivamente.

Os valores de IAQ dos sedimentos e solos do Rio Mampituba (Tab. 5.9) são todos intermediários apresentando um médio grau de alteração, com exceção do solo na região do ponto SL02. O elevado valor aí obtido para o IAQ indica um elevado grau de intemperismo químico. Outra observação que surge quando da análise da tabela 5.9 é um grau de intemperismo com maior variabilidade para as amostras de solo quando comparadas às amostras de sedimentos de fundo.

Tabela 5.9 Índice de Alteração Química (IAQ), conforme Nesbitt & Young (1982), dos Solos (SL) e Sedimentos de Fundo (SD) da bacia do Rio Mampituba

	IAQ
SL01	74,1
SL02	98,0
SL03	70,3
SL04	69,7
SD03	71,9
SD04	77,1
SD05	75,3
SD06	77,5

5.6 Isótopos de Sr

As composições isotópicas de Sr (razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dos solos e sedimentos de fundo da região do rio Mampituba situam-se dentro do intervalo de 0,714451 – 0,721566 (Fig. 5.14; Tab. 5.10). Para as amostras de solo SL03, SL04 e SL05, as razões situam-se entre 0,714722 e 0,715690. Já os pontos SD04, SD05 e SD06 apresentam razões muito homogêneas de 0,715017 a 0,715411.

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais diferenciada foi a de 0,721566 apresentada pela fração fina dos solos da região do Molha Coco (SL02), uma área pertencente às encostas da Formação Serra Geral e do curso superior do Rio Mampituba. Diferente das

amostras da região de Mãe dos Homens, a fração fina da amostra SL02 apresentou-se bastante depletada em elementos maiores e alterada, cuja composição mineralógica possui maior teor relativo em caolinita e vermiculita.

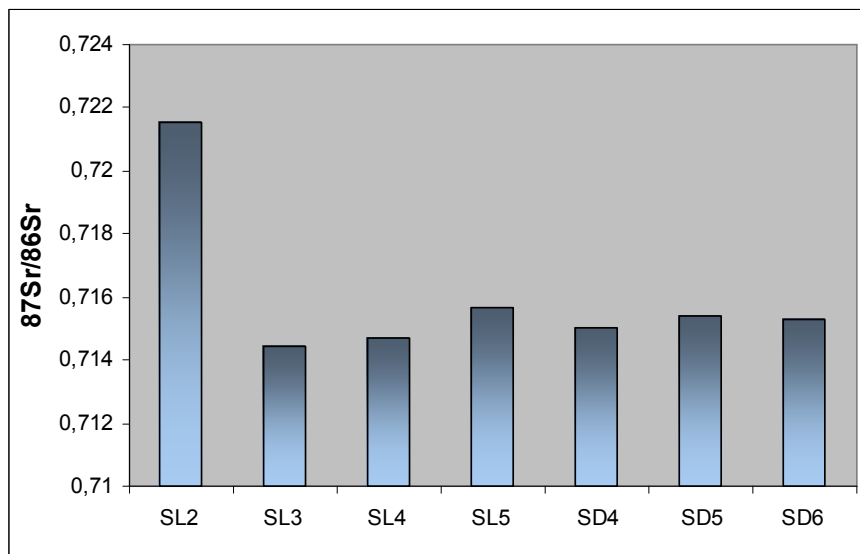


Figura 5.14 Distribuição espacial da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fração fina (FF<0,0062mm) dos solos e sedimentos de fundo para solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba.

Tabela 5.10. Razões isotópicas de Sr para solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba

Amostra	Localidade	Material	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$	Sr (mg/kg)
SL02	Molha Coco	Solo	0,721566	10
SL03	Praia Grande	Solo	0,714451	198
SL04	Rio Verde	Solo	0,714722	209
SL05	Rio do Sertão	Solo	0,715690	130
SD04	Rio Verde	Sedimento	0,715017	111
SD05	Rio do Sertão	Sedimento	0,715411	123
SD06	Rodovia BR101	Sedimento	0,715286	162

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos solos e sedimentos de fundo da região do Rio Mampituba são muito homogêneas situando-se dentro do intervalo de 0,714 – 0,715. Para as amostras de solo SL03, SL04 e SL05, as razões situam-se entre 0,714722 e

0,715690. Os pontos SD04, SD05 e SD06 apresentaram razões muito homogêneas de 0,715017 a 0,715411.

5.7 Isótopos de Pb

As composições isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) dos solos e sedimentos de fundo da região do Rio Mampituba são apresentadas na tabela 5.11 e figura 5.15. As concentrações de Pb variam de 13 a 17 mg/kg.

Tabela 5.11 Razões isotópicas de Pb da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb (mg/kg)
SL2	18,74581	15,65843	38,74558	2,06691	0,83530	17
SL3	18,86736	15,68058	38,82511	2,05777	0,83110	14
SL4	18,86857	15,67984	38,82634	2,05774	0,83100	13
SL5	18,70929	15,65784	38,74551	2,07092	0,83691	13
SD5	18,78767	15,67787	38,78817	2,06458	0,83448	14
SD6	18,78211	15,68773	38,77742	2,06455	0,83523	15

A figura 5.16 apresenta a variação das razões isotópicas de Pb contra o inverso da concentração de Pb (em mg/kg) para os solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba. Segundo o gráfico das razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $1/\text{Pb}$, à medida que aumenta o teor de Pb das amostras, de modo geral, o valor as razões isotópicas diminuem, com exceção da amostra SL5 (canto inferior direito dos gráficos citados), que tem baixo teor de Pb associado a baixas razões isotópicas de Pb. Ainda na figura 5.16, para os gráficos das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $1/\text{Pb}$, ocorre exatamente o contrário: à medida que aumenta os teores de Pb, as razões isotópicas de Pb citadas também aumentam, com exceção da amostra SL05 que apresenta baixo teor de Pb associado a razão isotópica de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) relativamente mais alta.

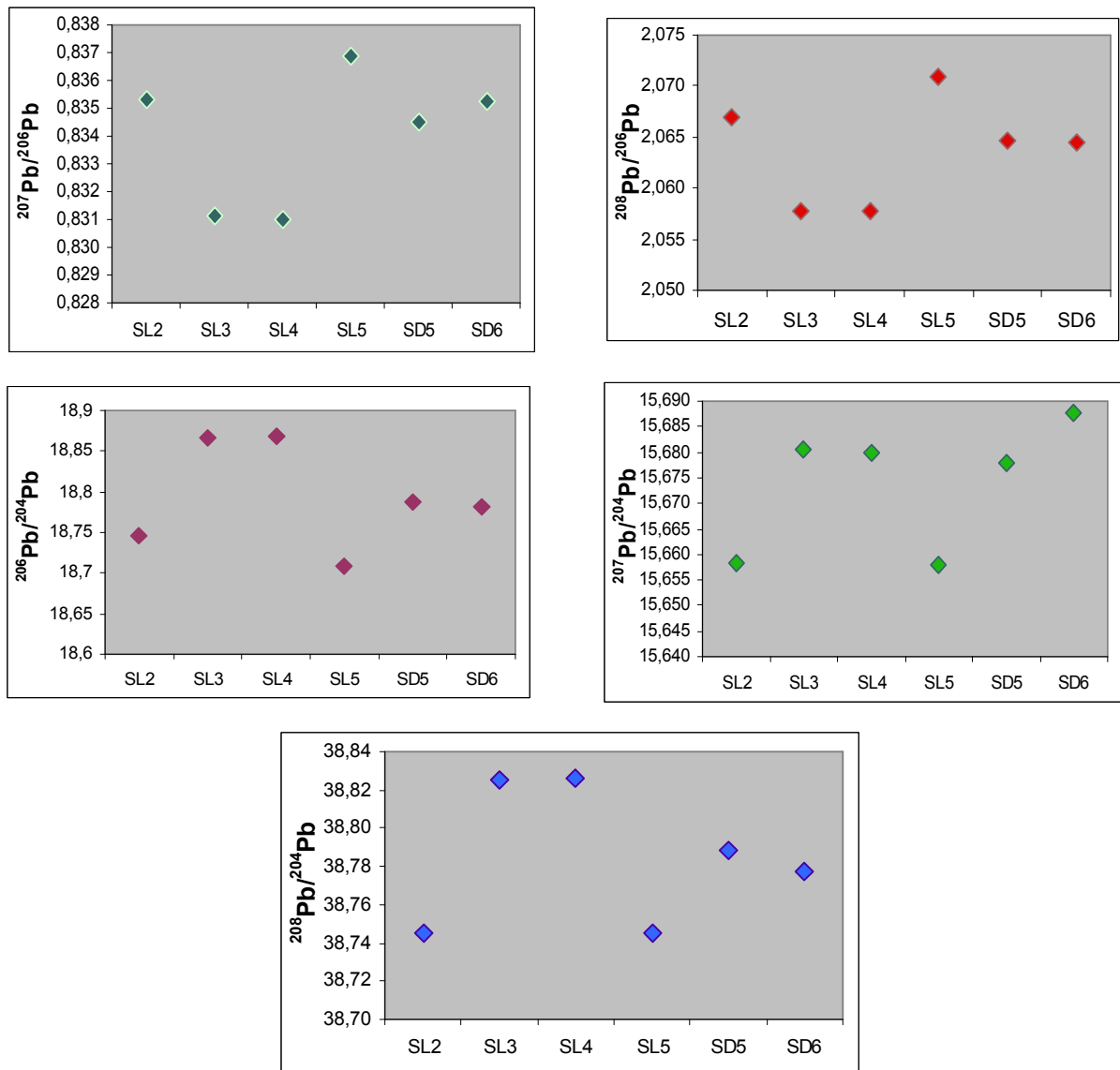


Figura 5.15 Distribuição espacial das razões isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba.

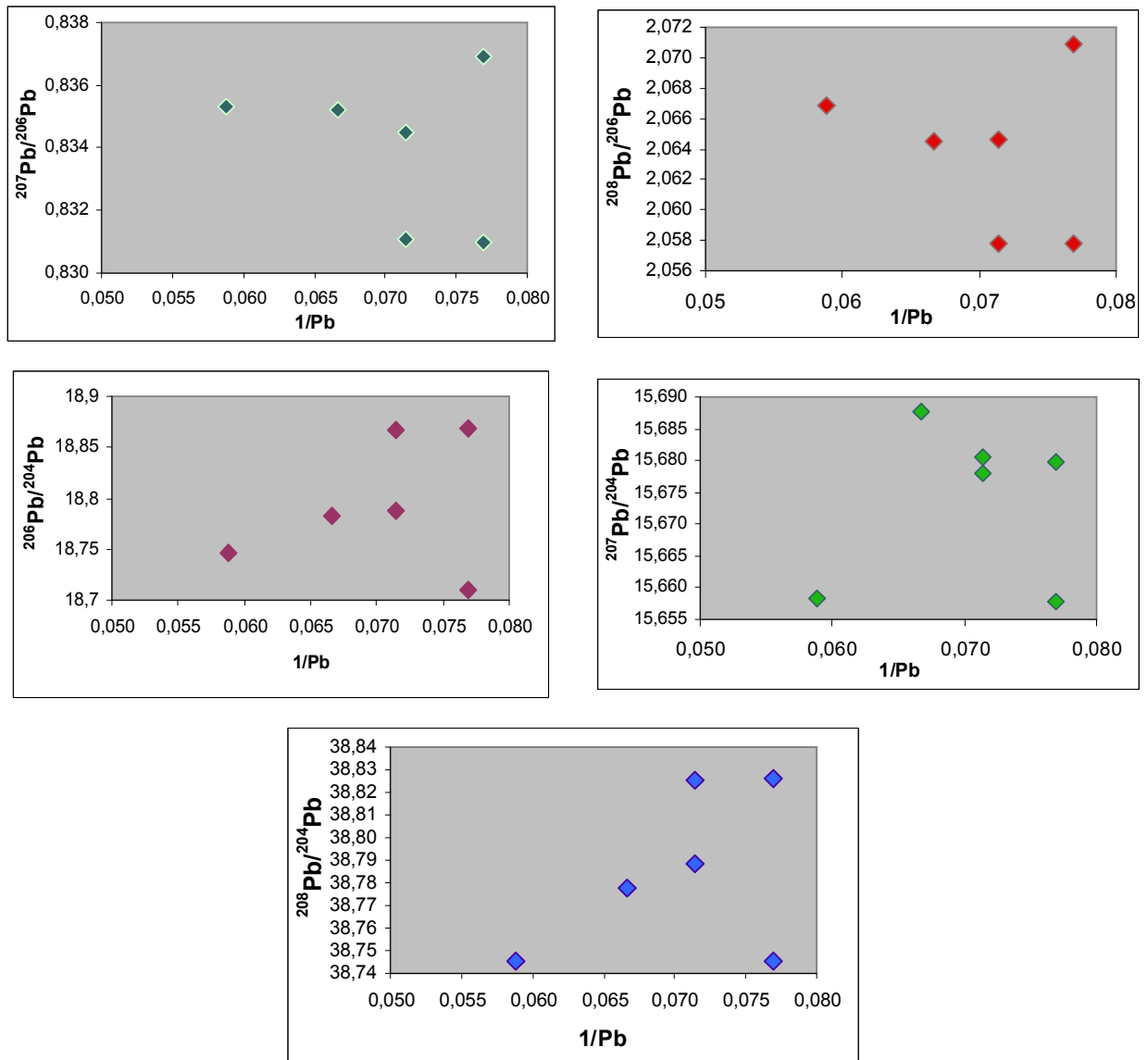


Figura 5.16 Distribuição espacial das razões isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) versus o inverso da concentração de Pb (em mg/kg) da fração fina (FF<0,062mm) dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba.

Capítulo 6 – Geoindicadores e Razões Isotópicas de Sr e Pb – uma discussão para o Rio Mampituba (RS/SC)

6.1. A Influência Marinha na Geoquímica das Águas

O Rio Mampituba é considerado como um rio de 3ª ordem (Strahler, 1952), sendo portanto, um rio de pequeno porte. É caracterizado por um regime fluvial meandrante, de baixa energia, drenando áreas associadas aos terraços lagunares dos Sistemas Laguna-Barreira III e IV (Figueiredo, 2005). Na região da foz, o Rio Mampituba pode ser considerado como um estuário (Guerra, 1997), ou seja, as porções finais de um rio sujeitas aos efeitos das marés. No Mampituba, estes efeitos de maré são sofridos alguns quilômetros a montante da foz, uma vez que em maré alta ocorre uma inversão do fluxo de água em boa parte de seu percurso final, causando entrada de água salgada do oceano para o rio.

Devido ao grande lançamento de efluentes domésticos *in natura*, ricos principalmente em coliformes fecais, as águas do rio encontram-se com a sua qualidade grandemente comprometida (Soares, 1995). Apesar disso, é um rio fartamente piscoso e sustenta uma expressiva colônia de pescadores, cuja sede está baseada em Passo de Torres. Ambas as margens dos rios são densamente habitadas (Inácio, 2004).

Foram escolhidos sete (07) pontos como regiões representativas para a caracterização das águas, dos sedimentos de fundo e dos solos da bacia de drenagem do Rio Mampituba (ver Figs. 3.1 e 3.2). Os pontos de amostragem foram selecionados com base nas características geológicas da área adjacente, na ocupação do solo, no encontro dos afluentes do rio e na facilidade de acesso.

As coletas das amostras de água foram realizadas em fevereiro/2004 (período seco), agosto/2004 (período úmido) e março/2005 (período seco). Os períodos seco e úmido foram designados para este trabalho com base no balanço hidrológico da região de Torres, Já as coletas de solos e sedimentos foram realizadas nas regiões imediatamente adjacentes aos pontos onde foram coletadas as amostras de água, no mês de dezembro de 2005 (período seco).

As águas do Rio Mampituba apresentam praticamente as mesmas características químicas das águas médias da América do Sul e da composição Global (composição média dos principais rios mundiais). Porém, no período úmido, há uma

forte mudança de comportamento de suas águas na região do curso inferior, quando ocorre enriquecimento em Na, Mg, K, SO₄ e Cl em relação ao período seco, devido a forte ação das águas marinhas nessa região.

De acordo com os dados obtidos, a composição química das águas do Rio Mampituba é influenciada principalmente por dois fatores: a litologia da área da bacia de drenagem e o *input* de águas oceânicas e sais cíclicos. A influência marinha é dominante na região do curso inferior da bacia durante o período úmido, devido ao efeito das marés de enchente e vazante.

Allen (1997) ressalta que um grande número de processos na bacia de recepção pode afetar a dinâmica de fluxo do rio, incluindo correntes de maré, ondas geradas por ventos superficiais, influência dos ventos e outras correntes costeiras. Fortes correntes de maré podem ser bastante efetivas no processo de mistura entre as águas do rio e as águas oceânicas. A atividade de ondas em costas de alta energia também pode realçar esta mistura e concentrar a deposição de sedimentos próxima à linha de costa.

A região costeira do Rio Grande do Sul é submetida a um regime de micromarés, segundo a classificação de Davies (1964). Incidem sobre a costa ondulações geradas no Oceano Atlântico Sul e vagas geradas pelos fortes ventos locais de verão e primavera, provenientes de NE. A maré astronômica é semi-diurna, com amplitude média de 0,25 m, sendo que a maré meteorológica pode alcançar até 1,20 m (Almeida *et al.*, 1997). Especialmente durante os meses de outono e inverno, o regime normal das ondas é episodicamente perturbado pela ocorrência de ondas de tempestade (*storm waves*) associadas à passagem de frentes frias provenientes do sul. Estas ondas de alta energia são responsáveis pelos impactos erosivos mais visíveis ao longo da linha de costa (Calliari *et al.*, 1998). Além disso, os ventos fortes do quadrante sul nesta época favorecem o represamento das águas e aceleram as correntes de enchente, propiciando um aporte de sedimentos para o interior dos rios (Antiqueira & Calliari, 2005).

Assim, a composição química das águas do curso inferior da bacia do Rio Mampituba para o período úmido reflete esta mistura entre as águas fluviais e oceânicas (Fig. 6.1). No período seco, a região de interação entre ambas se restringe basicamente à região da foz (P7). Porém, no período úmido, a zona de influência marinha se estende até às regiões de P4 (Rio Verde) e P5 (Rio do Sertão).

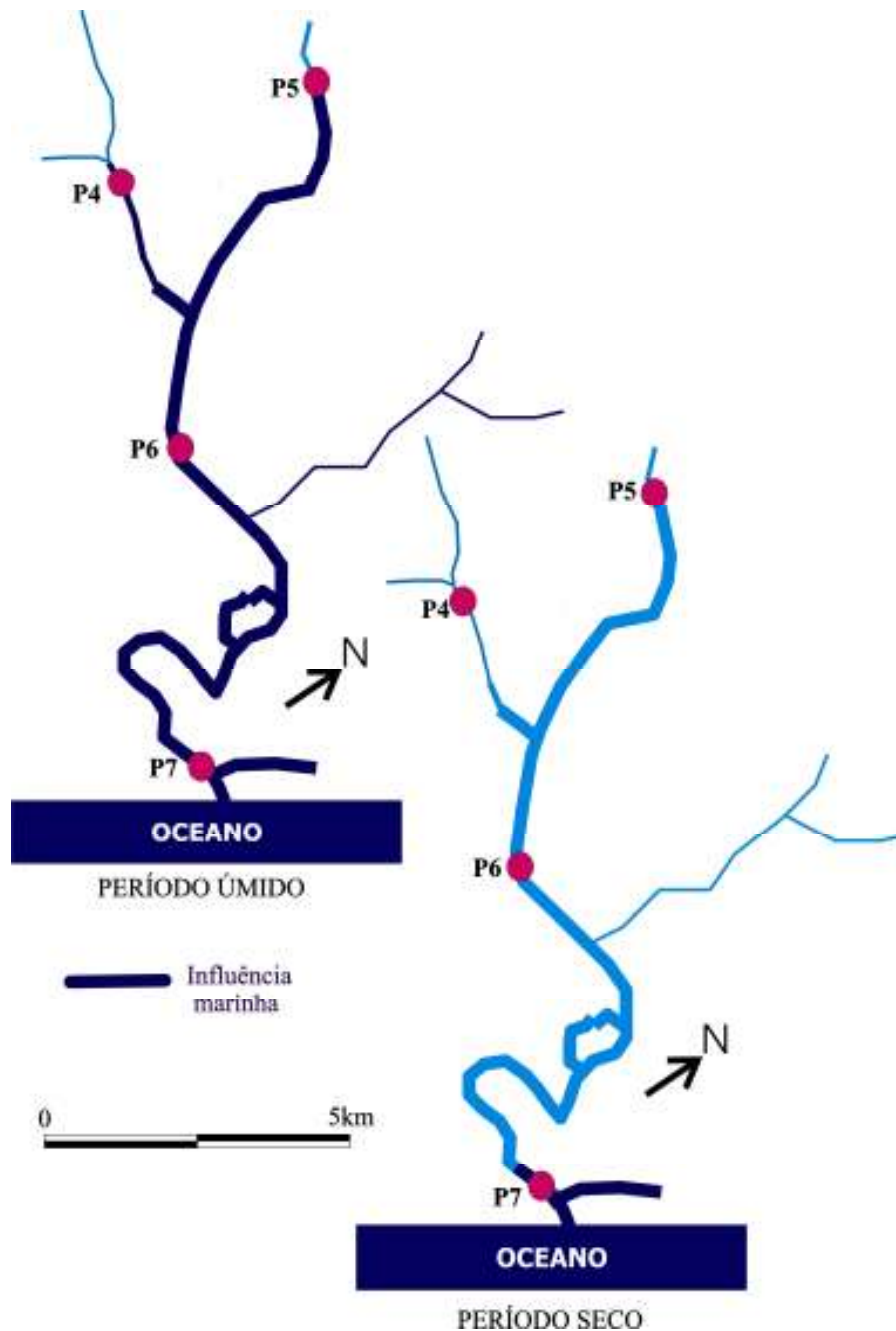


Figura 6.1 Evolução sazonal da zona de influência marinha no curso inferior da bacia de drenagem do Rio Mampituba (2004-2005).

Nesta região de mistura estuarina, o canal fluvial é percorrido pelas correntes de maré. A amplitude das marés é determinante na caracterização dos estuários. No caso dos estuários micro-mareais o alcance da entrada da maré no rio faz-se até pouca distância da costa. No caso dos estuários macromareais acontece o

contrário. Se a ação das marés enfraquece, outras ações (ondulação, deposição de sedimentos continentais) podem tornar-se dominantes (Paskoff, 1985).

As duas forças essenciais em ação nesta zona de mistura são a força da corrente fluvial e a força das marés. A importância da corrente fluvial depende da vazão e da velocidade com que as águas chegam ao estuário. A corrente fluvial é contrária à força da maré enchente, mas pode sofrer um reforço significativo pela corrente da vazante. Ao chegar ao estuário, a força da corrente fluvial é amortecida, devido à redução do declive de fundo e à resistência oferecida pela água do mar, terminando por anular-se. A maré enchente avança ao longo do canal fluvial até distâncias variáveis de acordo com a vazão do rio e à amplitude das marés. À medida que a maré enchente vai avançando ao longo do dia, a sua amplitude vai sendo reduzida, até desaparecer completamente.

No máximo de maré alta, o nível do mar é mais elevado que o nível da água do rio; daí a entrada da água do mar ao longo do rio, ou enchente. Por outro lado, no máximo de maré baixa, o nível da água fluvial é mais alto que o nível do mar, porque a água do rio se juntou à água marinha durante a maré enchente. Por isso, a favor desse desnível, se faz uma descarga, durante a vazante, que pode atingir velocidades elevadas.

Na figura 6.2 observa-se como varia a velocidade no estuário segundo o nível da maré. Durante as marés baixa e alta não há corrente alguma e a água está praticamente parada. É nos momentos que a maré está no seu ponto médio que se atingem velocidades mais elevadas. Este fato tem importantes conseqüências em termos de sedimentação, já que a ausência de corrente durante a maré alta vai produzir a deposição de sedimentos transportados em suspensão ou resultantes da floculação de argilominerais com origem fluvial em contato com as águas marinhas ricas em íons (Pethick, 1984).

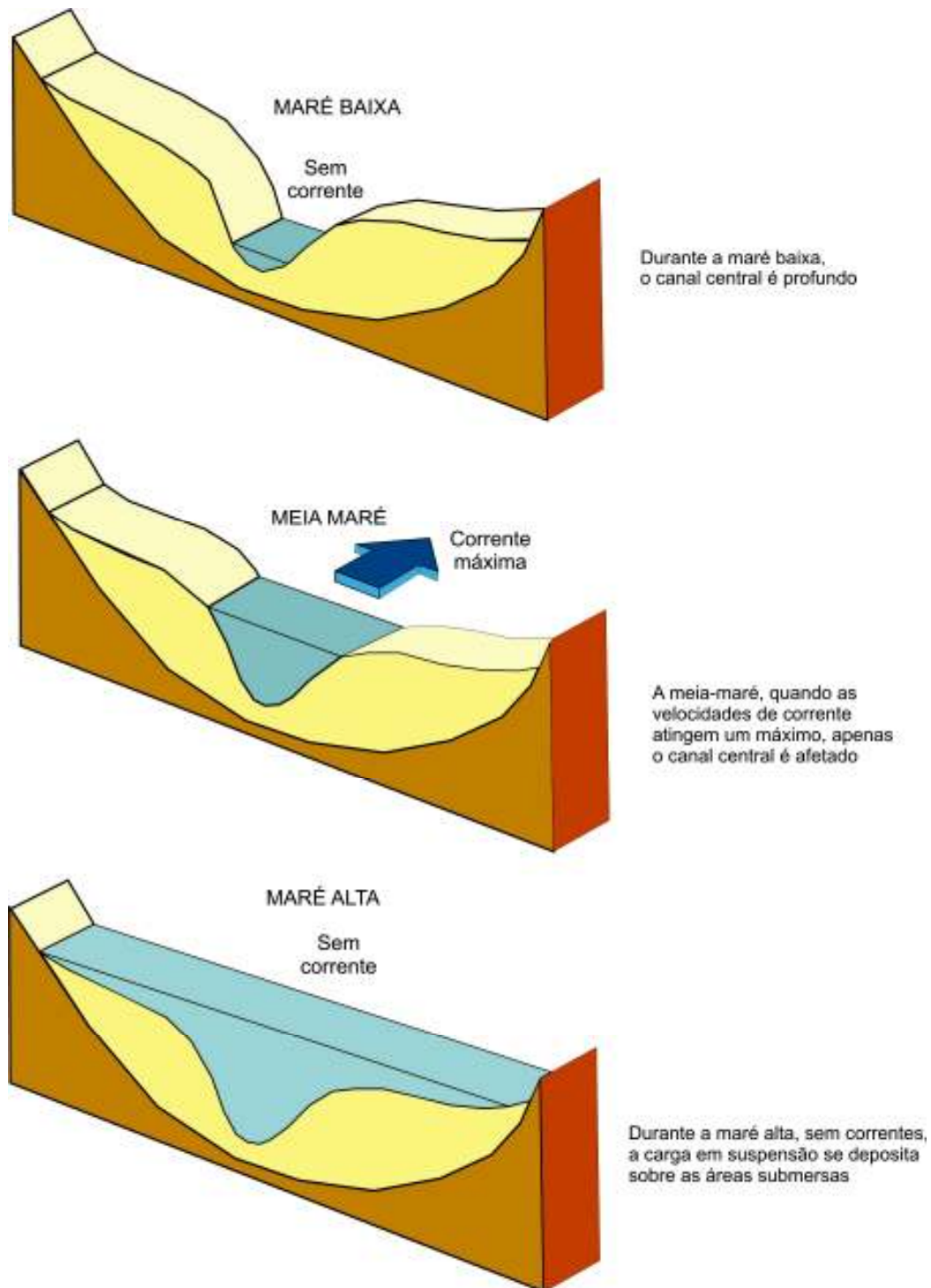


Figura 6.2 A relação entre velocidade das águas e o estágio da maré é completamente distinto das condições do rio. Velocidades de maré são mais altas á meia maré e reduzidas a zero nas marés baixa e alta. A figura ainda apresenta a resposta morfológica da seção transversal estuarina para este regime (modif. Pethick, 1984).

Se, em uma situação de cheia, coincidirem marés altas e uma sobre-elevação meteorológica do tipo *storm surge*, o rio não consegue escoar a água que transporta. Esta vai acumulando-se, fazendo subir o respectivo nível junto à foz e originando cheias importantes. Esse fenômeno pode ser particularmente intenso em rios que se mantenham encaixados perto da foz, porque num vale estreito a cheia tem a tendência a subir mais rapidamente.

A entrada da maré em um estuário se faz através da salinidade (Paskoff, 1985) que normalmente vai muito além da maré puramente dinâmica. Como a água do mar é mais densa, existe a tendência da água doce sobrenadar a água salgada. Porém há sempre alguma mistura, cuja intensidade depende das velocidades relativas e dos volumes das duas correntes.

Designam-se por *correntes residuais* as correntes de mistura entre as águas do rio e do mar (Pethick, 1984). A forma como se organizam estas correntes nos estuários depende da relação entre a quantidade de água marinha e fluvial. Há 3 tipos de situações:

- 1) estuários de cunha salina, em que predomina a corrente de água doce;
- 2) estuários com uma mistura parcial, em que predomina a corrente de maré;
- 3) estuários com uma mistura total, que são estuários muito largos em que as marés predominam.

Nos estuários de cunha salina, uma pequena amplitude de maré coexiste com uma grande descarga fluvial. Uma vez que as águas do mar são mais densas que as águas do rio, elas insinuam-se sob as águas fluviais constituindo uma cunha salina. A mistura entre a água doce do rio e a água do mar é pouco intensa. Como as correntes residuais são fracas, a carga de fundo do rio dificilmente é transportada até o mar, parando junto ao vértice da cunha. A pequena amplitude da maré ainda dificulta mais a mistura das águas. A corrente fluvial domina os processos deste tipo de estuário. A carga sólida que é trazida ao vértice da cunha acumula-se aí e pode formar barras de material relativamente grosseiro. A maior parte da carga em suspensão vai ser carreada até o mar, onde se deposita rapidamente e dada a pequena amplitude de maré pode originar deltas.

Nos estuários com uma mistura parcial, o fluxo do rio é relativamente fraco e a mistura entre água doce e salgada é muito mais intensa (Fig. 6.3). Por isso,

para restabelecer o equilíbrio, há uma substituição por nova água salgada. Isso, juntamente com fortes correntes de maré provoca uma entrada de sedimentos marinhos para dentro do estuário. Aqueles de granulometria grossa serão depositados rapidamente, porém os mais finos poderão chegar até o limite de alcance da maré salina.

Os estuários em que há mistura total de águas apresentam aberturas maiores que 500 metros e podem não ter variações de salinidade na vertical, mas apresentam variações intensas na horizontal. Paskoff (1985) introduz uma idéia interessante: uma diminuição do caudal devido a uma estiagem, juntamente com a existência de marés vivas, pode transformar um estuário do tipo 1 (estuários de cunha salina), temporariamente, num estuário do tipo 2 (estuários com mistura parcial).

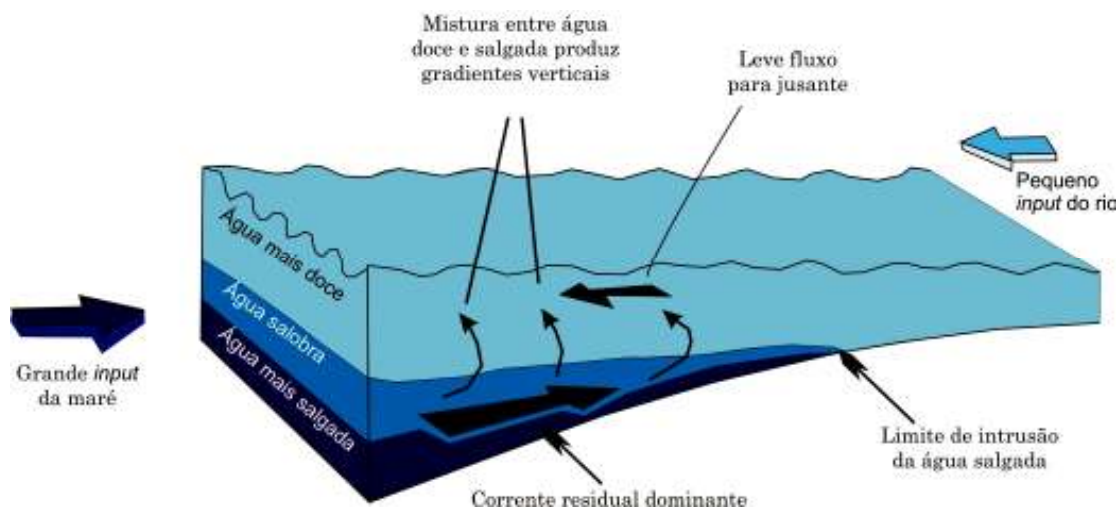


Figura 6.3 Correntes residuais em um estuário de mistura parcial (modif. Pethick, 1984)

Esta zona de influência marinha no Rio Mampituba pode ser observada através da distribuição sazonal e espacial de certas características das suas águas. A distribuição dos teores de sólidos totais dissolvidos é a que melhor exemplifica este comportamento.

6.2 Os Sólidos Totais Dissolvidos e o Produto Sedimentar do Rio Mampituba

Os teores de sólidos totais dissolvidos (STD) foram expressivamente mais elevados na região dos cursos médio e inferior da bacia (P4, P5, P6 e P7) quando comparado ao período seco, associados a elevados níveis de condutividade elétrica e cloretos. Além do efeito das marés, esta região da bacia abriga a maior densidade populacional e de atividades agrícolas, também contribuindo para o incremento de teores de sais dissolvidos nas águas do rio.

Deste modo, com relação aos sólidos totais dissolvidos, as águas da bacia do Rio Mampituba não apresentam restrições de uso como água potável nem como água de irrigação durante o período seco, com exceção da região da foz (P7 = 1800 mg/L). Já no período úmido, as regiões dos cursos médio e inferior (P5 – P7 >1000 mg/L) não apresentam condições adequadas devido ao alto teor de sólidos dissolvidos presente nas águas, não sendo recomendado o uso para irrigação nem para consumo humano.

Desconsiderando a região na época de forte influência marinha, observa-se que as águas do Rio Mampituba apresentam concentração de STD abaixo da média dos rios mundiais de 100 mg/L (Berner & Berner, 1996), com teores relativamente baixos de 21 mg/L a 95 mg/L.

A concentração média de STD e os dados da descarga média específica das águas do Mampituba (SEMA, 2002) nas proximidades da foz foram usados para calcular o produto sedimentar (material exportado pelas águas do Rio Mampituba). Este produto é calculado como (Chen *et al.*, 2002):

$$P_S = [STD] \cdot D_{Me}$$

onde P_S é o produto sedimentar, $[STD]$ é a concentração média dos sólidos totais dissolvidos, e D_{Me} é a descarga média específica nas proximidades da foz sem influência da maré.

Deste modo, o produto sedimentar exportado pelas águas do Rio Mampituba até as proximidades da foz, sem influência da maré, é da ordem de 110 a 120 t/ano/km². Comparados aos produtos sedimentares dos rios da América do Sul (Tab. 6.1; FAO, 2005), o produto sedimentar do Rio Mampituba pode ser considerado relativamente alto.

Tabela 6.1 Produto Sedimentar de Rios da América do Sul (modif. FAO, 2005)

<i>Rio</i>	<i>País</i>	<i>Área da bacia</i> <i>(km²)</i>	<i>Precipitação</i> <i>(mm/ano)</i>	<i>Produto Sedimentar</i> <i>(t/km²/ano)</i>
Grande	Porto Rico	230	-	1800
Chira	Peru	20000	-	1000
Aconcagua	Chile	2060	471	237
Negro	Argentina	100000	-	140
Orinoco	Venezuela	949350	1750	100
Paraná (foz)	Argentina	2304121	1750	39
Amazonas (foz)	Brasil	6130515	2000	66
Uruguai	Uruguai	240000	-	45
São Francisco	Brasil	630000	-	10

6.3 pH, Alcalinidade e Condutividade Elétrica

Com relação ao pH, o Rio Mampituba apresentou um caráter levemente ácido a neutro no período seco (pH de 6 a 7,6), enquanto no período úmido as amostras apresentaram-se mais alcalinas, estando seus valores dentro do intervalo sugerido para consumo humano e proteção de ecossistemas aquáticos. Porém, é importante ressaltar que, segundo o histórico (1994-2006) de valores de pH monitorado pela FEPAM para essas águas, observa-se que, sem dúvida, este rio apresentou característica mais ácida que básica, visto a grande ocorrência de valores abaixo do pH neutro (=7). As ocorrências abaixo da faixa do intervalo *optimum* (abaixo de 6,5) para espécies aquáticas também são altas, gerando um ambiente que promove crescimento lento da maioria das espécies, principalmente nas regiões dos pontos P6 (BR 101) e P7 (foz).

A importância de se ter valores de pH na faixa de 7,2 a 7,8 está relacionada a algumas questões importantes como:

- conforto dos banhistas: visto que evita irritações dos olhos e da pele de usuários quando utilizada para fins de balneário;
- corrosão: baixos valores de pH podem contribuir para corrosividade e agressividade em sistemas de recirculação de águas;
- incrustações: valores altos de pH possibilitam a formação de incrustações nas tubulações de sistemas de encanamento de águas;

- algas: pH acima de 8,0 favorece o crescimento de algas.

Os solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba variam de fortemente a moderadamente ácidos, segundo a classificação de Meurer (2004). Os valores mais ácidos para os solos foram encontrados na região de Molha Coco (SL02), enquanto os sedimentos de fundo são mais ácidos na região de Rio do Sertão e da Rodovia BR 101.

Segundo Von Uexkull & Mutert (1995), os solos ácidos ocupam cerca de 3,95 bilhões/ha (aproximadamente 30%) dos solos mundiais, com exceção das regiões polares. Na região tropical da América do Sul, os solos ácidos ocupam 85% da área total (Cochrane, 1991). O território brasileiro é composto por cerca de 70% de solos ácidos (Quaggio, 2000). Um levantamento realizado em cerca de 60.000 amostras de solos coletadas no estado do Rio Grande do Sul indicou que 70% delas apresentaram pH em água inferior a 5,5, que é o valor de referência para indicar solos que podem apresentar problemas de toxidez de alumínio e manganês para vegetais e microrganismos (Drescher *et al.*, 1995; Meurer, 2004). Esta acidez, indicada pelos baixos valores de pH, é representada pelos altos teores de hidrogênio (H^+) e alumínio (Al^{3+}), aliada a carência de bases trocáveis como cálcio (Ca^{2+}) e o magnésio (Mg^{2+}).

A formação dos solos ácidos é o resultado da combinação de muitos fatores, com grande importância para as condições climáticas, em termos de alta temperatura e intensidade de chuvas. Estas condições favorecem a rápida decomposição da rocha com a lixiviação de bases trocáveis e a conseqüente alteração do solo e formação da acidez (Adams, 1984). O pH, que indica o grau de acidez do solo, é de extrema importância, pois determina a disponibilidade de nutrientes contidos no solo ou a ele adicionados e também a assimilação dos nutrientes pelas plantas.

Quanto aos níveis de alcalinidade total das águas do Rio Mampituba, estes variam de 11 a 112 mg/L, com média de 29 mg/L, sendo categorizado como águas de baixa alcalinidade, apesar de apresentar alcalinidade moderada na região da foz no Oceano Atlântico durante o período úmido, atribuído à influência marinha.

Através dos dados de condutividade elétrica dos solos e sedimentos de fundo, observa-se o aumento da salinidade dos sedimentos em direção a região da foz, com um acúmulo acentuado de sais na região do Rio do Sertão (SD05). A alta condutividade elétrica observada nos solos de Rio Verde (P4) está relacionada ao alagamento através da água de irrigação, proveniente do próprio Mampituba. Estes

solos apresentavam-se intensivamente cultivados com arroz irrigado no período de coleta das amostras.

6.3 Sulfato e Enxofre Total

O sulfato presente em excesso no curso inferior da bacia parece ser predominantemente de origem marinha e antropogênica. Analisando a razão de Ca/SO_4 (Fig. 6.4) observa-se que, no período úmido, estas razões são muito parecidas com as razões encontradas na região da foz durante o período seco e sob ação de influência direta marinha (baixo Ca/SO_4). Assim, pode-se dizer que a origem do excesso de SO_4 nas águas durante o período úmido se deve a influência das águas marinhas no rio Mampituba a partir da foz e à deposição atmosférica de sais cíclicos na bacia. No período seco, as razões ficam mais distintas e elevadas para o interior da bacia o que pode indicar que o SO_4 , apesar de seus baixos teores neste período, pode se originar do *input* antropogênico e do escoamento superficial de solos agrícolas. Deste modo, os efeitos combinados de deposição atmosférica de sais cíclicos, escoamento superficial e poluição antropogênica são as principais fontes de SO_4 nas águas do rio Mampituba. O mesmo comportamento é apresentado pela razão Mg/SO_4 (Fig. 6.5), confirmando a influência de origem marinha.

Os valores de enxofre total nos solos apresentaram-se relativamente baixos com variação entre 0,04 e 0,08 %. Por outro lado, os sedimentos de fundo variaram de 0,24 a 0,42 % de S total, sendo os valores mais altos encontrados em SD04 e SD05. Segundo EMBRAPA (1999), compostos de enxofre costumam se acumular em solos ou sedimentos permanentemente saturados, geralmente em água salobra. É muito comum estes materiais ricos em S acumularem-se em alagadiços costeiros, próximos à foz de rios que transportam sedimentos não calcários.

A concentração destes materiais ricos em S, na região do curso inferior do Mampituba, pode estar relacionada ao baixíssimo pH observado para os mesmo sedimentos. Segundo Chin (1982), estes materiais, quando drenados, sofrem violenta oxidação e seus compostos de enxofre formam ácido sulfúrico provocando drástica redução do pH.

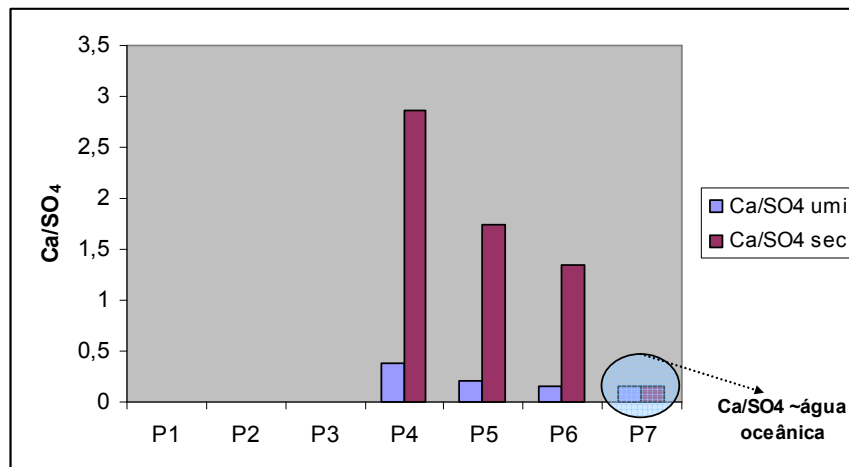


Figura 6.4 Evolução espacial e sazonal da razão Ca/SO₄ no Rio Mampituba (2004 – 2005)

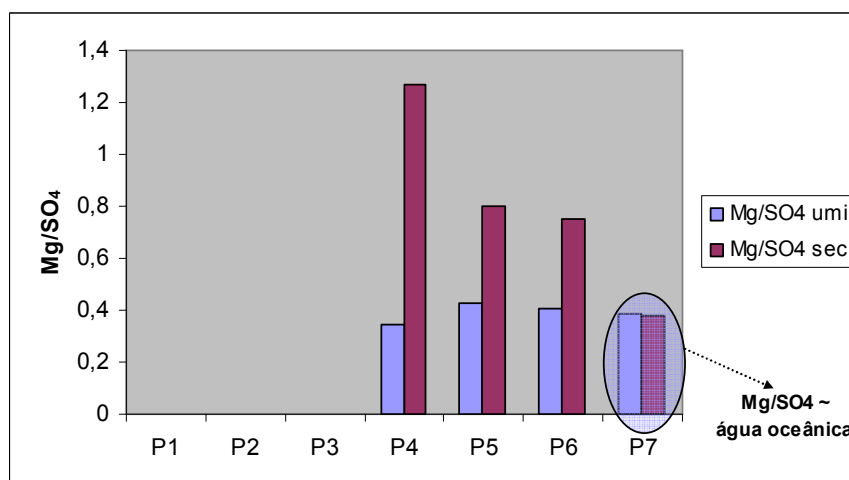


Figura 6.5 Evolução espacial e sazonal da razão Mg/SO₄ no Rio Mampituba (2004 – 2005)

6.4 Ferro

As águas do Rio Mampituba apresentaram alto teor de ferro na região dos cursos médio e inferior (P4 – P7), no período seco. Sua origem pode ser explicada pelo escoamento dos solos da bacia de drenagem, que apresentam forte enriquecimento deste elemento, bem como os sedimentos de fundo.

Por outro lado, para esta mesma região (P4 – P7), ocorre uma evidente redução dos teores de Fe das águas durante o período úmido. Isto pode ser explicado através da precipitação de Fe ao entrar em contato com as águas marinhas de salinidade mais alta que invadem as águas do rio pelo efeito das marés, mais fortes nesta época.

Durante o processo de mistura estuarina, os colóides particulados e dissolvidos flocculam devido à fortes variações de pH e força iônica (Dai & Martin, 1995). Estes processos estuarinos são considerados de grande importância na modificação dos fluxos de carga dissolvida fluvial para os oceanos. Um dos maiores exemplos é a remoção de ferro devido à flocculação de hidróxidos de Fe e colóides orgânicos (Eckert & Sholkovitz, 1976; Sholkovitz *et al.*, 1978).

Grande parte (> 90%) do Fe dissolvido floccula associado com a matéria orgânica de alto peso molecular (0,1 a 0,45 μ m) após a mistura das águas do rio com águas oceânicas de salinidade mais alta (Boyle *et al.*, 1977; Sholkovitz *et al.*, 1978). Nos rios, o Fe dissolvido ocorre associado a colóides orgânicos ou como óxidos de Fe, e ficam estabilizados em solução por uma carga superficial levemente negativa. Sob mistura com água do mar (alta força iônica), os cátions neutralizam os colóides, formando aglomerados que são retirados da solução por flocculação (Bergquist & Boyle, 2006).

Alguns problemas relacionados com o Fe nas águas, principalmente para águas de irrigação são:

- a ação dos equipamentos de bombeio: o calor, as bactérias e o potássio transformam o Fe reduzido em Fe oxidado, tornando-se uma fonte de entupimento dos gotejadores de irrigação;
- o Fe também é uma fonte de alimento para bactérias provocando a multiplicação destas especialmente após os filtros.

Alguns produtores agrícolas adotam os seguintes limites para balizar os teores de ferro aceitáveis para avaliação das águas de irrigação (Bucks & Nakayama, 1980; Ford, 1982):

- Fe < 0,2: teor desprezível;
- 0,2 > Fe > 1,5: teor aceitável;
- Fe > 1,5: muito forte.

Deste modo, quanto ao teor de Fe, as águas do Mampituba apresentam níveis altos, porém ainda aceitáveis para fins de irrigação. Em alguns pontos, as águas do Rio Mampituba são utilizadas para irrigação de lavouras de arroz.

Os solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba apresentaram forte enriquecimento em ferro em relação ao *background* natural da região formado pelas

rochas basálticas, com FE (fator de enriquecimento) variando entre 6,20 a 13, 33. Estes valores de Fe indicam poluição significativa neste elemento, segundo a classificação de Andrews & Sutherland (2004). Observou-se também que o FE do ferro é maior nas regiões próximas a área fonte, porém sofrendo redução em direção à região da planície de inundação. A fração ambientalmente disponível de ferro para os solos e sedimentos é alta e varia entre 60 a 100%.

Os solos do curso superior da bacia de drenagem do Rio Mampituba são classificados como Mesoférricos ($(8\% > Fe > 15\%)$), enquanto a planície de inundação abriga sedimentos de fundo e solos classificados como Hipoférricos ($< 8\%$).

6.5 Alumínio

Os teores de Al, detectados apenas a partir do curso médio da bacia em direção a foz, são altos (0,2 – 0,8 mg/L), estando entre 2 a 8 ordens de magnitude acima do limite permitido pela Resolução Conama 357/2005 (0,1 mg/L) para águas doces. Como no caso do ferro, os solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba também são enriquecidos em Al devido ao intenso a moderado processo de alteração química indicado pelos valores do *Índice de Alteração Química* (Fig. 6.6).

Os valores de IAQ dos sedimentos e solos do Rio Mampituba indicam que estes apresentam um médio grau de alteração, com exceção do solo na região do Molha Coco (SL02) que apresenta um alto grau de intemperismo químico. Os solos e sedimentos do Rio Mampituba foram sujeitos a processos de alteração onde o intemperismo químico atua de forma importante, através da remoção de Ca, Na e K e um enriquecimento relativo em Al. von Eynatten (2004) ressalta que vários fatores, tanto naturais como antropogênicos, estão envolvidos na determinação da composição dos sedimentos fluviais atuais, gerando um certo grau de incerteza sobre esta última; porém nenhum destes fatores é capaz de perturbar significativamente o *trend* geral do relativo enriquecimento de Al às custas dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos.

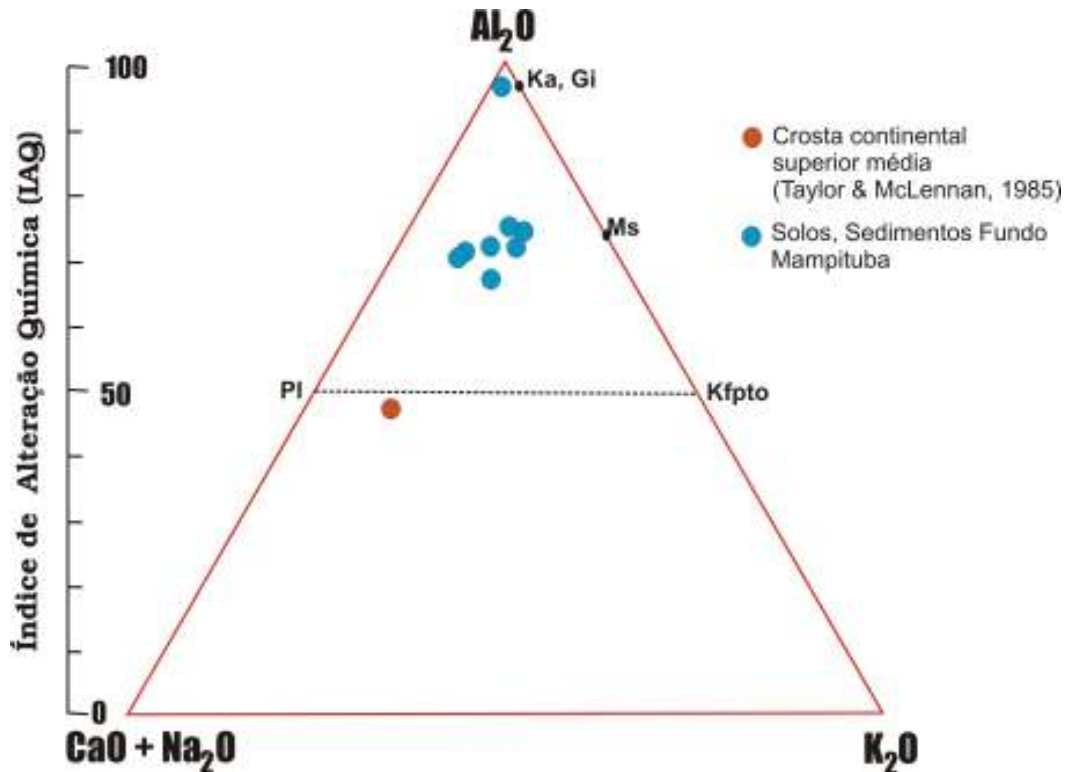


Figura 6.6 Diagrama ternário da composição química dos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba. O diagrama apresenta a posição de composições minerais selecionadas (Pl = plagioclásio; Kfpto = K-feldspato, Ms = muscovita, Ka = caolinita, Gi = gibbsita). Valores IAQ (Nesbitt & Young, 1982) estão dispostos à esquerda. (modif. von Eynatten, 2004)

O *input* de Al para as águas superficiais pode ocorrer através de uma série de processos, sendo que a deposição atmosférica deste elemento geralmente é muito baixa. Os estudos realizados em bacias de drenagem têm mostrado que os *inputs* de Al para as águas superficiais ocorrem, em grande parte, através da mobilização de Al derivado a partir do ambiente terrestre. Sob uma escala global, estes *inputs* estão associados com o material particulado derivado de solos/sedimentos. Garrels *et al.* (1975) estimou o fluxo global de Al fluvial em $76 \text{ mmol/m}^2\text{-ano}$, associando-o com o transporte de sedimentos, uma vez que o Al é abundante no material particulado mineral e relativamente insolúvel na maioria das águas superficiais. O Al associado com material mineral é relativamente indisponível para participação de transformações químicas e biológicas (Sposito, 1996).

Nos solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba, os teores de Al variam entre 6,5 a 13%, cuja disponibilidade para o ambiente varia entre 4,8 a 12%, considerada alta se comparado ao teor total presente nas amostras, sugerindo um risco alto de contaminação por Al para o meio ambiente. Porém, nas águas de Rio Mampituba não foram detectados teores de Al dissolvido, mostrando que este elemento ocorre na água apenas na forma particulada.

6.6 Zinco

Os teores de Zn foram elevados (0,47 -0,8 mg/L) apenas na região próximo aos vilarejos da região de montante da bacia (P2 e P3) durante o período úmido, estando acima do limite permitido para águas de Classe 2 (0,18 mg/L Zn; Resolução Conama 357/2005). Porém, nesta região há uma pequena concentração de comunidades e vilarejos, cujas atividades antropogênicas urbano-rurais podem ser as maiores contribuintes de Zn, bem como a ocorrência de maior escoamento superficial nos solos durante o período chuvoso.

Os teores totais médios de Zn encontrados nos solos e sedimentos da bacia são de aproximadamente 159 mg/kg, cujo percentual ambientalmente disponível oscilou entre 70 a 92 %, ou seja, bem acima do limite natural de 40% para o Zn em sedimentos superficiais (Souza *et al.*, 1986 *apud* Hatje, 1996).

6.7 Matéria Orgânica

O alto teor de matéria orgânica (MO) presente nas águas da região da foz do Rio Mampituba pode ser explicado, segundo a literatura existente, por dois motivos:

1) além das fontes de origem natural, há os *inputs* antropogênicos, que contribuem com MO para as águas. Dentre estes, os principais são os esgotos domésticos, descarregados muitas vezes diretamente ou após tratamento dentro dos rios. O escoamento de solos agrícolas tratados com produtos agroquímicos também fornecem teores de MO para as águas. No Rio Mampituba, a maior concentração de regiões agrícolas se dá no curso médio, enquanto a região da foz apresenta-se como a mais urbanizada e com maior lançamento de esgotos domésticos.

2) a região da foz, além de ser a mais urbanizada e por isso, ocorrer grande contribuição de matéria orgânica nas águas, é a que mais recebe influência da zona

marinha. Segundo Azam & Cho (1987), o maior reservatório de matéria orgânica está contido nas águas marinhas. É comum encontrar em zonas de mistura estuarinas, uma complexidade adicional devido à transformação de espécies químicas e biológicas sob gradientes de salinidade extrema (Mantoura, 1987).

O teor mais elevado de carbono orgânico total (COT) foi encontrado nos solos da região de Mãe dos Homens (SL01= 6,7%). Os solos da região do Molha Coco apresentaram teor muito baixo de COT (0,43%), enquanto os demais solos apresentaram teor baixo (2% de COT). Os sedimentos de Rio do Sertão (SD05) e BR101 (SD06) apresentaram teores relativamente médios de COT. Para fins de comparação, a Resolução Conama 344/2004 propõe o teor de 10% de COT como um valor alerta, ou seja, valor acima do qual representa possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição, em casos de avaliação de materiais de dragagem.

Além disso, a razão C/S dos sedimentos de fundo do Rio Mampituba, apesar de serem baixas, não indicaram a existência de condições anóxicas (C/S=3) nas regiões dos pontos P4, P5 e P6.

Boyd (1995) alerta que concentrações de carbono orgânico em sedimentos de fundo abaixo de 0,5% e maiores que 2,5 % resultam em baixa produção de peixes (no caso de ambientes aquáticos para piscicultura). Este autor associa baixos conteúdos de carbono orgânico com baixa produtividade de fitoplâncton e organismos de fundo, enquanto alto teor de carbono orgânico provoca condições anaeróbicas nos sedimentos de fundo. Uma produção média de peixes pode ser alcançada para teores de carbono orgânico entre 0,5 – 1,5%, enquanto teores de 1,5 – 2,5% de carbono orgânico estão associados com alta produção de peixes.

6.8 Isótopos de Sr: a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas, solos e sedimentos de fundo do Rio Mampituba

Os detritos resultantes da atuação de processos de intemperismo em áreas continentais são carreados principalmente pelos rios para as áreas marinhas. Sabe-se que as alterações químicas e mecânicas atuam sobre estes detritos desde o início do processo de transporte. Porém é com o aporte desses detritos especialmente em ambiente marinho que são observadas as primeiras e mais marcantes trocas físico-químicas. O termo

halmirólise (Hummel, 1922) é o que melhor define esta fase. Embora ainda pouco estudado (Packham & Crook, 1960; Muller, 1967; Robertson, 1974) sabe-se que os minerais detríticos transportados para o mar encontram um ambiente químico diferente daquele presente no estágio de intemperismo. Os processos relacionados com a *halmirólise* também são importantes para o processo de uniformização da razão isotópica do Sr em sedimentos recentes (Mizusaki, 1992).

As primeiras reações verificadas na interface sedimentos/água marinha e associadas com a *halmirólise* são as trocas iônicas que permitem a obtenção do equilíbrio químico exigido pelo novo ambiente. O íon Ca^{2+} , acompanhado do Sr^{2+} , presente na estrutura dos argilominerais, é substituído pelo Mg^{2+} , K^+ (neste caso juntamente com o Rb^+) ou Na^+ , componente normal da água do mar. Este processo é considerado extremamente rápido e para alguns autores ocorre no período de poucos dias (Robertson, 1974; Cordani *et al.*, 2004) e depende especialmente da CTC (capacidade de troca catiônica) do sedimento que, deve-se essencialmente à presença de argilominerais expansivos (como a esmectita).

Com a atuação dos processos de *halmirólise*, há uma alteração na composição química inicial do sedimento. Porém, não há na literatura corrente, evidências que mostrem que este processo favoreça a formação de novos minerais. No entanto, a eventual presença de halita tem sido associada a este processo (Robertson, 1974).

As amostras P1, P2 e P3, coletadas na região do curso superior do Rio Mampituba registram uma composição isotópica de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) compatível com o embasamento rochoso da bacia de drenagem (Fig. 6.7). Já as amostras da região da foz (P7) mostram assinaturas que correspondem ao intervalo apresentado pela composição isotópica da água oceânica (0,709). Nota-se porém, que os pontos P4, P5 e P6 variações significativas destes valores entre os períodos amostrados, sendo possível observar o avanço das águas marinhas até o ponto P6 e a zona de influência nas regiões de P4 e P5.

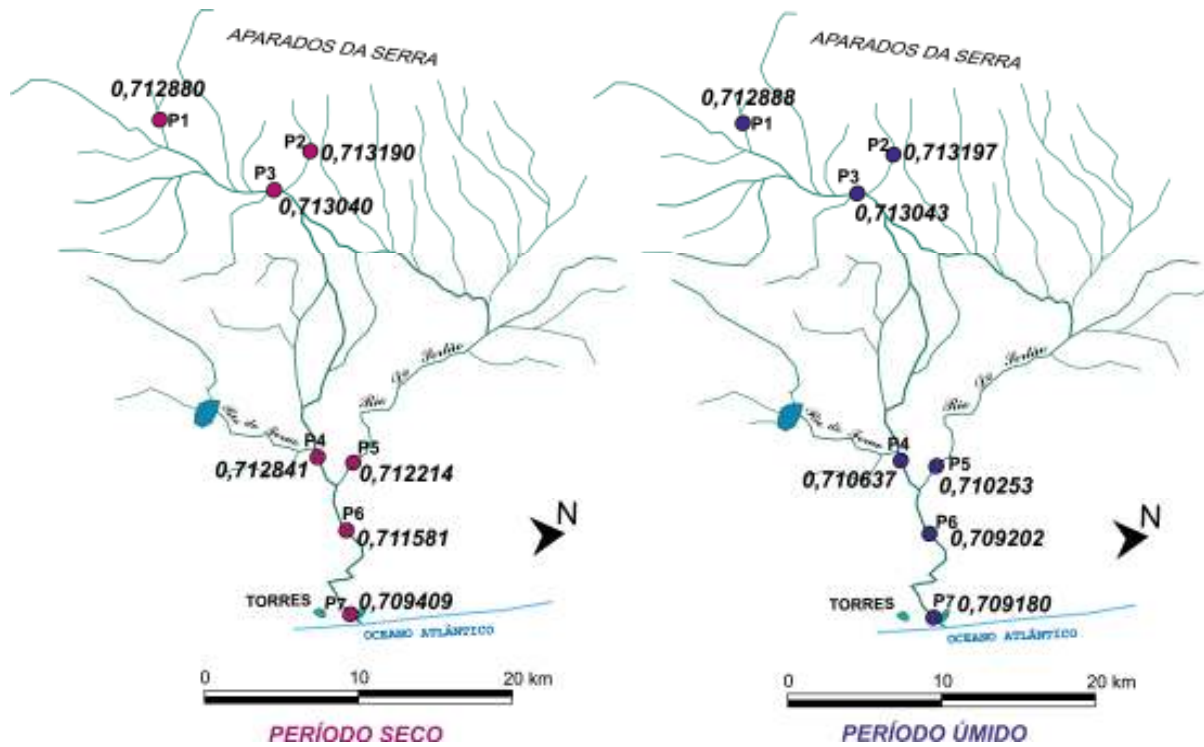


Figura 6.7 Esquema de distribuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas do Rio Mampituba (2004-2005)

A partir destas considerações pode-se dizer que o material presente nas águas do Rio Mampituba possui provavelmente a mesma fonte geoquímica (basalto Gramado) para todos os pontos amostrados, dependendo principalmente do intemperismo das rochas e escoamento dos solos, sofrendo uma forte influência durante o período de invasão de águas salinas e *inputs* de aerossóis na região do curso inferior da bacia. Assim, podemos dividir em três mecanismos de controle da composição química das águas (Fig. 6.8):

1) intemperismo de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral no curso superior do Rio Mampituba, onde as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas se concentraram no intervalo de 0,7130 a 0,7132, com baixas concentrações de Sr. Esta composição isotópica está dentro do intervalo reportado para o basalto Gramado (0,7075-0,7167; Peate *et al.*, 1992).

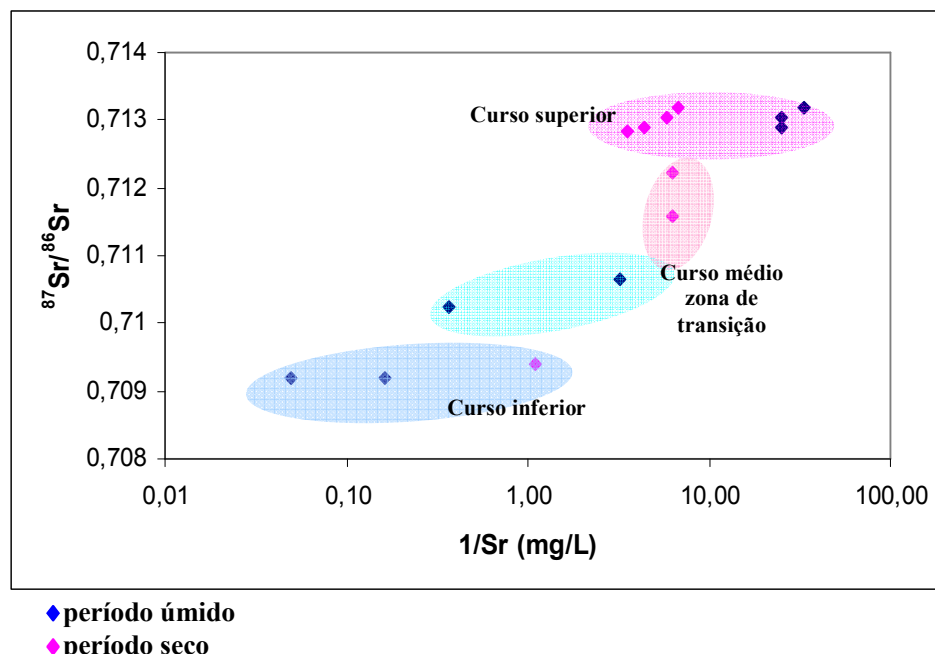


Figura 6.8 Relação entre a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus o inverso da concentração de Sr das águas do Rio Mampituba (períodos seco e úmido 2004-2005)(modif. Grosbois *et al.*, 2000).

2) a região da foz com concentrações mais altas de Sr e menores razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ representando a influência da água marinha ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7091$; Pickering & Owen, 1997).

3) a zona de transição: região do curso médio que apresenta razões diferenciadas devido a sazonalidade e à influência da fonte. Em outras palavras, durante o período seco, as águas do curso médio carregam maior quantidade de material proveniente do intemperismo das rochas; já no período úmido, as águas dessa mesma região apresentam razões isotópicas de Sr com maior contribuição do *input* marinho.

O material em suspensão presente nas águas do Rio Mampituba é composto predominantemente por quartzo (70%), plagioclásio (19%) e argilominerais (11%; illita, caolinita e esmectita). Na região da foz, área de influência marinha, há presença de halita (15%) nas águas. Este material em suspensão tem aspecto detrítico, com predomínio de fragmentos na fração sílica. As formas são irregulares, eventualmente cobertas por material de granulometria mais fina caracterizado como óxidos de ferro e manganês.

Assim, para o material em suspensão que apresentou valores de razão $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ próximos da marinha, pode-se supor que um processo do tipo halmirólise está ocorrendo e resulta na uniformização/homogeneização da razão isotópica em torno daquela da água do mar (Mizusaki, 1992; Cordani *et al.*, 2004). Isto é evidenciado pela redução das razões de $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nesta região e pela presença de halita nestas amostras.

A mineralogia da fração fina (FF < 0,62 mm) dos solos e sedimentos de fundo é dominada por quartzo. Plagioclásio também está presente, refletindo a composição do embasamento rochoso. Dentre os argilominerais (4-11%), a composição principal é formada por caolinita (20 – 79%); esmectita (20-76%) e ilita (4 – 30%).

As rochas são submetidas ao intemperismo, um processo de desagregação de baixa temperatura e que condiciona os teores de Rb e Sr bem como a razão Rb/Sr dos futuros depósitos sedimentares. O comportamento do Rb e Sr, durante o intemperismo, está relacionado a alteração diferencial dos minerais que os contém. Minerais com K e conseqüentemente Rb (como o feldspato potássico) são mais resistentes aos processos intempéricos em relação aos minerais que contém Ca e Sr (plagioclásio).

O Ca é lixiviado desde os estágios iniciais do intemperismo, mas o K é acumulado e somente será afetado por processos de lixiviação em estágios avançados de intemperismo. O Rb e Sr acompanham este comportamento e assim o Sr é facilmente lixiviado das rochas intemperizadas quando comparado ao Rb. A relação Rb/Sr de uma rocha alterada aumenta em relação àquela da rocha não alterada. Clauer (1981) mostra que, em perfis de intemperismo, os processos aí atuantes parecem produzir a perda preferencial de Sr relativo ao seu isótopo radiogênico. O equilíbrio isotópico é alcançado entre o Sr remanescente nos argilominerais e o meio ambiente.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos solos e sedimentos de fundo (Fig. 6.9) da bacia de drenagem revelaram-se mais altas que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observadas para as águas superficiais do Rio Mampituba. No entanto, estas razões estão dentro dos intervalos apresentados pelo *background* da região formado pelas rochas da Formação Serra Geral (basalto Gramado e riolitos Palmas) (Fig. 6.10). Apenas uma amostra, correspondente ao solo da região do Molha Coco (SL02), apresentou baixíssimo conteúdo de Sr, mas com razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ semelhante ao do riolito Palmas e Formação Botucatu.

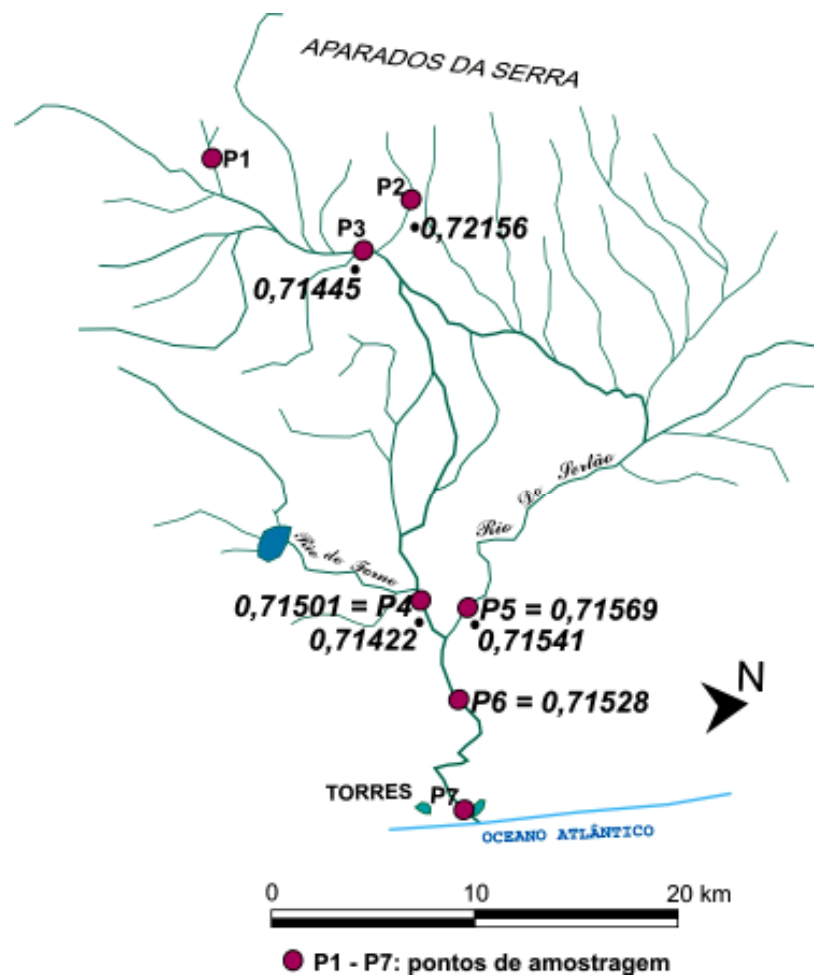


Figura 6.9 Esquema de distribuição das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba (modif. Moura *et al.*, 2004)

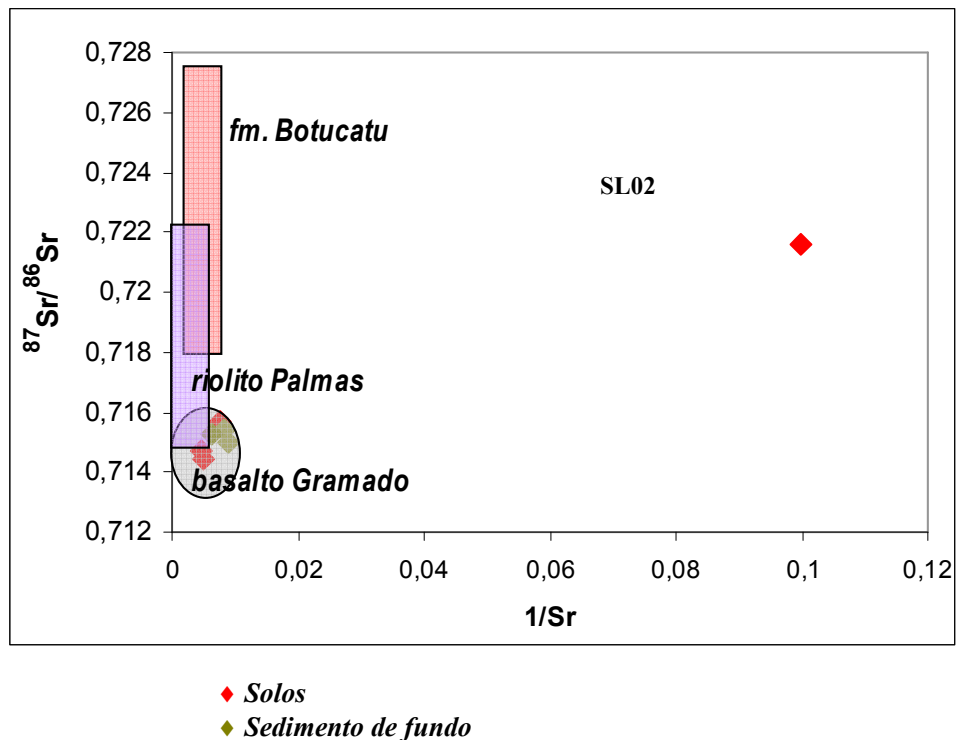


Figura 6.10 Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus o inverso da concentração de Sr dos solos e sedimentos da bacia do Rio Mampituba (dados do basalto Gramado e riolito Palmas de Peate *et al.*, 1992; dados da Fm. Botucatu de Thomaz-Filho *et al.*, 1976).

A partir destas considerações, pode-se dizer que os materiais componentes dos solos e sedimentos foram originados principalmente a partir do material parental (*background rochoso*) natural da região e transportados por processos erosivos. Aparentemente, não acusam nenhum tipo de *input* antropogênico.

Isso também pode ser comprovado através da relação entre Sr, Ca e Na. As relações entre Sr (estrôncio) e certos elementos que distinguem fontes silicatadas (Na, K) de rochas carbonáticas (Ca, Mg) foram utilizadas na investigação das fontes dos elementos dissolvidos no Rio Mampituba. A comparação das razões Ca/Na e Sr/Na produziu um gráfico (Fig. 6.11) onde apresentaram-se dois *trends* sazonais distintos: o período seco (seta rosada) apresenta razões Ca/Na e Sr/Na bem mais elevados do que o período úmido. Já no período úmido, observa-se uma forte redução nas mesmas razões. A região da foz (P7) é a única a não apresentar variação sazonal para estas razões.

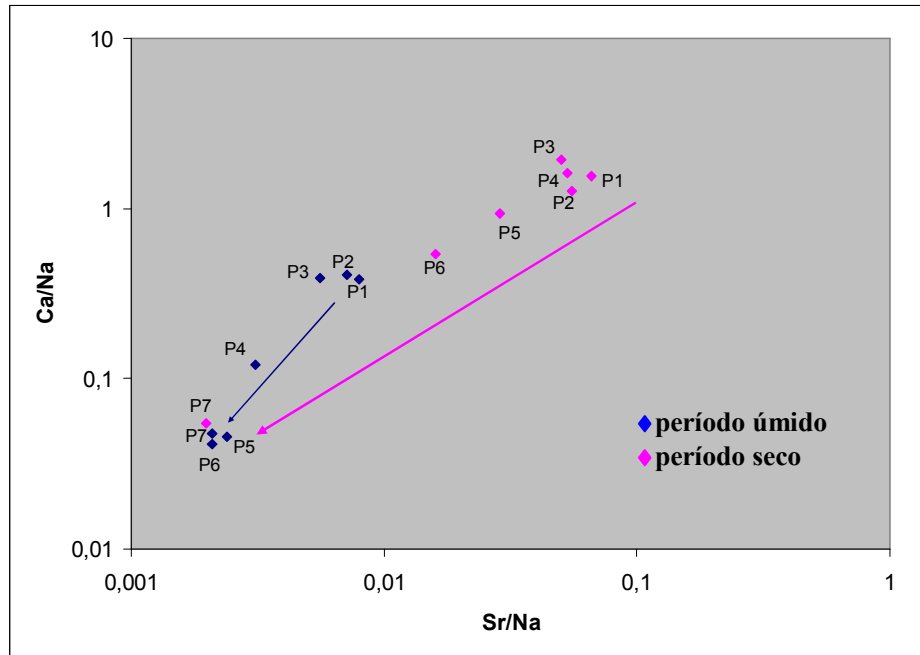


Figura 6.11 Distribuição das razões de Ca/Na e Sr/Na para as águas do Rio Mampituba (2004-2005)

Poderíamos afirmar aqui que o campo com as mais baixas razões de Ca/Na e Sr/Na observadas para o período úmido refletem a maior contribuição da zona de influência marinha, enquanto o período seco revela sofrer maior influência do intemperismo dos materiais silicatados da bacia de drenagem.

6.9 Classificação Química do Rio Mampituba

Através da razão entre Ca e Na na forma $Na/(Na+Ca)$ plotada contra o teor de sólidos totais dissolvidos (Gibbs, 1970) das águas do Rio Mampituba, foi possível estabelecer uma linha de evolução da composição química das águas de montante para jusante (Fig. 6.12). Através dessa linha de evolução foi possível classificar quais os mecanismos naturais atuantes para cada região da bacia de drenagem.

Os resultados obtidos para as águas do Rio Mampituba plotam principalmente em duas áreas do *bumerangue de Gibbs* (1970); apenas duas amostras plotaram fora dos domínios conhecidos.

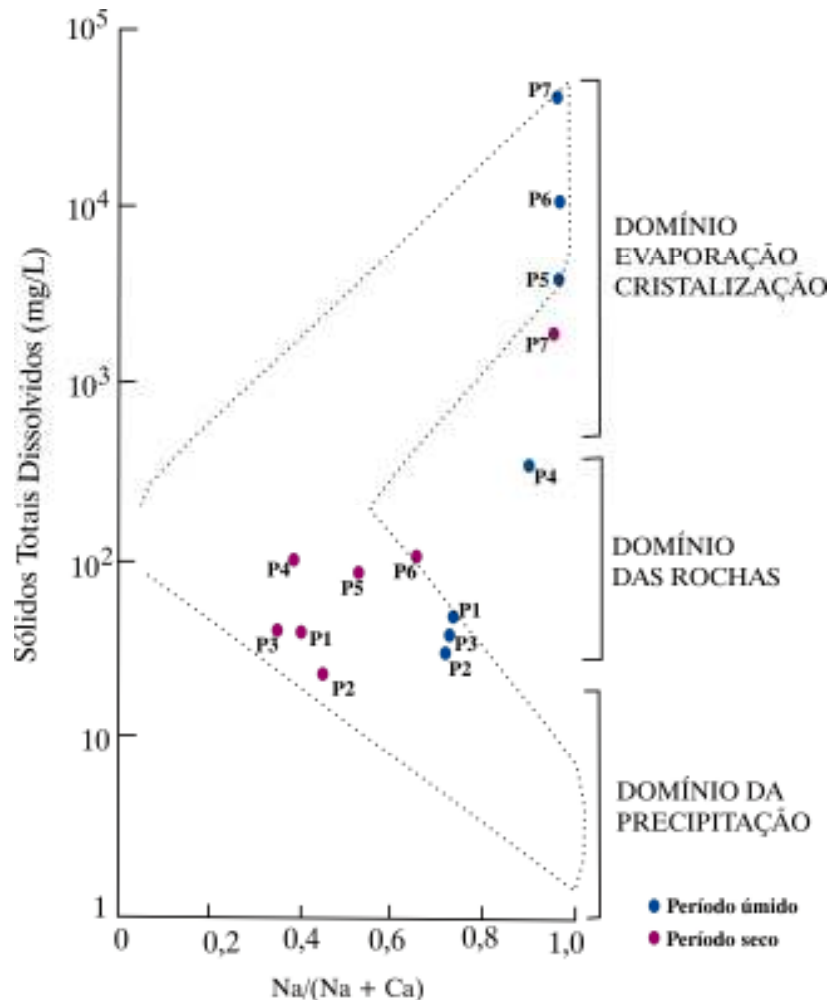


Figura 6.12 Classificação química do Rio Mampituba segundo o *bumerangue de Gibbs* (1970) para o período 2004-2005.

Assim, pode-se observar que no período seco, todas as amostras com exceção de P7 (foz do Mampituba) plotam no Domínio das Rochas, assumindo valores intermediários de STD e razão média de Na/(Na+Ca). Assim, segundo Gibbs (1970), durante este período, a composição química das águas do Rio Mampituba foi controlada principalmente pelo mecanismo do intemperismo das rochas.

Já no período úmido, apenas as amostras de montante da bacia (P1, P2 e P3) plotam no Domínio das Rochas, enquanto as demais situaram-se no Domínio de Evaporação/Cristalização, assumindo comportamento químico semelhante ao dos oceanos plotados por Gibbs(1970). A amostra P4 (Rio Verde) apresentou um comportamento diferenciado, plotando fora do bumerangue, com razão intermediária de STD e alta razão de Na/(Na+Ca), o que pode significar que esta região, apesar da composição de suas águas serem controladas pelo intemperismo das rochas, recebe também controle do mecanismo de evaporação/cristalização.

Assim o domínio do intemperismo das rochas sobre a composição química das águas do Rio Mampituba providencia um meio de avaliar algumas reações de intemperismo na bacia de drenagem, visto que o intemperismo de rochas parentais diferentes (carbonatos, silicatos e evaporitos) produz diferentes combinações de cátions e ânions em solução (Garrels & Mackenzie, 1971; Stumm, 1992). Por exemplo, Ca e Mg são fornecidos pelo intemperismo de carbonatos, silicatos e evaporitos, enquanto Na e K pelo intemperismo de evaporitos e silicatos, HCO_3^- (neste trabalho representado pela alcalinidade) por carbonatos e silicatos, SO_4 e Cl^- por evaporitos. Sílica, por outro lado, é derivada exclusivamente, a partir do intemperismo de silicatos.

Os cátions dominantes nas águas do Rio Mampituba são $\text{Na}+\text{K}$. O ânion predominante é o bicarbonato. Em função do predomínio de Na^+ entre os cátions e de HCO_3^- entre os ânions, as águas do Rio Mampituba são classificadas principalmente como *bicarbonatadas sódicas*, conforme pode ser visualizado no diagrama hidroquímico de Piper (Figs. 6.13 e 6.14). As regiões da foz (P7, para ambos períodos), da BR101(P6) e de Rio do Sertão (P5), no período úmido, tem suas águas classificadas como *águas cloretadas sódicas* devido à ocorrência de uma maior percentagem de Cl em relação aos demais pontos.

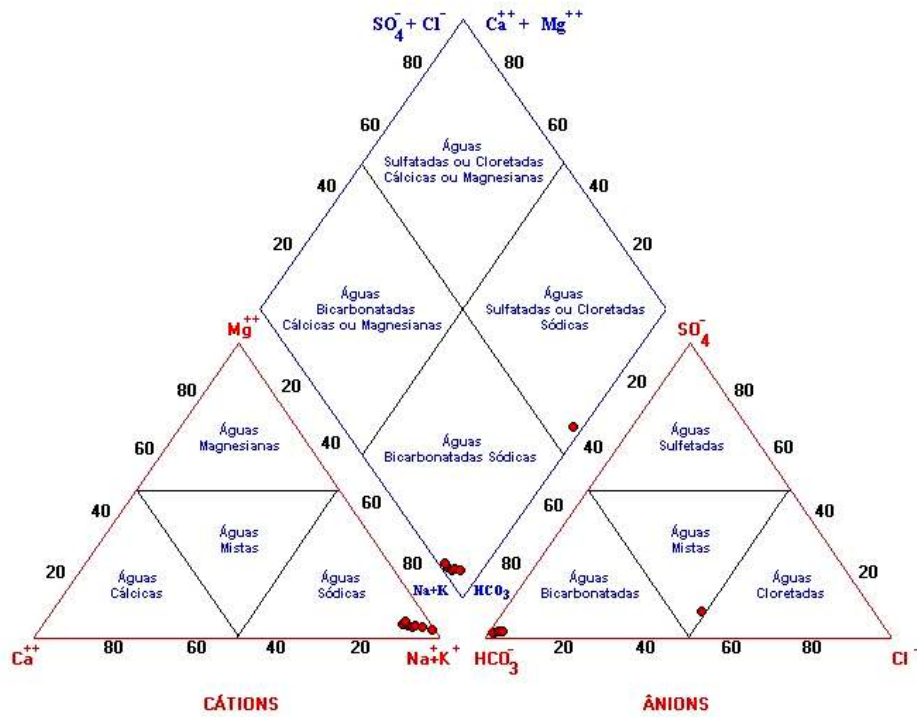


Figura 6.13 Diagrama de Piper (modif. Hem, 1985): águas do Rio Mampituba (2004-2005; período seco)

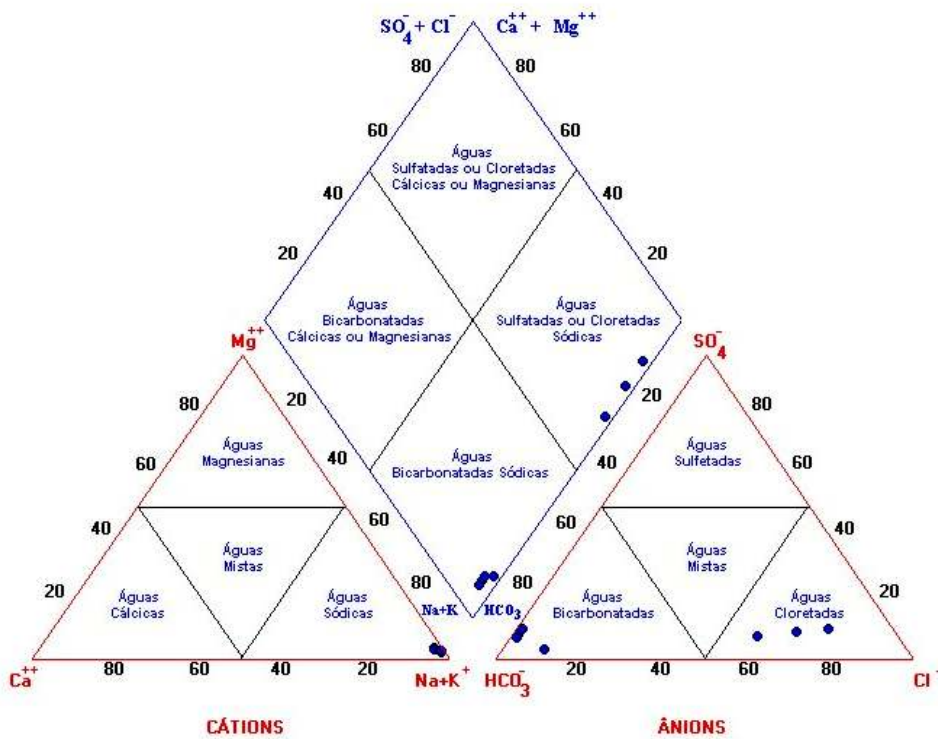


Figura 6.14 Diagrama de Piper (modif. Hem, 1985): águas do Rio Mampituba (2004-2005; período úmido)

A intensidade do intemperismo de aluminossilicatos de uma bacia de drenagem também pode ser inferida através da relação $Si/(Na+K)$ das águas superficiais. Por exemplo, a alteração da albita para caolinita gera uma razão igual a 2, enquanto alteração de albita para gibbsita produz uma razão de 3 (Qin *et al.*, 2006). A alteração de feldspato sódico a beidelita produz um valor de 1,7 para a razão $Si/(Na+K)$ nas águas (Hu *et al.*, 1998).

No Rio Mampituba, a razão $Si/(Na+K)$ varia de 0,0001 a 1,36 (Tab. 6.2) com uma média de aproximadamente 0,68. Apesar disto, pode-se dizer que no período seco é quando ocorre maior contribuição a partir do intemperismo dos silicatos enquanto no período úmido esta contribuição se restringe mais à região do curso superior (P1, P2 e P3) da bacia (Fig. 6.15).

Tabela 6.2 Razão $Si/(Na+K)$ para as águas do Rio Mampituba (2004-2005)

	$Si/(Na+K)$	
	Período Seco	Período Úmido
P1	1,0444	1,1917
P2	1,1045	1,2211
P3	1,3636	0,7347
P4	0,8406	0,0247
P5	0,7059	0,0031
P6	0,3661	0,0012
P7	0,0100	0,0001

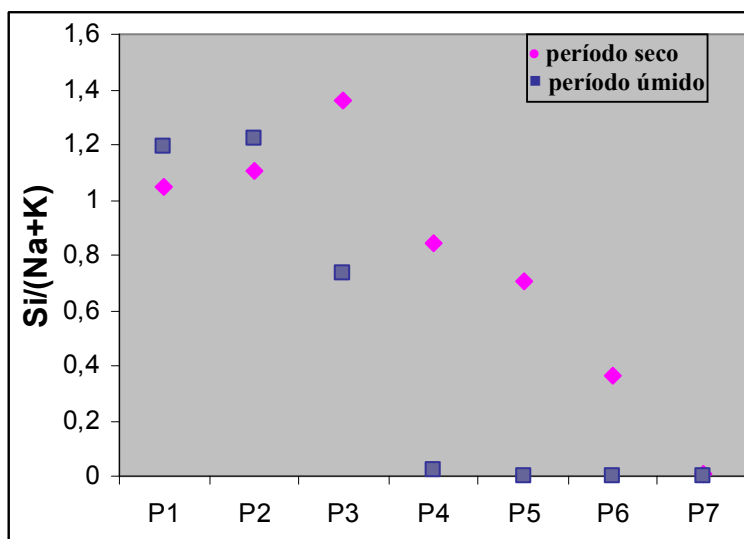


Figura 6.15 Correlação entre os teores de Si e Na+K nas águas do Rio Mampituba (2004-2005).

6.10 Fator de Enriquecimento (FE) dos Solos e Sedimentos de Fundo do Rio Mampituba

Segundo o FE calculado em relação ao *background* natural da região formado pelas rochas basálticas, as amostras de solo e sedimentos de fundo do Rio Mampituba apresentam um forte enriquecimento em ferro (Fe), ou seja, FE variando entre 6,20 a 13,33, apresentando índice de poluição significativa neste elemento, segundo a classificação de Andrews & Sutherland (2004). Além disso, observa-se também que o FE do ferro é maior nas regiões próximas a área fonte, porém sofrendo redução em direção à região da planície de inundação.

Apenas o solo da região de Rio Verde (SL04) apresenta FE = 2 para potássio (K) com relação ao *background* natural, indicando poluição/enriquecimento mínimo para este elemento. Para os demais elementos como Ca, Na, Mg e Si, as amostras encontram-se bastante depletadas sugerindo que já ocorreu um bom grau de alteração. O solo da região do Molha Coco (SL02) apresentou-se como o mais alterado e depletado em elementos maiores da bacia.

Com relação aos teores médios da crosta, foram observados enriquecimentos significativos em Cu, moderados em Ti e mínimos/moderados em Zn, Cr e Ni. Elementos como K, Ca, Na, Mg e Si apresentaram depleção nos solos/sedimentos com relação à crosta, principalmente na região do Molha Coco (SL02). Além disso, com relação aos teores da média mundial de sedimentos (*World Sediment* - McLennan, 1995) observou-se apenas o enriquecimento em Ti, Fe, Zn e Cu observado no cálculo anterior. As ordens de magnitude do FE segundo o *World Sediment* são mais baixas do que o fator calculado segundo Taylor & McLennan (1985).

A partir da constatação de enriquecimento de alguns elementos nos solos e sedimentos de fundo, procurou-se avaliar em que percentagem estes mesmos encontram-se disponíveis ao ambiente. Com exceção de Ti, cuja fração disponível ao ambiente é de 20 a 40% da fração total, os demais elementos (Fe, Zn e Cu) apresentaram fração ambientalmente disponível alta, entre 60 a 100%.

6.11 Isótopos de Pb: solos e sedimentos de fundo

As razões isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) dos solos e sedimentos do Rio Mampituba mostram uma variação de 0,8310 a 0,8369 e de 2,0577 a 2,0709, respectivamente. Quando plotados no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, os dados definem um *trend* linear (Fig. 6.16). A Figura 6.17 apresenta a distribuição espacial da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na bacia.

A Figura 6.18 apresenta assinaturas isotópicas em investigações realizadas em outras áreas do Brasil. Bollhöfer & Rosman (2000) reportaram assinaturas de Pb de aerossóis do Brasil (9 amostras), Argentina (3 amostras) e Chile (9 amostras) com valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,147 – 1,177. Aily (2002) reportou a composição isotópica de Pb da atmosfera da cidade de São Paulo, com amostras coletadas durante 14 meses (agosto 1999 – setembro 2000) com valores de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,142 a 1,273, relacionados a contribuição de aditivos a base de Pb e atividades industriais. Além disso, investigações em resíduos de mineração (veio de galena em carbonatos Neoproterozóicos) com base em análises de isótopos de Pb e sedimentos de rio de uma seção a jusante de *mine dump*, identificaram as minas como altamente poluentes (Moraes, 1997). Estudos de Pb em sedimentos são reportados também para Brasília (DF) e Belém (PA) onde os valores de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram, respectivamente, entre 1,1526 e 1,2028 (Gioia *et al.*, 2003) e entre 1,1622 e 1,2031 (Moraes *et al.*, 2004) e caracterizam fontes antropogênicas interpretadas como efluentes industriais. No caso da bacia do Rio Mampituba, os valores de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variam entre 1,1948 a 1,2033 (Fig. 2.18), compatível com assinaturas da gasolina e aerossóis de Aily (2002) e sedimentos (Gioia *et al.*, 2003; Moraes *et al.*, 2004).

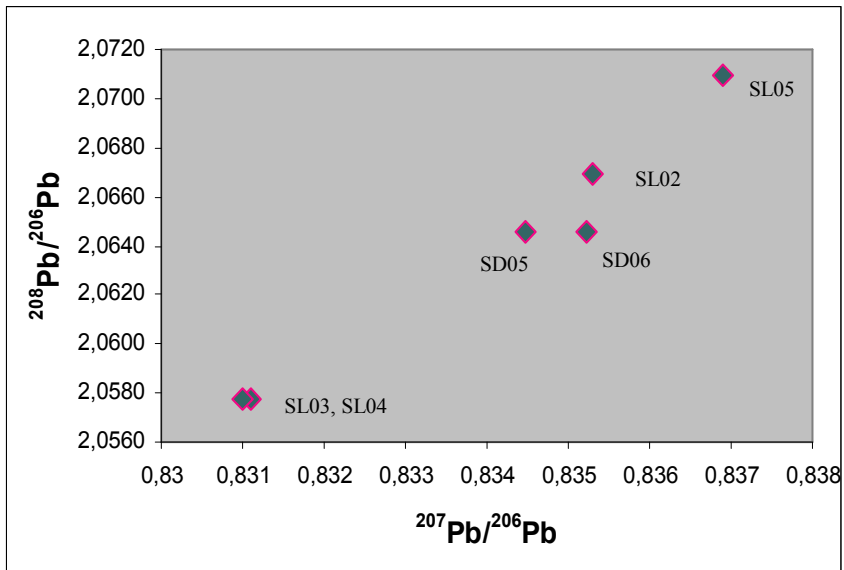


Figura 6.16 Razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos solos (SL) e sedimentos de fundo (SD) da bacia de drenagem do Rio Mampituba.

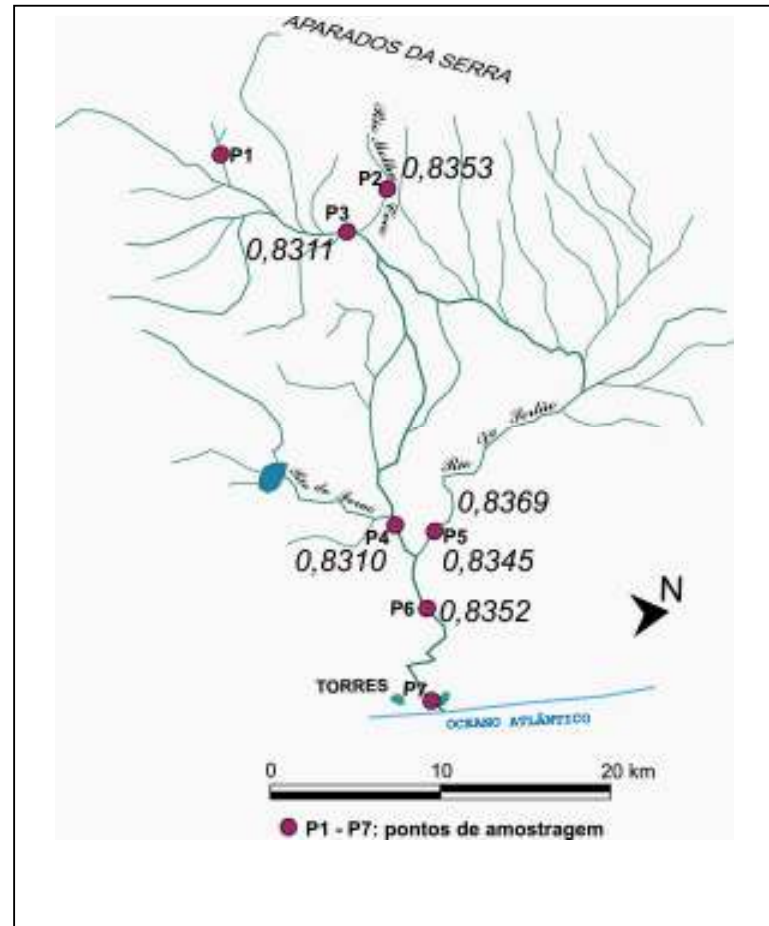


Figura 6.17 Distribuição das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos solos e sedimentos de fundo da bacia do Rio Mampituba (modif. Moura *et al.*, 2004).

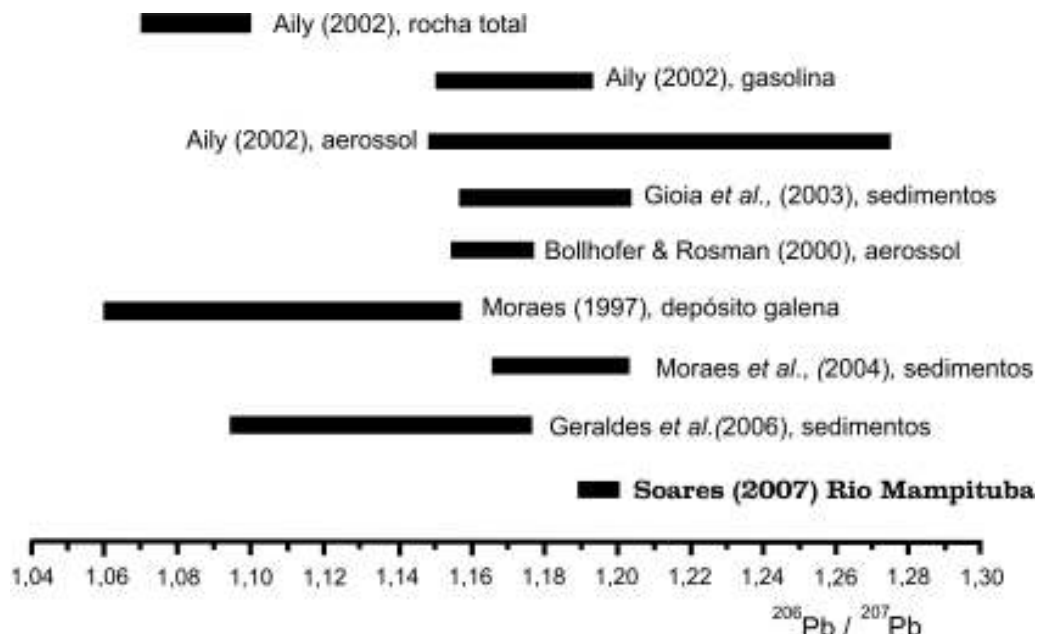


Figura 6.18 Razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas neste estudo e a partir da literatura (modif. Geraldtes *et al.*, 2006).

Os valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,70929 – 18,86857; 15,65784 – 15,68773; 38,74551 – 38, 82634, respectivamente, são comparáveis aos valores apresentados para as mesmas razões isotópicas de Pb do basalto Gramado e do riolito Palmas (Tab. 2.2; Fig. 2.15; Cap. 2).

Por outro lado, os gráficos $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Fig. 6.19) apresentam as composições isotópicas dos solos e sedimentos do Rio Mampituba. Quando comparadas com as mesmas razões isotópicas das rochas do embasamento da região (Fig. 6.20), todas as amostras plotam dentro do campo das rochas basálticas do fácies Gramado, estando totalmente relacionadas ao *input* natural (intemperismo dos basaltos). Deste modo, para a bacia do Rio Mampituba, os metais presentes nos sedimentos de fundo do rio e solos provavelmente foram introduzidos principalmente pela erosão, e não apresentam evidências de *input* por fontes antropogênicas.

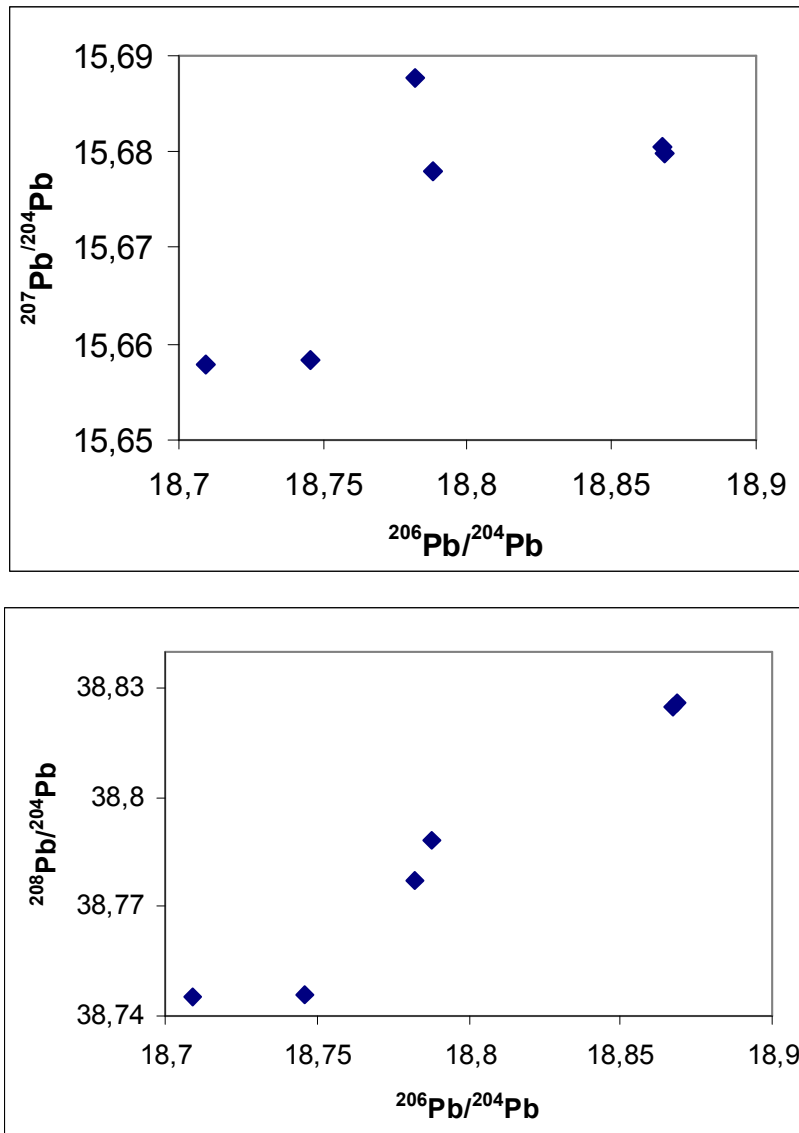


Figura 6.19 Diagramas das relações de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba

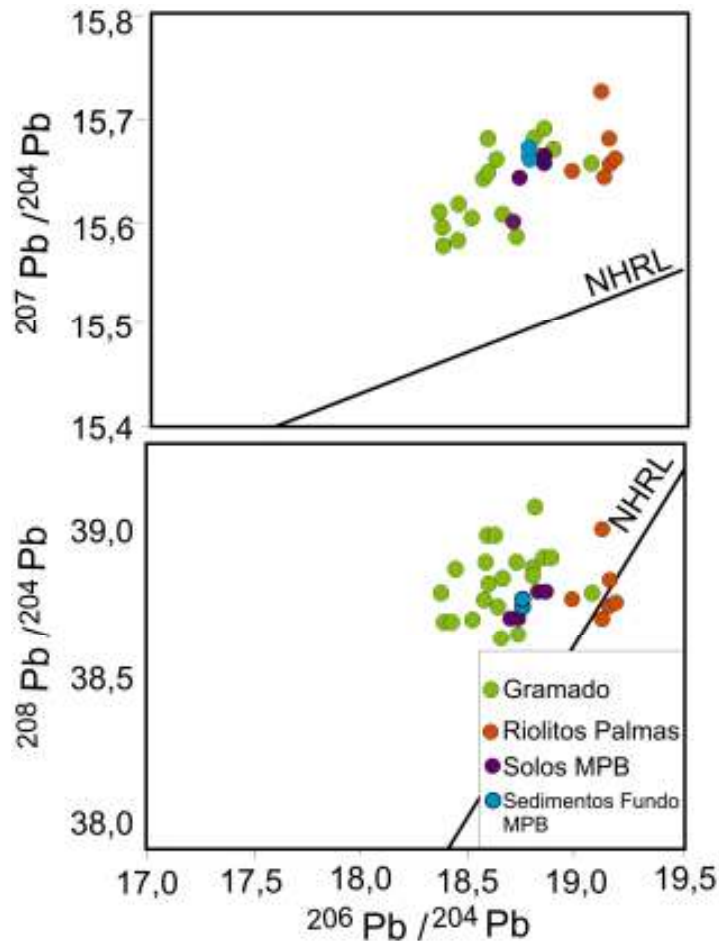


Figura 6.20 Razões isotópicas de Pb para solos, sedimento de fundo e rochas do embasamento da região da bacia hidrográfica do Rio Mampituba (Modif. Peate *et al.*, 1992)

Assim, este leve enriquecimento nas concentrações dos solos e sedimentos é explicado como de origem natural a partir do intemperismo do embasamento rochoso da região. O intemperismo do embasamento com concentrações de metais levemente elevadas pode resultar em um enriquecimento de metais por processos pedogenéticos (Blaser *et al.*, 2000). Portanto, solos de áreas que não são conhecidas por elevadas concentrações metálicas no embasamento também podem ter concentrações naturalmente elevadas de metais.

6.12 Isótopos de Sr *versus* Isótopos de Pb

No sentido de tentar refinar o exame dos processos de erosão na bacia, foi considerada a covariação dos isótopos de Sr e Pb para os solos e sedimentos da bacia de drenagem do Rio Mampituba (Fig. 6.21). Esta comparação é proposta com base na consideração que os solos e sedimentos são originados a partir da erosão química e mecânica das litologias presentes na área e, portanto, espera-se que exista alguma relação entre as características geoquímicas dos mesmos.

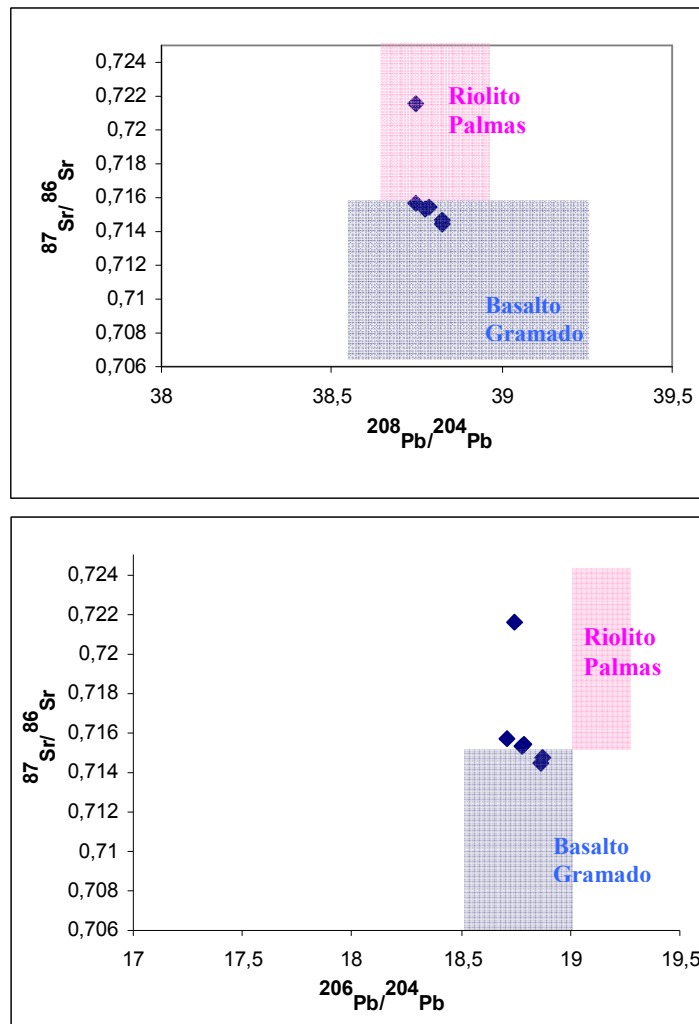


Figura 6.21 Isótopos de Sr *versus* Isótopos de Pb nos solos e sedimentos de fundo da bacia de drenagem do Rio Mampituba. (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Dados de *background* extraídos de Peate *et al.*, 1992 (modif. Luck & Ben Othman, 1998)

O *trend geral* apresenta uma relação de mistura entre contribuições do riolito Palmas e Basalto Gramado.

A identidade absoluta das amostras no campo do basalto Gramado (que correspondem às amostras SL3, SL4, SD6) para ambos sistemas isotópicos é explicada como originadas por essa única fonte. Já as amostras de razões isotópicas de Sr relativamente mais radiogênicas (SL2, SL5, SD5) mostram uma relação originada a partir da contribuição geoquímica do riolito Palmas (SL2), sendo que os solos e sedimentos de Rio do Sertão (SL5, SD5) podem estar indicando uma relação de mistura entre o Palmas e o Gramado, ou influência de uma terceira componente não avaliada por este trabalho.

CONCLUSÕES

1. A Bacia de Drenagem do Rio Mampituba, localizada na divisa entre o nordeste do Estado do Rio Grande do Sul e extremo sul de Santa Catarina representa uma região que cobre desde áreas preservadas caracterizando uma componente natural até áreas de ocupação mais intensa e urbanizada ou de uso agrícola, caracterizando a componente de influência antropogênica. Outra peculiaridade desta bacia, de interesse para estudos geoquímicos, é fato desta desaguar diretamente no Oceano Atlântico, em vez de lagunas costeiras como é comum na região sul do Estado, uma vez que o transporte de materiais em suspensão pelo rio apresenta comportamentos diferenciados na zona de mistura com as águas salinas.

2. O Rio Mampituba abrange duas unidades geomorfológicas principais: o Planalto Meridional e da Planície Costeira. Este rio nasce na região dos Aparados da Serra, formada pelo corte abrupto do planalto através de paredões verticalizados com até 900 metros de altura e composta basicamente pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e pela Formação Botucatu (Bacia do Paraná). O relevo abrupto e de altitudes elevadas na região das cabeceiras do Rio Mampituba favorece os processos de erosão física nesta região. Em seu curso inferior é caracterizado por um regime fluvial meandrante, de baixa energia, e drena os sedimentos terciários e quaternários da Planície costeira associada à Bacia de Pelotas.

3. O Rio Mampituba apresenta características químicas semelhantes aos rios da América do Sul e da composição média fluvial global dos principais rios do mundo, apresentando, porém águas salobras em seu curso inferior devido à intrusão de águas salinas no rio devido à variação das marés. Esta última exerce uma influência muito forte na composição química do curso inferior, podendo estender-se a mais de 10 km a montante da foz.

3. Devido aos processos de erosão física atuantes na bacia de drenagem, o Rio Mampituba apresenta teores elevados de Al e Fe particulados no material em suspensão de suas águas. Esses elementos são predominantemente de origem natural, o que é confirmado pelas razões isotópicas de Sr e Pb de águas, solos e sedimentos.

4. Os isótopos de Sr indicam que os principais mecanismos de controle na composição química das águas deste rio são o intemperismo dos silicatos e a influência e a intrusão de águas marinhas. Os isótopos de Pb confirmaram a

proveniência principal dos componentes de solos e sedimentos a partir do embasamento geológico natural da bacia. As ferramentas isotópicas aqui utilizadas não identificaram componentes antropogênicas, mas foram úteis no refinamento dos processos de erosão na bacia.

5. Os geoindicadores em conjunto revelaram que os materiais litológicos da bacia do Rio Mampituba já sofreram intemperismo químico de moderado a intenso. Também sugerem que atividades antropogênicas, provavelmente relacionadas a intensa atividade agrícola na região com cultivo de arroz, tem acelerado os processos de erosão física da bacia. O uso dos geoindicadores associados às ferramentas isotópicas mostra que os materiais componentes dos solos e sedimentos foram originados principalmente a partir do material parental (*background rochoso*) natural da região e transportados por processos erosivos. Aparentemente, não acusam nenhum tipo de *input* antropogênico.

6. A região da foz é a mais afetada na qualidade das águas, indicado pelo alto teor de matéria orgânica e sulfato, aliados ao fato da dinâmica das marés contribuir para que poluentes antropogênicos lançados na região da foz sejam carregados para montante dentro na zona de influência marinha, podendo ser eventualmente estocados por processos de sedimentação. No entanto, as razões isotópicas de Sr não discriminaram as fontes antropogênicas destes materiais no curso inferior da bacia, que podem estar sendo mascaradas pela influência marinha, apresentando resultados homogêneos inclusive devido aos efeitos de halmirólise ocorrentes nesta região.

7. Este estudo mostra a vantagem de usar dois tipos de traçadores isotópicos (Sr, Pb) no exame dos processos superficiais de uma pequena bacia de drenagem. Os isótopos de Sr dão informações úteis sobre os movimentos e massas de água e quanto a proveniência do material em suspensão a ela associado. Os isótopos de Pb também documentaram a proveniência dos metais associados aos solos e sedimentos da bacia. Além disso, a combinação dos dois sistemas isotópicos ajudou a refinar a investigação sobre os processos erosivos da bacia e evidenciando a contribuição principal da fonte natural na bacia.

Referências Bibliográficas

- Adams, F. 1984. Soil Acidity and Liming. 2^a.ed. Amer. Soc. Agron. Crop., Crop Sci. Amer., Soil Sci. Soc. America, Inc, Madison, 380p.
- Aily, C. 2002. Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, USP – São Paulo. 76 pp.
- Allen, P. A. 1997. Earth Surface Processes: London, Blackwell Science, 404 p.
- Almeida, L. E. S. B.; Rosauero, N. M. L.; Toldo Jr., E. E. 1997. Análise Preliminar das Marés na Barra do Rio Tramandaí, RS. XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Vitória, ES, resumos, p: 560 – 566.
- Alves, D. B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise de difratometria de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, v.1, p. 157 – 174.
- Anderson, P. S., Wasserburg, G. J., & Ingri, J. 1992. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 459-472.
- Anderson, P. S., Wasserburg, G. J., Ingri, J., & Stordal, M. C. 1994. Sr dissolved and particulate load in fresh and brackish waters: the Baltic Sea and Mississippi Delta. *Earth and Planetary Science Letters*, 124, 195-210.
- Andrews, S.; Sutherland, R.A. 2004. Cu, Pn and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii. *Science of the Total Environment* 324, 173-182.
- Antiqueira, J.A. F., Calliari, L. J. 2005. Características Sedimentares da Desembocadura da Laguna dos Patos. *Gravel* 3, 39-46.
- APHA – American Public Health Association. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition. American Public Health Association, Washington, DC. 1569p.
- Appelo, C. A. J.; Postma, D. 2005. Geochemistry, Groundwater and Pollution. CRC Press. 635 p.
- Assine, M. L. 1994. Paleocorrentes e paleogeografia na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 24: 223 – 232.
- Assine, M. L.; Soares, P. C.; Milani, E. J. 1994. Sequências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 24(2): 77 – 89.
- Azam, F., Cho, B.C. 1987. Bacterial utilization of organic matter in the sea. *In: Ecology of Microbial Communities*, SGM 41, Cambridge University Press, pp. 261 – 281.

- Babinski, M.; Ruiz, I. R.; Aily, C.; Yoshida, S. S. 2005. Concentrações e Composições Isotópicas de Pb na Atmosfera da Cidade de São Paulo: O Que Mudou entre 1999 e 2001? *Workshop Internacional de Geologia Médica* 02–04 jun/2005 – Painel. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/workshop/paineis/Painel37.pdf> Acessado em: jun/2005.
- Balistrieri, L.; Murray, J.W. 1979. Surface of goethite (a-FeOOH) in seawater. *In*: Jenne, E.A. (ed). *Chemical Modeling*. ACS Symposium Series, 93, p. 275 – 298.
- Beck, K. C., Reuter, J. H., Perdue, E. M. 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern U.S. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 341 – 364.
- Bellieni, G.; Comin-Chjaramonti, P.; Marques, L. S.; Melfi, A. J.; Piccirillo, E.M.; Nardy, A. J. R.; Roisenberg, A. 1984. High- and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Mineralogische Abhandlungen*, 150, 273 – 306.
- Berger, A. R. 1996. Introduction to geoinicator checklist. *In*: A.R. Berger & W.J. Jams (eds.) *Geoindicators. Assessing rapid environmental changes in earth systems*. AA Balkema, Rotterdam. p: 338-394
- Berglund, B.E. 1986. *Handbook of Holocene palaeoecology and palaeohydrology*. New York: John Wiley. 869 p.
- Bergquist, B. A.; Boyle, E. A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 54 – 68.
- Berner, R. A. 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Paleogeography, Paleoclimate and Paleoecology*, 75: 97-122.
- Berner, E. K.; Berner, R. A. 1987. *The Global Water Cycle, Geochemistry and Environment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NY, 383 pp.
- Berner, E. K.; Berner, R. A. 1996. *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ. 376p.
- Berner, R. A.; Raiswell, R. 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12:365 – 368
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., Garrels, R. M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years, *Am. J. Sci.* 283: 641 – 683.
- Bewers, J. M., Yeats, P. A. 1977. Oceanic residence times of trace metals. *Nature* 268: 595 – 598.

- Biederbeck, V. O. 1978. Soil Organic Sulfur and Fertility. *In: Soil Organic Matter*. Eds. M. Schnitzer and S. U, Khan. Elsevier Scientific, New York. 302 p.
- Blaser, P.; Zimmermann, S.; Luster, J.; Shotyk, W. 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. *Sci. Total Environ.* 249: 257 – 280.
- Blum, J.D., Erel, Y., Brown, K. 1994. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 5019 – 5025.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3251 – 3262.
- Bordalo, A. O., Moura, C. A. V., Scheller, T. 2007. Determinação da composição isotópica de Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina – PA. *Química Nova*, 30 (4), 821 – 827.
- Bowen, H. J. M. 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London. 333p.
- Boyd, C. E. 1990. Water Quality in Ponds Aquaculture. Alabama Agricultural Experimental Station, Auburn University. 482 p.
- Boyd, C. E. 1995. Bottom soils, sediment and pond aquaculture. New York: Chapman and Hall. 370 p.
- Boyd, C. E. 2000. Water Quality: An Introduction. 344 p.
- Boyle, E. A., Edmond, J. M., Sholkovitz, E. R. 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1313 – 1324.
- Briguenti, E. C. 2005. O Uso de Geoindicadores na Avaliação da Qualidade Ambiental da Bacia do Ribeirão Anhumas, Campinas/SP. Mestrado em Geociências. Pós-Graduação em Geociências. Departamento de Geografia. Universidade Estadual de Campinas. 140 p.
- Bucks, D. A.; Nakayama, F. S. 1980. Injection of fertilizer and other chemicals for drip irrigation. Proceedings Agri-Turf Irrigation Conference, Houston, Texas, Irrigation Association, Silver Spring, Maryland. p. 166 – 180.
- Buhl, D., Neuser, R. D., Richter, D. K., Reidel, D., Roberts, B., Strauss, H., Veizer, J. 1991. Nature and nurture: environmental isotope story of the river Rhine, *Naturwissenschaften* 78: 337 – 3346.
- Busnelli, J., del V. Neder, L., Sayazo, J. M. 2006. Temporal dynamics of soil erosion and rainfall erosivity as geoindicators of land degradation in Northwestern Argentina. *Quaternary International* 158 (1), 147 – 161.

- Calliari, L. J., Tozzi, H. A. M.; Klein, A. H. F. 1998. Beach morphology and coastline erosion associated with storm surges in southern Brazil, Rio Grande to Chuy, RS. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 70 (2), 231 – 247.
- Calvert, S. E.; Price, N. B. 1970. Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contrib. Miner. Petrol.* 29:215 – 233.
- Canil, K. 2006. Indicadores para monitoramento de processos morfodinâmicos: aplicação na bacia do Ribeirão Pirajuçara (SP). Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geografia Física. Universidade de São Paulo. 152 p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2006. Variáveis de Qualidade das Águas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/>. Acesso em: 02set2006.
- Charles, D. F., Smol, J. P. 1994. Long-term chemical changes in lakes: quantitative inferences from biotic remains in the sediment record. *In*: Baker, L (ed) *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*: 3-31. *Advances in Chemistry Series 237*, Washington DC: American Chemical Society.
- Chen, J., Wang, F., Xia, X., Zhang, L. 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology* 187, 231-255.
- Chester, R. 2003. *Marine Geochemistry*. Blackwell Publishing. 520p.
- Chin, P. Y. 1982. Management of sulfaquents and sulfaquepts. *Soil Taxonomy News*, Cornell University, NY. 4: 12-13.
- Clark, I.; Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press. 328 p.
- Clarke, F.W. 1924. *The data of geochemistry*. 5th ed. U.S. Geol. Survey, Bull. No. 770, 841 pp., Washington, D.C.
- Clauer, N. 1981. Rb-Sr and K-Ar dating of Precambrian clays and glauconies. *Precambrian Research* 15, pp. 331 – 352.
- Cleaves, E. T., Godfrey, A. E., Bricker, O. P. 1970. Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81, 3015 – 3032.
- Cochrane, T. T. 1991. Understanding and managing acid soils of tropical South America. *In*: Dteurk, P.; Ponnampereuma, F. N. (Eds.). *Rice production on acid soils of the tropics*. Kandy: Institute of Fundamental Studies. p. 113 – 122.
- Cordani, U. G.; Mizusaki, A. M. P.; Kawashita, K.; Thomaz Filho, A. 2004. Rb-Sr systematics of Holocene pelitic sediments and their bearing on whole rock dating. *Geological Magazine*, London, v. 141, p. 233 – 244.

- CPRM – Companhia de Pesquisa de recursos Minerais. 2004. Excursão Virtual aos Aparados da Serra – RS/SC. Aspectos geológicos e turísticos: Cânions do Itaimbezinho e Fortaleza. Disponível em: www.cprm.gov.br/Aparados/imagens/aparados.pdf. Acessado em: 23jan2007.
- Coltrinari, L., McCall, J. H. 1995. Geoindicadores: ciências da terra e mudanças ambientais. *Revista do Departamento de Geografia*, 9: 5-11.
- Crossland, C. J., Kremer, H. H., Lindeboom, H.J., Crossland J. J. M., Le Tissier, M. D. A. 2005. *Coastal Fluxes in the Antropocene*. Springer. 231 p.
- Dai, M. H.; Martin, J. M. 1995. First data on the trace metal level and behavior in two major Arctic river/estuarine systems (Ob Yenisey) and in the adjacent Kara Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 131: 127 – 141.
- Daniel, T. C., Sharpley, A. N., Lemunyon, J. L. 1998. Agricultural phosphorus and eutrophication-a symposium overview. *Journal of Environmental Quality*, v.27, no.2, p. 251 – 257.
- Darnley, A. G., Bjorklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P. 1995. A Global Geochemical database: Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Reporto f IGCP Project 259, UNESCO, Paris.
- Davies, J. H. 1964. A morphogenic approach to world shorelines. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 8: 127 – 142.
- Davies-Colley, R. J., Nelson, P. O., Williamson, K. H. 1984. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.* 18: 491 – 499.
- Deberdt, A. J. 2007. Qualidade de Água. Disponível em: <http://educar.sc.usp.br/biologia/prociencias/qagua.htm>. Acesso em: 24fev2007.
- Degens, E. T., Kempe, S., Richey, J. E. 1991. Biogeochemistry of Major World Rivers, SCOPE, pp. 323 – 347. Chichester, U.K.: John Wiley.
- DNPM, 1986. Mapa Geológico de Santa Catarina. Florianópolis, escala 1:500.000.
- Drescher, M.; Bissani, C. A.; Giasson, E.; Tedesco, M. J.; Gianello, C. 1995. Avaliação da fertilidade dos solos do estado do Rio Grande do Sul e necessidades de adubos e corretivos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 24p. Boletim Técnico de Solos, 7.
- Drever, J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd. Prentice-Hall, Englewood, NJ, 419 pp.
- Eckert, J. M.; Sholkovitz, E. R. 1976. The flocculation of Fe, Al and humates from river water by electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 847 – 856.

- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1999. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 244 p.
- FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. 2005. *World River Sediment Yields Database*. Water Resources, Development and Management Service. Disponível em: www.fao.org. Acesso em: jun2007.
- FATMA/GTZ, 2003. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. 2ª. Ed. Atlas Ambiental da região de Joinville: complexo hídrico da Baía de Babitonga. Florianópolis. 168p.
- Faure, G. 1986. Principles of isotope geology: New York, J. Willey & Sons, 2 ed. 589p.
- Faure, G. 1991. Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Macmillan Publishing Co., New York.
- Fegley, B.; Lodders, K. 1998. The Planetary Scientist's. 392 p.
- FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler. 2007. *Litoral Norte*. Disponível em: www.fepam.rs.gov.br/programas/gerco_norte.asp. Acesso em: 14fev2007.
- Fernandes, K.A., Satyamurty, P., 1994. Cavados invertidos na região central da América do Sul. Congresso Brasileiro de Meteorologia, 8: 93-94. Belo Horizonte-MG. Anais II.
- Ferreira, A. M. P. J. 2000. Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional. Tese de Doutorado. Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal. 300 p.
- Feth, J. H. 1981. Chloride in natural continental water – a review. USGS Water Supply Paper 2176.
- Figueiredo, S. A. 2005. Sedimentologia e suas implicações na morfodinâmica das praias arenosas adjacentes às desembocaduras lagunares e fluviais da Costa do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. FURG. 177 p.
- Ford, H. W. 1982. Iron Ochre and related sludge deposits in subsurface drain lines. Circular 671 Florida Cooperative Extension Service, I.F.A.S, University of Florida, Gainesville.
- Fordyce, F. M., Masara, D., Appleton, J. D. 1996. Stream sediment, soil and forage chemistry as indicators of cattle mineral status in Northeast Zimbabwe. In: Appleton J.D., R. Fuge, G.J.H. McCall (eds.), Environmental Geochemistry and Health, with Special Reference to Developing Countries. Geological Society Special Publication No. 113, The Geological Society, London: 23-37.
- SOARES, M. C.C 2007. APLICAÇÃO DE GEOINDICADORES E ISÓTOPOS DE Sr E Pb COMO TRAÇADORES NO ESTUDO GEOQUÍMICO DE SISTEMAS FLUVIAIS – O EXEMPLO DO RIO MAMPITUBA (RS/SC). Tese de Doutorado – UFRGS.

- Formoso, M. L. L. 2006. Some topics on geochemistry of weathering: a review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 78(4): 809-820.
- Förstner, U. 1989. Contaminated Sediments. Lecture notes in Earth Sciences 21. Springer Verlag, Berlin.
- Förstner, U., Wittman, G T.W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Berlin. Springer-Verlag. 486 p.
- Garrels, R. M.; Mackenzie, F. T., 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. W.W. Norton, New York, 397 pp.
- Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., Hunt, C. 1975. Chemical Cycles and the Global Environment, William Kaufmann, Los Altos, CA, 206 p.
- Geraldes, M. C.; Paula, A. H.; Godoy, J. M.; Valeriano, C.M. 2006. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple anthropogenic sources. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 384 – 388.
- Gibbs, R. J. 1965. Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting technique. *American Mineralogist*, 50: 741 – 751.
- Gibbs, R. J. 1967. Amazon River: environmental factors that control its dissolved and suspended load. *Science* 156: 1734 – 1737.
- Gibbs, R. J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry, *Science* 170: 1088 – 1090.
- Gioia, S. M C. L., Pimentel, M. M., Guimarães, E. M., Campos, J. E. L., Dantas, E. L., Maruoka, M. T. S. 2003. Atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in sediments from a recent lake in Brasilia, Central Brazil. IV South American Symposium on Isotope Geology, Short Papers, vol.1, pp. 434 – 437.
- Goldstein, S. L.; Jacobsen, S. B. 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology*, 66, 245-272.
- Goldstein, S. L. ; Jacobsen, S. B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci Lett.* 87: 249 – 265.
- Gonçalves, A.; Oliveira, M. A. M.; Motta, S. O. 1979. Geologia da Bacia de Pelotas e da Plataforma de Florianópolis. Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 22(3): 157 – 174.
- Gordeev, V. V.; Siderov, I. S. 1993. Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River. *Marine Chem.* 43: 33 – 45.
- Goudie, A. 1990. The human impact on the natural environment: Past, Present and Future. Third edition. Oxford:Blackwell. 357 p.

- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C. Grimaud, D. 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 170, 179-201.
- Guerra, A. J. T. 1997. Novo dicionário geológico e geomorfológico. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil. 652 p.
- Haack, U. K., Heirmirchs, H., Gutsche, F. H., Plessow, K. 2004. The Isotopic Composition of Anthropogenic Pb in Soil Profiles of Northern Germany: Evidence for Pollutant Pb from a Continent-wide Mixing System. *Water, Air & Soil Pollution* 150,113- 134.
- Hammer, U.T. 1986. Saline lake ecosystems of the world. Dordrecht: W. Junk Publishers. 640 p.
- Hammond, A.; Adriaanse, A., Rodenburg, E., Bryant, D., Woodward, R. 1995. Environmental indicators: a systematic approach to measuring and reporting on environmental policy performance in the context of sustainable development. Washington: WRI, 53 p.
- Hatje, V. 1996. Contaminação por metais pesados no rio dos Sinos – RS: uma abordagem dinamica a partir de balances de massa. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 100 p.
- Hay, W. H. 1994. Pleistocene-Holocene fluxes are not the earth's norm. *In*: Hay, W.H. (ed) Global sedimentary geofluxes. National Academy of Sciences Press, Washington, pp 15-27.
- Hem, J. 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters. 3 ed. Alexandria, United States Geological Survey, 263 p. (Water Supply paper 2254).
- Hermes, L. C., Silva, J. C. 2004. Avaliação da qualidade das águas: manual prático. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 55p.
- Hodge, T., Holtz, S., Smith, C., Baxter, K. H. 1995. Pathways to Sustainability: Assessing our Progress. Ottawa: National Round Table on the Environment and the Economy. 229 p.
- Holiday, L. M.; Liss, P. S. 1976. The behaviour of dissolved iron, manganese and zinc in the Beaulieu estuary, S. England. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 4: 349 – 353.
- Holland, H. D. 1978. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. New York: John Wiley.
- Horne, A. J., Goldman, C. R. 1994. Limnology . 2d ed. New York, McGraw-Hill, Inc. 576 p.
- Horowitz, A. J., Elrick, K.A. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition of trace element chemistry, *Applied Geochemistry* 2. pp. 437-451.

- Hounslow, A. W. 1995. *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. CRC Press. 397 p.
- Hu, Y., Tsoi, M. –Y., Zaitsev, A., Edmond, J. 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, pp. 1657–1676.
- Hummel, K. 1922. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolise. *Geol. Rundsch*, v. 13, pp. 40-81, 97-136.
- IBAMA, 2004. Unidade Parque Nacional de Aparados da Serra. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/>. Acesso em: 06fev2007.
- Imbrie, J.; Hays, J.; Martinson, D.; McIntyre, A.; Mix, A.; Morley, J.; Pisias, N.; Prell, W.; Shackleton, N. 1984. The Orbital Theory of Pleistocene Climate: Support from a revised Chronology of the Marine ^{18}O Record. In: Berger, A. *et al.* (eds). *Milankovitch and Climate. Part I*. Riedel, pp. 269-305.
- Inácio, L. G. 2004. Bacia do Mampituba. Disponível em : www.clicengenharia.com.br/praiagrande/historias/raulino_reitz_4.htm. Acessado em: jun2007.
- Janzen, H. H., Ellert, B. H. 1998. Sulfur dynamics in cultivated, temperate agroecosystems. In: Maynard, D. G. (ed.), *Sulphur in the Environment*. Marcel Dekker, New York, pp. 11-43.
- 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. In: Gould RF (ed) *Trace inorganics in water*. *American Chemical Society*, Washington DC, p 337-387.
- Jensen, H. S. McGlathery, K. J.; Marino, R.; Howarth, R.W. 1998. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. *Limnol. Oceanogr*, 43, 799 - 810.
- Johnsson, M. J. 1993. The system controlling the composition of clastic sediments. In: *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. (Johnsson, M.J. & Basu, A. (eds)). 1-19. *Geological Society of America Special Paper*, 284. Boulder, Colorado, USA.
- Jones, L. M., Faure, G. 1978. A study of the strontium isotopes in lakes and surficial deposits of the ice-free valleys, southern Victoria Land, Antarctica. *Chem. Geol.* 22: 107 – 120.
- Jørgensen, N.; Banoeng-Yakubo, B. (2001). Environmental isotopes (^{18}O , ^2H , and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) as a tool in groundwater investigations in the Keta Basin, Ghana. *Hydrogeology Journal*, Volume 9, Issue 2, pp. 190-201 (2001).

- Kempe, S. 1988. Freshwater carbon and the weathering cycle. In *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*, ed. A.Lerman and M. Meybeck, pp. 197 – 223. Dordrecht: Kluwer.
- Knopf, A. 1931. Age of the ocean. *Physics of the earth*, v.4. Age of the earth, pt.2, p.65-72. Nat. Res. Council, Bull., no.80. Washington, D.C.
- Knox, J. C. 1993. Large increase in flood magnitude in response to modest changes in climate. *Nature* 361: 430-432.
- Kowalenko, C. G. 1993. Extraction of available sulfur. P. 65-73. *In*: M. R. Carter (ed.) Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI.
- Kroonenberg, S. B. 1992. Effect of provenance, sorting and weathering on the geochemistry of fluvial sands from different tectonic and climatic environments. Abstract 29th IGC Kyoto, Japan, p. 302.
- Laenen, A., Dunnette, D. A. 1997. River Quality. CRC Press. 463 p.
- Leventhal, J. S. 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 47: 133 – 137.
- Levinson, A. A. 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing. 2 ed. Wilmette, USA. p. 615 – 924.
- Livingstone, D.A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes, USGS Prof. Paper 440G.
- Luck, J-M.; Ben Othman, D. 1998. Geochemistry and water dynamics II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracer of water movements and erosion processes. *Chemical Geology* 150: 263 – 282.
- Luoma, S. N., Bryan, G. W. 1981. A statistical assessment of the form of trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.* 12: 159 – 181.
- Machado, F. B.; Moreira, C. A.; Zanardo, A.; Andre, A. C.; Godoy, A. M.; Ferreira, J. A.; Galembeck, T.; Nardy, A.J.R.; Artur, A.C.; Oliveira, M.A.F. 2005. Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas. [on-line]. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acesso em: março/2005.
- Mackenzie, W. S., Adams, A. E., 1994. A Color Atlas of Rock and Minerals in Thin Section. Manson Publishing.
- Mantoura, R.F.Z., 1987. Organic films at the halocline. *Nature*, 328, 579 – 580.

- Mantovani, M. S. M.; Marques, L. S., Sousa, M. A.; Civetta, L.; Atalla, L.; Innocenti, F 1985. Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Paraná continental flood basalts of Santa Catarina state (southern Brazil). *J. Petrol.* 26: 187 – 209.
- Martin, J. M., Whitfield, M. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. *In: Trace Metals in Sea Water*, Ed. C. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton, E. Goldberg, Plenum Press, USA, 265-296.
- McBride, M. B. 1994. *Environmental Chemistry in Soils*. Oxford Univ. Press, Oxford. 406p.
- McLennan, S. M. 1995. Sediments and Soils: chemistry and abundances. *In: T.J. Ahrens, Editors, Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants vol.3*, American Geophysical Union Reference Shelf, pp. 8-19.
- McNutt, R. H. 2000. Strontium isotopes. *In: Environmental Tracers in Subsurface Geology*, ed. by P.G. Cook and A.L. Herczeg, pp. 234-260. Kluwer, Boston.
- Meade, R. H., Yuzyk, T. R., Day, T. J., 1990. Movement and storage of sediment in rivers of the United States and Canada. *Geol. Soc. Am., Surface Water Hydrology* 0-1, 255-280.
- Melfi, A. J.; Piccirillo, E. M.; Nardi, A. J. R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Parana basin: and introduction. *In: Piccirillo, E.M.; Melffi, A.J. (eds) The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. USP, Sao Paulo; pp. 1-14.
- Mellado, J. M.R., Galvín, R. M. 1999. *Fisicoquímica de aguas*. Ediciones Díaz de Santos. 466 p.
- Meurer, E. J. 2004. *Fundamentos de Química do Solo*. 2ª. Edição. Porto Alegre: Genesis. 290p.
- Meybeck, M. 1979. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Ver. Géol. Dyn. Géogr. Phys.* 21 (3): 215 – 246.
- Meybeck, M. 1980. Pathways of major elements from land to ocean through rivers. *In: Proceedings of the Review and Workshop on River Inputs to Ocean-Systems*, ed. J. -M. Martin, J.D. Burton, and D. Eisma, pp. 18 – 30. Rome: FAO.
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* 282: 401-450.
- Meybeck, M. 1984. *Les fleuves et le cycle géochimique des éléments*. Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287: 401 – 428.

- Meybeck, M. 1993. C, N and P and S in rivers: from sources to global inputs. *In: Interactions of C, N, P and S in Biogeochemical Cycles*, ed. A. Lerman and M. Meybeck, pp. 247 – 272. Dordrecht, netherlands: Kluwer.
- Milani, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e o seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental. Porto Alegre, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, 255 p.
- Milani, E. J.; Faccini, U. F.; Scherer, C. M.; Araujo, L. M.; Cupertino, J. A. 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), southern Brazil. *Boletim IG USP, Série Científica*, v.29, p. 125-173.
- Milliman, J. D., Qin, Y. S., Ren Mey. 1987. Man's influence on the erosion and transport of sediment by Asian rivers: The Yellow River (Huanghe) example. *Journal of Geology* 95, 751 – 762.
- Milliman, J. D., Meade, R. H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.* 91, 1-21.
- Milliman, J. D., Syvitski, J.P.M. 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *Journal of Geology* 100 (5): 525 – 544.
- Miranda, E. E. (Coord.). 2005. Brasil em Relevo. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite. Disponível em: <http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br>. Acesso em: 20 set. 2007.
- Mizusaki, A. M. P. 1986. A utilização do microscópio eletrônico de varredura no estudo de rochas reservatório de hidrocarbonetos. *In: Seminário de Geologia de Desenvolvimento e Reservatório*, 2, Rio de Janeiro. *Anais*, Petrobrás, v.1, p. 322 – 331.
- Mizusaki, A. M. P. 1992. Comportamento do Rb e Sr em Sedimentos Recentes : Implicações na Datação Radiométrica de Rochas Sedimentares. São Paulo, Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. 134 p.
- Moraes, R. P. 1997. Transporte de chumbo e metais pesados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil. 126p.
- Moraes, R. P., Figueiredo, B. R., Lafon, J. M. 2004. Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. *Terrae* 1 (1), A19 – A26.
- Moreira, R. C. A., Boaventura, G. R. 2003. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá. *Química Nova* 26 (6): 812 – 820.

- Morgan, M. A. 1997. The behavior of soil and fertilizer phosphorus. *In*: Tunney, H., Carton, O. T., Brookes, P. C., Johnston, A. E. (eds). Phosphorus loss from soil to water. New York, CAB International, p. 137 – 149.
- Moura, C. A.; Gaudette, H. E. ; Carvalho, M. C.; Morales, G. P.; 2004. The use of lead isotope composition as a tool investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). Thematic Contribution. *Terrae* 1(1): 16-25.
- Mozeto, A. A.; Silvério, P. F.; Soares, A. 2001. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, Sao Paulo, Brazil). *Sci. Total Environ.* 266, 135 -142.
- Mulder, T., Syvitski, J.P.M. 1995. Turbidity currents generated at river mouths during exceptional discharge to the world oceans. *Journal of Geology* 103, 285 – 298.
- Muller, G. 1967. Diagenesis in argillaceous sediments. *In*: Larsen, G.; Chilingar, G. V. (eds), Diagenesis in sediments, Amsterdam, Elsevier, p. 127 – 178.
- Muniz, L.L.F.; Jordão, C.P.; Brume, W.; Pereira, J.L.; Reis, E.L. 1996. Retenção de zinco em solos do vale do aço mineiro, afetado pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês. *Revista Química Nova*, 19(5): 464 – 468.
- Nardy, A. J. R.; Piccirillo, E. M., Comin-Chiaramonti, P.; Melfi, A. J.; Bellieni, G.; Oliveira, M. A. F. 1993. Caracterização litoquímica e aspectos petrológicos de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral: região centro-sul do estado do Paraná. *Geociências*, v.12, n.2, p. 275 – 313.
- Nardy, A. J. R.; Betancourt, R. H.; Verdugo, D. R. H. 2000. Mapa Geológico da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná, FAPESP.
- Nesbitt, H., Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715 - 717.
- Négrel, P. ; Allègre, C.J. ; Dupré, B. ; Lewin, E. 1993. Erosion sources determined from inversion of major, trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 59-76.
- Négrel, P., Grosbois, C. 1999. Changes in distribution patterns of chemical elements and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic signatures in suspended matter and bed sediments transported out by the upper Loire River watershed (France). *Chemical Geology* 156, 231 – 249.
- Négrel, P., Guerrot, C., Cocherie, A., Azaroual, M., Brach, M., Fouillac, C. 2000. Rare earth elements, neodymium and strontium isotopic systematics in mineral waters: evidence from the Massif Central, France. *Applied Geochemistry* 15, 1345-1367.
- Négrel, P. ; Lachassagne, P., 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics. *J. Hydrol.* 237: 212-233.

- Négre, P.; Roy, S. 2002. Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *The Science of the Total Environment* 298, 163 – 181.
- Nimer, E. 1979. Climatologia do Brasil. Superintendência de Recursos Minerais e Meio Ambiente(SUPREN). Rio de Janeiro, IBGE. 422 p.
- Nollet, L. M. 2000. Handbook of Water Analysis. Marcel Dekker, 944 p.
- Oliveira, A.S. 1986. Interações entre sistemas na América do Sul e convecção na Amazônia. Dissertação de Mestrado em Meteorologia – INPE, São José dos Campos, Outubro (INPE – 4008-TDL/239).
- Orlandi Filho, V.; Krebs, A. S. J.; Giffoni, L. E. 2006. Coluna White, Serra do Rio do Rastro, SC – Seção Geológica Clássica do Continente Gondwana no Brasil. *In*: Winge, M.; Schobbenhaus, C.; Berbert-Born, M.; Queiroz, E. T.; Campos, D. A.; Souza, C. R.G.; Fernandes, A. C.S. (Edit) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Publicado na Internet em 22/12/2006 no endereço <http://www.unb.br/ig/sigep/sitio024/sitio024.pdf>.
- Osório, V. K. L.; Oliveira, W. 2001. Polyphosphates in commercial powder detergents. *Química Nova*, 24 (5): 700 - 708.
- Packham, G. H.; Crook, K. A. W. 1960. The principle of diagenetic fácies and some of its implications. *J. Geol.* 68: 392 – 407.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M. 1989. The strontium budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92:11-26.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M. 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2099 – 2111.
- Pande, K. Sarin, M.M., Trivedi, J.R., Krishnaswami, S., Sharma, K.K.1994. The Indus river system (India-Pakistan): major ion chemistry, uranium and strontium isotopes. *Chem. Geol.* 116, 245-259.
- Paskoff, R. 1985. Les littoraux – impact des aménagements sur leur évolution. Col. Géographie, Paris, Masson. 185 p.
- Paul, S. K. 2001. Geochemistry of bottom sediments from a river-estuary-shelf mixing zone on the tropical southwest coast of India. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 52 (8), p. 371-382.
- Peate, D. W.; Hawkesworth, C.J.; Mantovani, M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bull. Volcanol.* 55: 199-139.
- Pethick, J. 1984. An Introduction To Coastal Geomorphology. London, Edward Arnold, 260p.

- Petrini R.; Civetta, L.; Piccirillo, E. M.; Bellieni, G.; Comin-Chiaramonti, P.; Marques, L. S.; Melfi, A. J. 1987. Mantle heterogeneity and crustal contamination in the genesis of low-Ti continental flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): Sr-Nd isotope and geochemical evidence. *J. Petrol.* 28: 701 – 726.
- Pickering, K. T., Owen, L. A. 1997. An Introduction to Global Environmental Issues. Routledge(UK). 512 p.
- Probst, J. L., Nkounkou, R. R., Krempp, G., Bricquet, J. P., Thiebaut, J. P., Olivry, J. C. 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and Ubangui rivers during the period 1987-1989, *J. Hydrol.* 135: 237 – 257.
- Qin, J., Huh, Y., Edmond, J. M., Du, G., Ran, J. 2006. Chemical and physical weathering in the Min Jiang, a headwater tributary of the Yangtze River. *Chemical Geology* 227, 53-69.
- Quadro, M. F.L., Machado, L. H.R., Calbete, S., Batista, N. N. M., Oliveira, G.S. 1996. Climatologia de Precipitação e Temperatura no período de 1986 a 1996. In: Climanálise – Edição Comemorativa de 10 anos. Disponível em: www.cptec.inpe.br. Acesso em: maio2007.
- Quaggio, J. A. 2000. Acidez e calagem em solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônômico. 111 p.
- Radojevic, M.; Bashkin, V. 1999. *Practical Environmental Analysis*. 486 p.
- Raiswell, R.; Berner, R. A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285: 710-724.
- Rego Neto, C. B. 2003. A integração de Geoindicadores e reparcelamento do solo na gestão ambiental urbana. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 231 p.
- Ridgway, J., Rees, G. 2000. Sediment Geochemistry as a Geoindicator. IUGS Geoindicators Initiative (GEOIN). Disponível em: http://www.lgt.ltu/geoin/files/john_rigway.pdf. Acesso em: jun2006.
- Robertson, H. E. 1974. Early diagenesis: expansible soil – clay sea water reactions. *J. Sed. Petr.* 44: 441 – 449.
- Rosa Filho, E. F.; Hindi, E. C.; Rostirolla, S. P.; Ferreira, F. J. F.; Bittencourt, A. V. L. 2003. Sistema Aquífero Guarani – Considerações Preliminares sobre a influência do Arco de Ponta Grossa no Fluxo das Águas Subterrâneas. *Rev. Águas Subterrâneas* 17, 91-112.
- Rose, M. A., Hawkes, H. E., Webb, J. S. 1979. Geochemistry in Mineral Exploration. Academic Press, London, UK. 657 p.

- Rosen, M.R. (ed) 1994. Paleoclimate and basin evolution of playa systems. *Geological Society of America Special Paper* 289. 112 pp.
- Ruttenberg, K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediment. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1460 – 1482.
- Sadiq, M. 1992. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker. 371p.
- Saggar, S., Hedley, M. J., Phimsan, S. 1998. Dynamics of sulphur transformations in grazed pastures. In: D.G. Maynard (Ed.), *Sulphur in the Environment*, Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 45 – 94.
- SAHRA – Sustainability of semi-arid Hydrology and Riparian Areas. 2005. *Ensuring water in a changing world. Isotopes and Hydrology*. Disponível em: <http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes>. Acessado em: maio/2005.
- Saito, Y., Yang, Z. S., Hori, K. 2001. The Huanghe (Yellow River) and Changjiang (Yangtze) deltas: a review on their characteristics, evolution and sediment discharge during the Holocene. *Geomorphology* 41, 219 – 231.
- Sarin, M. M.; Krishnaswami, S.; Dilli, K.; Somayajulu, B.L.; Moore, W.S. 1989. Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 997-1009.
- Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Trivedi, J. R., Sharma, K. K. 1992. Major ion chemistry of the Ganga source waters: weathering in the high altitude Himalaya. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)* 101, 89-98.
- Schackleton, N. J.; Opdyke, D. D. 1973. Oxygen Isotope and Paleomagnetic Stratigraphy of Pacific Core V 28-238: Oxygen Isotopic Temperatures and Ice Volumes on a 10⁵ and 10⁶ Year Scale. *Quaternary Research*, 3: 39-55.
- Scherer, C. M. 2000. Eolian Dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in Southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, v. 137, p. 63-84.
- Schneider, R. L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R. A.; Daemon, R. F.; Nogueira, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Cong. Brasil. Geol., 28, *Anais*, p. 41 – 65.
- Schnitzer, M. 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In: *Soil Organic Matter*, M. Schnitzer and S. U. Khan, Ed. Elsevier Scientific Publishing Co., New York. p. 1-64.
- Schumacher, B. A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soil and sediments. United States Environmental Protection Agency. Environmental Sciences Division National. Disponível em: <http://www.epa.gov/nerledd1/cmb/research/papers/bs116.pdf>. Acesso em: abril/2007.

- SCP – Secretaria da Coordenação e Planejamento. 2002. Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Edição Eletrônica. Disponível em: www.scp.rs.gov.br/ATLAS. Acesso em: 14fev2007.
- Sehmi, K. 1996. Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne- Influence de la sécheresse. PhD thesis, Univ. Strasbourg, 200 pp.
- Sehmi, K.; Clauer, N.; Probst, J. L. 2000. Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France). *Chemical Geology*, 168: 173 – 193.
- SEMA - Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul. 2002. Relatório Anual sobre a situação dos Recursos Hídricos no estado do Rio Grande do Sul. Região Hidrográfica das Bacias Litorâneas. Disponível em: www.sema.rs.gov.br/sema/html/pdf/modulo3.pdf.
- Sharpley, A. N. 1995. Fate and transport of nutrients-phosphorus: U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service Working Paper No. 8, 28 p.
- Shea, D. 1988. Developing national sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1256 – 1261.
- Sholkovitz, E. R.; Boyle, E. A.; Price, N. B. 1978. The removal of dissolved humic substances and iron during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 40, 130 – 136.
- Silva, D. R. A. 2006. Aplicação de métodos radiométricos (Rb-Sr e Sm-Nd) na análise de bacias sedimentares – o exemplo da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado. Universidade federal do Rio Grande do Sul. 137p.
- Silva, S. F. 2005. Zoneamento geoambiental com auxílio de lógica *fuzzy* e proposta de um geoindicador para caracterização do meio físico da Bacia do Rio do Peixe. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. 345p.
- Skinner, B. J. 1969. Earth Resources. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall. 149 p.
- Smol, J. P. 1995. Paleolimnological approaches to the evaluation and monitoring of ecosystem health: providing a history for environmental damage and recovery. In: Rapport, D.J., C.L. Gaudet & P.Calow. Evaluating and monitoring the health of large-scale ecosystems: 301-318. Berlin: Springer-Verlag. 454 p.
- Soares, C. F. 1995. Caracterização e diagnósticos ambientais do município de Torres, litoral norte do Rio Grande do Sul. Rio Grande, FURG: 150 p.
- Solbe, J. F. 1986. Effects of Land Use on Fresh Waters: Agriculture, Forestry, Mineral Exploitation, Urbanization. Chichester, England: Ellis Horwood Limited. 568 pp.

- Solomon, D., Lehmann, J., Tekalign, M., Fritzsche, F., Zech, W. 2001. Sulfur fractions in particle-size separates of the sub-humid Ethiopian highlands as influenced by land use changes. *Geoderma* 102, 41-59.
- Sposito, G. 1996. The environmental chemistry of aluminum. CRC Press. 464 p.
- Sumner, M. E. 1999. *Handbook of soil science*. Washington, D.C.: CRC Press. 2148 p.
- Stallard, R.F. 1980. Major element geochemistry of the Amazon River system. Ph.D. Thesis, MIT/Woods Hole Oceanographic Inst., WHOI-80-29. 367 p.
- Stallard, R.F., Edmond, J.M. 1983. Geochemistry of the Amazon 2: The influence of the geology and weathering environment on the dissolved load. *J. Geophys. Res.* 88: 9671 – 9688.
- Strahler, A. N. 1952. Hypsometric analysis of erosional topography. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 63, 1117-1142.
- Streck, E.V.; Kämpf, N.; Dalmolin, R.S.D.; Nascimento, P.C.; Schneider, P. 2002. Solos do Rio Grande do Sul. 128 p.
- Street-Perrott, F.A. 1994. Palaeo-perspectives: changes in terrestrial ecosystems. *Ambio* 23:37-43.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. 1981. Aquatic Chemistry. New York: Wiley. 780p.
- Stumm, W. 1992. Chemistry of the solid-water interface. New York: John Wiley & Sons. 482 p.
- Sugawara, K. 1967. Migration of elements through phases of the hydrosphere and atmosphere. In: *The Chemistry of the Earth's Crust*, vol.2, ed. A.P. Vinogradov, pp. 501-510. Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem. Reprinted in *Geochemistry of Water*, ed. Y. Kitano, pp. 227 – 237. New York: Halsted Press, 1975.
- Syvitski, J. P. M. 2003. Sediment fluxes and rates of sedimentation. In: Middleton GV (ed) *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 600-606.
- Tavares, T. M.; Carvalho, F. M. 1992. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. *Revista Química Nova*, 15(2): 147 – 154.
- Taylor, S. R., McLennan, S.M. 1985. The Continental Crust: its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Telang, S. A., Pocklington, R., Naidu, A. S., Romankevitch, E.A., Gitelson, I., Gladyshev, M. L. 1991. Carbon and mineral transport in major North American, Russian Arctic, and Siberian rivers: The St. Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the Arctic Alaskan rivers, the Arctic Basin rivers in the Soviet Union and the

- Yenisei. In *Biogeochemistry of Major World Rivers*, SCOPE, ed. E. T. Degens, S. Kempe, and J. E. Richey, pp. 77-104, Chichester, U. K.: John Wiley.
- Thomas, C. A., Bendell-Young, L. I. 1998. Linking the sediment geochemistry of an intertidal region to metal bioavailability in the deposit feeder *Macoma balthica*. *Marine Ecology Progress Series* Vol 173: 197 – 213.
- Thomaz – Filho, A.; Cordani, U.; Kawashita, K. 1976. Aplicação do método Rb-Sr na datação de rochas sedimentares argilosas da Bacia do Paraná. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Belo Horizonte, 1976. Anais, belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Geologia.*
- Tomazelli, L. J.; Dillenburg, S. R.; Villwock, J. A. 2000. Late Quaternary geological history of Rio Grande do Sul Coastal Plain, southern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(3): 474 – 476.
- Tosiani, T., Loubert, M., Viers, J. Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S. Yanes, C., Ramirez, A., Dupre, B. 2004. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology* 211, 305-344.
- Turner, B. L., Clark, W. C., Kates, R. W., Richards, J. F., Matthews, J. T., Meyer, W.B. 1990. The Earth as transformed by human action - global and regional changes in the biosphere over the past 300 years. Cambridge: Cambridge University Press. 713 p.
- UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. 1997. *Environment and Development in Coastal Regions and in Small Islands*. 3p. Disponível em: www.unesco.org. Acesso em: 08out1999.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. 1986. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils, method 3050b. Disponível em <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em 01/03/2006.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. 1996. Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington.
- USGS – United States Geological Survey. 2005. Natural Process of Ground-Water and Surface-Water Interaction. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1139/pdf/part1a.pdf>. Acesso em: out/2006.
- Vandas, S.J., Winter, T. C., Battaglin, W.A. 2002. Water and the Environment. *AGI Environmental Awareness Series*. 68 p.
- vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. 2000. Environmental Chemistry – a Global Perspective. Oxford University Press. 492 p.

- Veizer, J. 1989. Strontium isotopes in seawater through time: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 141–167.
- Viers, J. H.; McCoy, M.; Quinn, J. T.; Johnson, M. L. 1999. *Nonpoint Source Pollution modeling in the North Coast of California Within a GIS: A Predictive Screening Tool for Watershed Management*. Paper presented at the 1999 ESRI User's Conference. Disponível em: <http://ice.ucdavis.edu/papers/p277.htm> Acessado em: maio/2005.
- Villwock, J.A., Tomazelli, L. J. 1995. Geologia Costeira do Rio Grande do Sul. Notas Técnicas do CECO-IG-UFRGS, Porto Alegre, 8: 1-45.
- Volkweiss, S. J. 1989. Química da acidez do solo. *In*: Kaminski, J.; Volkweiss, S. J.; Becker, F. (coord.). *Corretivos da Acidez do Solo*. Santa Maria: UFSM, p. 7 – 38.
- von Eynatten, H. 2004. Statistical modelling of compositional trends in sediments. *Sedimentary Geology* 171, 79-89.
- von Uexkull, Mutert, E. 1995. Global extent development and economic importance of acid soils. *Plant Soil* 171: 1-15.
- Wadleigh, M. A., Veizer, J., Brooks, C. 1985. Strontium and its isotopes in Canadian rivers, fluxes and global implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1727 – 1730.
- Warner, B. J. (ed) 1990. *Methods in Quaternary Ecology* St. John's, NF: Geological Association of Canada. 170 pp.
- Wasson, R. J. 1996. Land Use and Climate Impacts on Fluvial Systems during the Period of Agriculture. Recommendations for a research project and its implementation. Past Global Changes (PAGES) Workshop Report, Series 96-2, 51pp.
- White, I.C. 1906. Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio De Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral. 627 p.
- Wildner, W., Orlandi Filho, V., Giffoni, L. E. 2006. Itaimbezinho e Fortaleza, RS e Sc – Magníficos canyons esculpidos nas escarpas Aparados da Serra do planalto vulcânico da Bacia do Paraná. *In*: Winge, M.; Schobbenhaus, C. Berbert-Born, M.; Queiroz, E.T.; Campos, D.A.; Souza, C.R.G.; Fernandes, A.C.S. (Edit.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Publicado na Internet em 01/07/2006 no endereço <http://www.unb.br/ig/sigep/sitio050/sitio050.pdf>.
- Williams, T. M., Dunkley, P. N., Cruz, E. Acitimbay, V., Gaibor, A. Lopez, E., Baez, N., Aspden, J. A. 2000. Regional geochemical reconnaissance of the Cordillera Occidental of Ecuador: economic and environmental applications. *Appl. Geochem.* 15: 531 – 550.

- Wong, S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Min, Y.S. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution* 119 (1), 33-44.
- Yang, C., Telmer, K., and Veizer, J. (1996). Chemical dynamics of the "St-Lawrence" riverine system: δ D_{H₂O}, δ H₂O, δ ¹³CDIC, δ ³⁴S sulphate, and dissolved ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 851-866.
- Yeats, P. A., Bowers, J. M. 1982. Discharge of metals from St. Lawrence River. *Can. J. Eth. Sci.* 19: 982-992.
- Zabel, M. (EDT); Schulz, H. D. 2000. Marine Geochemistry. Springer . 455 p.
- Zhang, J. W., Huang, W., Lin, M. G., Zhon, A. 1990. Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang), *J. Geophys. Res.* 95: 13277 – 13288.
- Zhang, J. W., Takahashi, K., Wushiki, H., Yabuki, S., Xiong, J. M., Masuda, A. 1995. Water geochemistry of the rivers around the Taklimakan Desert (NW China): Crustal weathering and evaporation processes in arid land. *Chemical Geology*, 119, 225-237.
- Zhao, F. J., Loke, S. Y., Crosland, A. R., McGrath, S. P. 1996. Method to determine elemental sulphur in soils applied to measure sulphur oxidation, *Soil Biol. Biochem.*, 28(8), pp. 1083 – 1087.
- Zobrist, J., Stumm, W. 1980. Chemical dynamics of the RhineCatchment Area. In: Martin, J.M.; Burton, D.; Bisma, D. River Inputs to Ocean Systems. UNEP-UNESCO, Switzerland, 384 pp.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)