

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
AMBIENTAL



**METAIS DISSOLVIDOS NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-
AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM E A COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DE
ROCHAS E SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA ADJACENTE,
ARACRUZ-ES.**

ALUNO: DEHAN REGIS POLI RODRIGUES
ORIENTADOR: PROF. Dr. RENATO RODRIGUES NETO
CO – ORIENTADOR: Dr. FABIAN SÁ

DEHAN REGIS POLI RODRIGUES

**METAIS DISSOLVIDOS NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-
AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM E A COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DE
ROCHAS E SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA ADJACENTE,
ARACRUZ-ES.**

Projeto apresentado ao Programa de pós-graduação em Oceanografia ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau em Mestre em Oceanografia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto. Co- orientador: Dr. Fabian Sá

DEHAN REGIS POLI RODRIGUES

**METAIS DISSOLVIDOS NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-
AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM E A COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DE
ROCHAS E SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA ADJACENTE,
ARACRUZ-ES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Oceanografia Ambiental.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto – Orientador,
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES.

Profa. Dra. Ana Teresa Macas Lima. Examinador
Interno, Universidade Federal do Espírito
Santo/UFES.

Prof. Dr. Mirna Aparecida Neves. Examinador
externo, Universidade Federal do Espírito
Santo/UFES.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental (PPGOAM – UFES);

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Espírito Santo (FAPES);

Aos meus orientadores Prof. Renato Rodrigues Neto e Fabian Sá;

Aos Professores (PPGOAM – UFES) pela dedicação ao ensino e a ciência;

Aos amigos do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABGAM/UFES): Bethânia, Cesar e Eduardo;

Aos colegas e funcionários do PPGOAM;

Aos amigos que participaram das coletas e análises, sempre dispostas a ajudarem: Sury Monteiro, Jorge Pinto da Silva Filho (Jorginho), Luiz Gomes (Baiano), Ricardo e Rosicléia (Kéia);

Aos meus amigos e familiares, por estarem sempre comigo independente da distância e circunstâncias: Carlos Vidigal, Ildeli Santos, Jorge Mariani, Jose Felipe Turano, Juan Alfredo Espinosa, Lorena (Nenê), Marcelo Toloza, Marcos Favoretto, Nyemer Pivetta, Raul Cabral, Rosangela Raschia e Stefani Turano;

Aos meus pais Josias e Neuza, aos meus irmãos Josiane e Felipe, a minha avó Maria e aos meus tio e tia Josélho e Maria Alise, por todo incentivo, dedicação e ajuda necessária.

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente surgiu de modo expressivo há poucas décadas, tomando novas dimensões no cenário mundial, assim como nos diversos setores da sociedade. Apesar dos estuários serem ambientes novos frente ao tempo geológico, é de grande importância econômica e ambiental. Os elementos metálicos encontrados em bacias hidrográficas, rios e estuários, geralmente possuem fontes naturais, entretanto fatores antrópicos também podem contribuir especificamente nos estuários de bacias hidrográficas mais urbanizadas. A área de trabalho compreende o sistema estuarino Piraquê-açu – Piraquê-mirim (SEPAPM), localizado no distrito de Santa Cruz, a 60 km da capital Vitória. O objetivo deste trabalho foi avaliar as fontes e variações nas concentrações de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Zn, Cr, Ni, As, Pb e Ni) dissolvido no SEPAPM considerando as variações climáticas, processos hidrodinâmicos, bem como as rochas e solos da bacia hidrográfica adjacente. Foram coletadas para análises em laboratório 42 amostras compostas de solos e 26 amostras de rochas na bacia hidrográfica do SEPAPM. No sistema estuarino foram realizadas coletas de água no período de estiagem (junho) e chuvoso (dezembro), totalizando 105 amostras, sendo 21 amostras na foz e 28 amostras nos rios Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência, respectivamente. As concentrações de solos e rochas foram obtidas por extrações pseudototais e parciais, a fim de comparar quais constituintes são mais lixiviáveis destes componentes ambientais. Os resultados das análises demonstraram que os latossolos originados de gnaisses são similares ao conteúdo dissolvido das massas d'água do SEPAPM, com contribuição do Grupo Barreiras na foz durante o período chuvoso. As análises estatísticas demonstram que as massas d'água do SEPAPM são similares independentes da pluviosidade e maré, ocorrendo apenas flutuações nas concentrações de alguns elementos na coluna d'água.

Palavra Chave: Metais Traço dissolvido, Hidrogeoquímica, Estuário.

ABSTRACT

The concern for the environment has arisen expressively for a few decades, taking on new dimensions in the world scene, as well as in the various sectors of society. Although estuaries are new environments in geologic time, it is of great economic and environmental importance. Metallic elements found in river basins, rivers and estuaries generally have natural sources, but anthropic factors may also contribute specifically to estuaries in more urbanized river basins. The study area includes the Piraquê-açu - Piraquê-mirim (SEPAPM) estuarine system, located in the district of Santa Cruz, 60 km from the capital of the Espírito Santo State, Vitória. The objective of this work was to evaluate the sources and variations in the concentrations of major (Al, Fe and Mn) and trace (Zn, Cr, Ni, As, Pb and Ni) dissolved elements in the SEPAPM considering the climatic variations, hydrodynamic processes, as well as the rocks and soils of the adjacent watershed. 42 soil samples and 26 rock samples were collected in the SEPAPM watershed for analysis. Water samples (n=105) were collected during the dry (June) and rainy (December) season in the estuarine system at 3 stations (Piraquê-açu and Piraquê-mirim and confluence). The concentrations of soils and rocks were obtained by pseudototal and partial extractions, in order to compare which constituents are more leachable of these environmental components. The results of the analyzes showed that the latosols originated from gneiss are similar to the dissolved content of the SEPAPM water bodies, with the contribution of the Barrier Group at the mouth during the rainy season. Statistical analysis shows that SEPAPM water bodies are similar independent of rainfall and tide, with only fluctuations in the concentrations of some elements in the water column.

Key-words: Dissolved trace-metals, Hydrogeochemistry, Estuary

LISTA DE TABELAS

Tabela 3: Descrição de pontos das rochas coletadas para análise.....	26
Tabela 4: Valores de recuperação (mg / kg) para o Material Certificado de Referência SS-2 (EnviroMAT Contaminated soil), obtidos através do método EPA 3051A para a extração parcial.	32
Tabela 5: Limites (mg/L) de detecção e quantificação obtidos para as amostras referente a técnica de ICP MS e recuperação (%) spike para os elementos analisados na fração dissolvida para as amostras de água.	33
Tabela 6: Concentração de metais em amostras de rochas coletadas adjacentes ao SEPAPM.	35
Tabela 7: Concentração média pseudototal e parcial de metais nos principais litotipos que afloram adjacentes ao SEPAPM.	37
Tabela 8: Concentração média de metais em concreções ferruginosas, rochas intrusivas ácidas e máficas, comparadas com dados de Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2010).	39
Tabela 9: Teores pseudototais e parciais de metais em solos adjacentes ao SEPAPM.	45
Tabela 10: Concentrações pseudototais e parciais de metais e As em Latossolos no entorno do SEPAPM.	47
Tabela 11: Teor pseudototal e parcial de metais e As em solo.	48
Tabela 12: Teores pseudo - totais de metais pesados para solos no entorno do SEPAPM em Aracruz (42 amostras); Bacias: Reis Magos, Riacho e Santa Maria da Vitória, Espírito Santo e Paraná em comparação com dados internacionais compilados da literatura.	49
Tabela 13: Fator de enriquecimento dos metais maiores e traços em solos adjacentes ao SEPAPM.	50
Tabela 14: Concentração média dos metais dissolvidos na coluna d'água por estação de coleta em função da pluviosidade.	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização do Sistema Estuarino Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim, Aracruz-ES.....	18
Figura 2: Mapa geológico modificado de Pedrosa-Soares et al. 2006, demonstrando a localização e as unidades geológicas presentes no Orógeno Araçuaí.	19
Figura 3: Principais lineamentos geológicos – estruturais que cortam os rios Piraquê-açu e Piraquê-Mirim.	21
Figura 4: Principais drenagens ao entorno do SEPAPM.	23
Figura 5: Variação dos parâmetros físico-químicos em cada estação de amostragem no SEPAPM. Confluência (Conflu), Piraquê-açu (PA-F) e Piraquê-mirim.	24
Figura 6: Mapa geológico ilustrando litotipos próximos ao SEPAPM, pontos de amostragem selecionados a partir das descrições de Rodrigues (2011) (polígono do mapa) e pontos selecionados no Grupo Barreiras (fora do polígono).	25

Figura 7: Geologia do distrito de Santa Cruz, Aracruz – ES e pontos de amostragem de solo.....	28
Figura 8: Localização das seis estações de amostragem SEPAPM realizadas no período de março de 2013 a março de 2014. Fonte: Monteiro (2015).....	30
Figura 9: A) Concreção ferruginosa; B) Concreção ferruginosa na sequência de topo; C) Concreções ferruginosas verticalizadas na sequência basal; D) Camada de concreções ferruginosas entre as linhas vermelhas.	38
Figura 10: Mapa Pedológico do entorno do SEPAPM, discriminando as principais classes de solo sobre o relevo sombreado.	40
Figura 11: A) Relevo de ocorrência de Latossolo; B, C) Perfil de solo desenvolvido em Latossolos; D) Textura Argilosa e partículas de quartzo e concreções ferruginosas.	41
Figura 12: Domínio magmático. A) Locais de ocorrência de Neossolo; B) Tonalidade escura do solo; C) Presença de concreções de Fe e contato abrupto do solo com rocha; D) Tonalidade marrom amarelado em Cambissolo usado em pastagens.	42
Figura 13: Características do Grupo Barreiras. A) Barreiras Inferior (tonalidade avermelhada) e Barreiras Superior (Tonalidade amarelada); B) Relevo de ocorrência do Grupo Barreiras; C) Solo profundo distante do embasamento cristalino (Coqueiral - Aracruz); D) Camada de concreções ferruginosas entre as linhas vermelhas.....	43
Figura 14: Distribuição espacial de Al parcial em solos que constitui a bacia hidrográfica do SEPAPM.	51
Figura 15: Distribuição espacial de Fe em solos adjacentes ao SEPAPM.	52
Figura 16: Distribuição espacial de Mn em solos adjacentes ao SEPAPM.	52
Figura 17: Distribuição espacial de Zn em solos adjacentes ao SEPAPM.	53
Figura 18: Distribuição espacial de Cr em solos adjacentes ao SEPAPM.....	54
Figura 19: Distribuição espacial de As em solos adjacentes ao SEPAPM.....	54
Figura 20: Distribuição espacial de Pb em solos adjacentes ao SEPAPM.....	55
Figura 21: Distribuição espacial de Pb em solos adjacentes ao SEPAPM.....	56
Figura 22: Concentrações médias dos elementos maiores e traço ($\mu\text{g.L}^{-1}$) na fase dissolvida no SEPAPM no período de maior (Dezembro/2013) e menor pluviosidade (junho/2013) (PA: Piraquê-açu PM: Piraquê-mirim; CO: Confluência e FO: Foz.	59
Figura 23: Log ₁₀ KD em função da salinidade para todas as estações de amostragem no SEPAPM.	61
Figura 24: PCA demonstrando a similaridade entre os tipos de rochas, solos e massas d'água que compõe o SEPAPM. GrR: granito; NoR: norito; SdR: sienogranito; GnR: gnaiss; GbR: camada de concreções; BiR: concreções de Fe na porção basal do G. Barreiras; BsR: concreções de Fe na porção de topo do G. Barreiras; GbS: solo superficial do G. Barreiras; GrS: solo granito; BsS: solo no G. Barreiras Superior; BiS: solo do G. Barreiras Inferior; NoS: solo do norito; GnS: solo do gnaiss, Foz_seco: Estiagem foz; Conclu_seco: confluência seco; PM_seco: Piraquê-mirim seco; Foz_chuvoso: foz chuvoso; Conflu_chuvoso: confluência chuva; PA_chuvoso: Piraquê-açu chuvoso; PM_chuva: Piraquê-mirim chuvoso.	67

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	7
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos Gerais	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. JUSTIFICATIVA	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1 Caracterização da Área de Estudo	16
4.2 Amostragem	24
4.2.1 Limpeza do material	24
4.2.2 Amostragem de Rocha	24
4.2.3 Amostragem de Solo	27
4.2.4 Amostragem do Material dissolvido	29
4.3 Procedimento Analítico	30
4.3.1 Análise de rochas e solos	30
4.3.2 Análise do material dissolvido	31
4.4 Determinação dos elementos	32
5. RESULTADOS	34
5.1 Rochas	34
5.2 Solos	39
5.3 Geoquímica de Solos	43
5.4 Balanço Geoquímico	49
5.5 Geoestatística – Distribuição espacial dos elementos	51
5.6 Água	56
5.6.1 Geoquímica	56
5.6.2 Coeficiente de Partição (K_D)	60
5.7 Estatística	62
5.7.1 A análise de variância permutativa multivariada (PERMANOVA)	62
5.7.2 Person	64
5.7.3 Análise da variância (Anova)	65
5.7.4 Análise de Componentes Principais (PCA)	66
6. DISCUSSÃO	67

6.1- A principal fonte de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) ao SEPAPM é o Grupo Barreiras (GB), com contribuição de rochas metamórficas e ígneas que compõe o cristalino da região.	67
6.2 - A concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) são influenciados por variações pluviométricas.	73
6.4 - A Qualidade dos metais dissolvidos nas águas do SEPAPM e Solos adjacentes estão dentro do limite máximo estabelecidos pela CONAMA.	80
7. CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	83

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas estuarinos apresentam importantes funções, constituindo um ecossistema complexo, sendo o habitat natural de várias espécies, como aves, mamíferos e peixes (DAMATTO, 2010). Estuários geralmente são caracterizados baseados em descrições e atributos que podem ser medidos como, por exemplo, a geomorfologia (KJERFVE, 1990) e processos de mistura entre águas doces e salgadas (PRITCHARD, 1952). Fatores como estes, quando combinados, auxiliam na definição e na natureza de um estuário em específico.

Cameron & Pritchard (1963), definem estuários como um corpo de água semifechado com livre conexão com o mar aberto. Neste ambiente ocorrem variações gradativas de salinidade ao longo de sua extensão ocorrendo à diluição de águas fluviais com marinhas, reflexo da hidrodinâmica complexa que dependem da morfologia do estuário, da descarga fluvial e ação das marés. Além da salinidade outras variáveis apresentam mudanças do mar até o interior do estuário, como a composição química da coluna d'água, oxigênio e outros gases dissolvidos, pH, turbidez da água e a composição dos sedimentos (AMORIM, 2012; ELLIOTT, 2002).

Os estuários estão suscetíveis a mudanças constantes em aspectos físico-químicos e biológicos, a escala destas transformações pode variar entre poucas horas ou dias, causadas principalmente, pela ação de marés e ventos. O fator climático também contribui, causando mudanças de temperatura, precipitações, padrões de ventos e fluxo de rios da bacia hidrográfica e áreas continentais adjacentes (HARTMANN & SCHETTINI, 1991).

Em climas tropicais, como o do estado do Espírito Santo, a introdução dos elementos químicos de origem continental para o meio onde ocorre sua dispersão depende principalmente do intemperismo químico, ou seja, da decomposição dos minerais das rochas, originada por uma série de reações como: oxidação, redução, dissolução, hidrólise, hidratação, carbonatação e quelação (FEITOSA et al., 2000). Esses processos se devem principalmente à ação das águas, ácido carbônico, ácidos fúlvicos e húmicos (Feitosa et al., 2000). O comportamento geoquímico de metais em ambientes estuarinos pode

auxiliar no monitoramento da qualidade ambiental de ecossistemas costeiros (MILAZZO, 2011).

O sistema estuarino Piraquê-Açu – Piraquê-Mirim (SEPAPM) em Aracruz, ES, formado pelo encontro destes rios, apresenta vegetação de mangue bem preservada e poucas comunidades e indústrias ao seu entorno. Contudo, recebe fluxo contínuo de materiais particulados e dissolvidos de origem natural (solos e rochas) e antrópica da sua bacia hidrográfica, exportando parte destes materiais do continente para ambientes marinhos (MONTEIRO, 2015). O aporte de elementos oriundos da bacia de drenagem pode resultar no aumento das concentrações de alguns metais na região da confluência do SEPAPM, oferecendo riscos à manutenção do equilíbrio ecológico deste sistema estuarino (MONTEIRO, 2015) uma vez que várias cidades estão situadas na Bacia, como João Neiva, Santa Tereza e parte do Município de Aracruz. O rio Piraquê-Açu é a principal fonte de água da região abastecendo cerca de 140mil pessoas (Prefeitura Municipal de Aracruz. <http://www.aracruz.es.gov.br/turismo/atracoes-turisticas/14/>).

O Município de Aracruz, ES, está inserido geologicamente na província Mantiqueira, na porção correspondente ao Orógeno Araçuaí. Esta porção da província está compreendida entre a Faixa Ribeira a sul, a norte e oeste pelo cráton São Francisco e a leste por bacias Mesozoica e Cenozoica. O Grupo Barreiras nesse município formam tabuleiros costeiros em discordância com rochas ígneas e metamórficas de idades Pré Cambriana ou sobre intrusivas ácidas de menor idade. Os depósitos do Grupo Barreiras estão associados a leques aluviais, fluviais e fluxos gravitacionais subaéreos. Os sedimentos são de caráter argiloso, argilo-arenoso ou arenoso, sendo os últimos, em geral, de idade mais recente (MELO *et al.*, 2002).

Em condições naturais, os elementos químicos encontrados em bacias hidrográficas geralmente são oriundos da litologia e pedologia local, por exemplo. No entanto, fatores antrópicos como: efluentes domésticos e industriais, mineração, aplicação de pesticidas na agricultura, entre outros, contribuem para o aumento da concentração de certos elementos no ambiente. Os minerais neoformados durante o intemperismo dependem, sobretudo, dos minerais primários, dos que não foram alterados e os levados em soluções aquosas. Para Craveiro (2011), este fator é determinado pela mobilidade dos

elementos, os quais podem ser estáticos e ou migram com a percolação da água em rochas. Elementos como Na, K, Ca e Li são quase sempre móveis. Outros como Al, Ti, Sn, Fe e Si tem mobilidade influenciada pelos fatores de Eh e pH na superfície. Assim, dependem da mudança nesses parâmetros para se tornarem elementos móveis (CRAVEIRO, 2011).

A água é o principal dispersor de elementos químicos no ambiente. Os metais comumente são transportados dissolvidos nas águas, e ou associados aos sedimentos e solo (CIDU, 2007). A principal porta de entrada de elementos metálicos de origem natural e/ou antropogênica para os ecossistemas costeiros são os rios e posteriormente os estuários. Em ambientes estuarinos a modificação da distribuição de elementos metálicos entre a fase dissolvida e particulada é proporcionada por gradientes físico-químicos e hidrodinâmicos (PACOUT, 1997).

As inúmeras interações e misturas de elementos metálicos em sistemas estuarinos podem resultar em produtos de difícil caracterização. As interações desses elementos com outros solutos em sistemas aquáticos não turbulentos podem formar complexos, fazendo com que os metais permaneçam na fração dissolvida (partículas $<0,45\mu\text{m}$). Por outro lado, a adsorção destes elementos a partículas orgânicas e inorgânicas e a assimilação por micro-organismos pode fazer com que fiquem na fração particulada (partículas $>0,45\mu\text{m}$). Os metais possuem fortes afinidades com óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e argilas, fazendo com que o processo de adsorção seja o dominante (MALLMANN & SCHENATO, 2008; AOCl, 2015).

O principal meio de dispersão de elementos metálicos na água é através do material particulado em suspensão, que tende a acumular nos sedimentos em ambientes aquáticos (SHRIVASTAVA *et al.*, 2003). No entanto, os metais associados ao material particulado podem retornar à fração dissolvida através da ressuspensão de sedimentos e dessorção, provocadas por mudanças em condições geoquímicas (MALLMANN & SCHENATO, 2008; MACHADO, 2007). Geralmente os ambientes estuarinos e costeiros são o destino final para elementos metálicos, depositados junto aos sedimentos (SZEFER *et al.*, 1995). Entretanto metais contidos nos sedimentos podem ser liberados em um dado evento para a interface sedimento-água por difusão, ressuspensão ou atividade biológica, tornando-se biodisponíveis, i.e. disponíveis para a biota. Nestas

condições, pode ser incorporado ao longo da cadeia alimentar e causar danos à saúde humana (KHAN *et al.*, 2005).

Os metais podem ser divididos em três grupos distintos, conforme suas funcionalidades biológicas: metais essenciais, tóxicos e indiferentes. Os metais essenciais, (ex: Mn, Na, K, Mg, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn) tem funções biológicas conhecidas; os metais tóxicos (ex: Al, Cd, Hg e Pb) não tem funções conhecidas e que em altas concentrações interfere em agentes bioquímicos; os metais indiferentes (ex: Rb, Cs e Sr) não tem função específica e suas presenças em microrganismos, podem refletir as particularidades geológicas ou ambientais de um local (MILAZZO, 2011 apud BEVERIDGE *et al.*, 1997). Os elementos essenciais quando encontrados em concentrações acima do normal podem causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos (GUILHERME, 2005). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar os níveis de metais, elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn), dissolvidos no SEPAPM em diferentes intervalos sazonais e fases da maré, além de solos e rochas adjacentes ao SEPAPM de maneira a verificar a variação temporal da qualidade da água e das possíveis fontes geológicas desses elementos. As hipóteses deste trabalho são:

- A principal fonte de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) ao SEPAPM na fração dissolvida é o Grupo Barreiras (GB), com contribuição de rochas metamórficas e ígneas que compõe o cristalino da região.
- A concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) na fração dissolvida são influenciados por variações pluviométricas.
- A concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) na fração dissolvida variam de acordo com as diferentes fases da maré e profundidade.
- A Qualidade dos metais das águas do SEPAPM e Solos adjacentes estão dentro do limite máximo estabelecido pela CONAMA.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho é analisar as variações temporais na concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) dissolvidos no sistema estuarino Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim, determinando as possíveis fontes geológicas.

. 2.2 Objetivos Específicos

Determinar as concentrações de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) dissolvidos no SEPAPM em diferentes intervalos sazonais (verão e inverno);

Determinar as concentrações de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) dissolvidos no SEPAPM em diferentes fases de maré;

Verificar se as concentrações de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) dissolvidos no SEPAPM refletem as rochas e solos ao seu entorno.

Verificar se as concentrações de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) na água e solos adjacentes ao SEPAPM estão dentro dos limites do Valor de Referência de Qualidade-VRQ.

3. JUSTIFICATIVA

A preocupação com o meio ambiente surgiu de modo expressivo há poucas décadas, tomando novas dimensões no cenário mundial, e inserida nos diversos setores da sociedade (SILVA, 2011). A região costeira brasileira, e áreas próximas desta, são densamente habitadas, geralmente de forma desorganizada e insustentável, agravando problemas de decorrência natural, como a erosão costeira, e antrópica como contaminação por substâncias tóxicas, destruição de espécies nativas e, conseqüentemente, a degradação dos ecossistemas (SILVA, 2011).

Muitas cidades estão localizadas nas margens de estuários. Nestes, muitas vezes são lançando despejos domésticos e industriais, além de serem

utilizados como zonas de aterro e posterior urbanização. Para Andrade et al. (2007) o impacto de introduzir poluentes pode provocar uma grande tensão sobre o ecossistema estuarino.

Por serem fortemente influenciados pela geografia e maré, os estuários apresentam as maiores variabilidades de efeitos e interações físicas, químicas e biológicas do que qualquer outro setor do ambiente marinho (ANDRADE E ALVES, 2007). A poluição dessas águas por contaminantes químicos é um problema de âmbito mundial. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser estudados.

A zona costeira do município de Aracruz possui aproximadamente 35 km de extensão, que comporta diversos recursos econômicos para a região, com alto potencial turístico, logístico, industrial, cultural, além de abrigar uma rica biodiversidade. Entretanto, sofre pressão ambiental através da ocupação por cidades, residências, empresas diversas, portos, mineração e, conseqüente, depredação da fauna e da flora. Recentemente, em novembro de 2015, cerca de 55 km norte do SEPAPM, a foz do Rio Doce foi fortemente atingida pela lama de rejeitos provenientes da Barragem de Fundão, Mariana-MG (Escobar, 2015; Gomes et al., 2017). Há indícios que pontos monitorados no litoral de Aracruz mostraram concentrações de metais alteradas (VER COMO CITAR O RELATÓRIO TECNICO). Dado a importância do assunto em questão, se faz necessário o estudo das substâncias contidas neste e em outros estuários, assim como as suas interações química, física, geológica e biológica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da Área de Estudo

O sistema estuarino Piraquê-Açu – Piraquê-Mirim (SEPAPM) localiza-se na região sudeste do Brasil, no norte do Espírito Santo, no distrito de Santa Cruz - Aracruz, a 60 km ao norte da capital Vitória (Figura 1). As principais vias de acesso ao SEPAPM são as rodovias ES 010, ES 261 e ES 456. As principais comunidades ao entorno do sistema estuarino são: Coqueiral, Santa Cruz, Baiacu, Murucatã, Itaparica, Santa Rosa, Irajá e Caieiras Velhas.

O clima caracteriza-se por verão chuvoso e inverno seco, classificado segundo Köppen como do tipo Aw (BRASIL, 1969). Na região a precipitação pluviométrica anual média é de aproximadamente 1.250 mm (INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS - IEMA, 2010), a temperatura média é 28°C e a umidade relativa do ar é de 87% (INCAPER, 2013). A pluviosidade em Aracruz, nos meses de amostragem (junho e dezembro), apresentou valores dentro das faixas de normalidade climatológica local. O menor índice registrado nas estações de Aracruz e Santa Cruz são, respectivamente, 44.1 e 55.6 mm durante o mês de junho, enquanto que o maior ocorreu em dezembro com 534,3 e 765.2 mm (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, ANA, 2014).

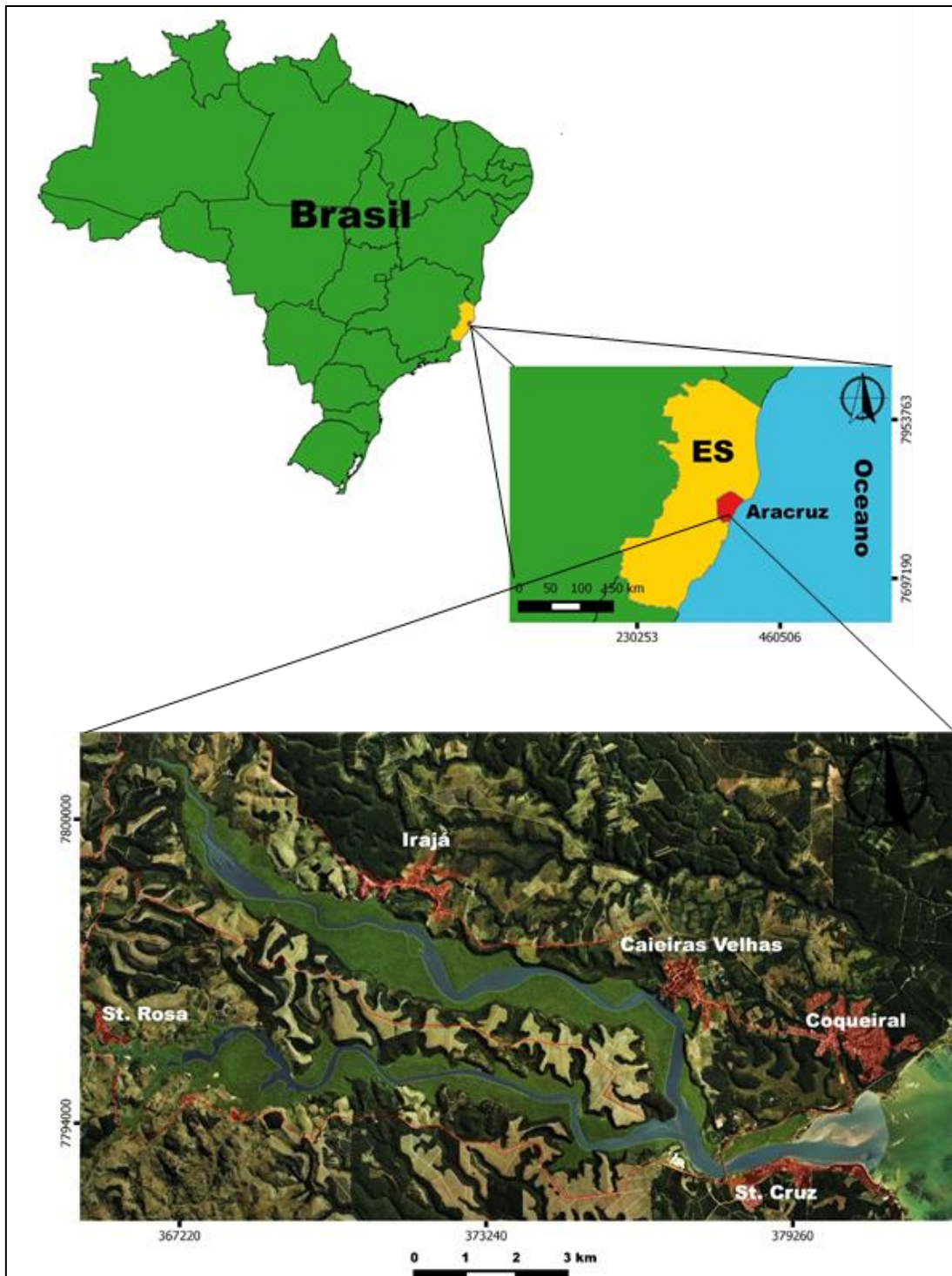


Figura 1: Localização do Sistema Estuarino Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim, Aracruz-ES.

O Município de Aracruz, ES, está inserido geologicamente na província Mantiqueira, na porção correspondente ao Orógeno Araçuai (Figura 2). Esta porção da província, está compreendida entre a Faixa Ribeira a sul, a norte e oeste pelo cráton São Francisco e a leste por bacias Mesozoica e Cenozoica.

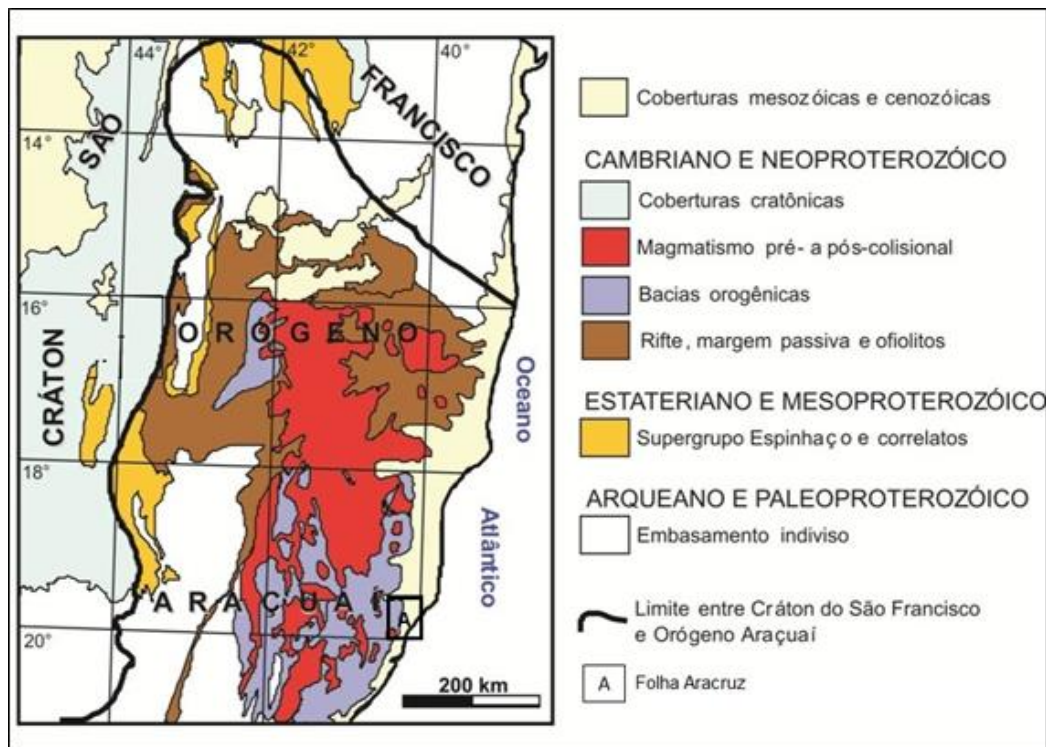


Figura 2: Mapa geológico modificado de Pedrosa-Soares et al. 2006, demonstrando a localização e as unidades geológicas presentes no Orógeno Araçuai.

A geologia local (CPRM, 2014), é composta por rochas metassedimentares representadas pelo Complexo Nova Venécia (sillimanita-granada-cordierita-biotita gnaiss bandado com intercalações calcissilicáticas) e pelo granito Ataléia (granada-biotita granito e granito foliado a gnáissico, peraluminoso do tipo S), ambos de idade Proterozóica. As rochas correspondentes ao Paleozoico são do Maciço Fundão (norito e charnockito-enderbita porfirítico, metaluminoso, calcioalcalino) e o norito São Gabriel da Palha da Baunilha (norito médio a grosso, metaluminoso, tholeiítico). O Grupo Barreiras nesse município formam tabuleiros costeiros em discordância com rochas ígneas e metamórficas de idades Pré Cambriana ou sobre intrusivas ácidas de menor idade (Rodrigues, 2011). No Quaternário foram formados os depósitos colúvio aluvionares, paleo cordões litorâneos, depósitos marinhos e aluvionares.

O Grupo Barreiras iniciou sua formação no Paleógeno, sendo representado por depósitos detríticos pobremente selecionados, com granulometria cascalho, areia, e argila, geralmente contendo horizontes

lateríticos (MELO et al., 2002). Os depósitos do Grupo Barreiras estão associados a leques aluviais, fluviais e fluxos gravitacionais subaéreos. Bigarella & Andrade (1964), baseando-se em discordâncias erosivas próximas a Recife - PE subdividem o Grupo Barreiras em Formações Guararapes (inferior) e Riacho Morno (superior). No Espírito Santo também é observado estas discordâncias erosivas, admitindo a subdivisão do Grupo em duas unidades distintas (BIGARELLA, 1975; VALADÃO, 1998; LIMA, 2002; FORTUNATO, 2004).

A bacia hidrográfica do rio Piraquê – açu, decorrente de sua grande extensão abrange diversos litotipos ao longo de suas drenagens. Apesar da grande diversidade litológica presente na bacia do rio Piraquê – açu, a porção correspondente ao SEPAPM, encontra-se inserida em sua totalidade no Grupo Barreiras. A bacia do rio Piraquê – mirim, por outro lado, apesar de ocupar uma área menor, contém mais compactamente quase as mesmas litologias presentes na outra bacia. O rio Piraquê – mirim geologicamente também está inserida no Grupo Barreiras, com rochas ígneas (granito, sienogranito, norito) e metamórficas (biotita-granada gnaiss e biotita gnaiss) aflorando a montante, bem como, ocasionalmente ao longo de sua extensão.

Na região do SEPAPM verifica-se através da fotointerpretação de imagem SRTM (Figura 3) dois sistemas principais de lineamentos geológicos - estruturais, constituindo importantes veículos de transporte de metais continentais ao sistema estuarino. O primeiro sistema de lineamentos, comumente, possui *trend* NE – SW, sendo originado no ciclo orogênico Brasileiro/ Pan – Africano, entre 670 a 40 Ma (ALMEIDA et al., 1981). Este lineamento exerce forte influência tectônica na organização da rede de drenagem, principalmente, a montante do rio Piraquê – mirim, onde os principais afluentes se instalam nas quebras negativas destes lineamentos.

Os canais e planície de inundação dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, se encontram encaixados em lineamentos NW-SE. O sistema de lineamento com *trend* NW-SE é conhecido como Alinhamento Vitória-Colatina e foram gerados no Proterozoico (SILVA et al., 1987; NOVAIS, 2005).

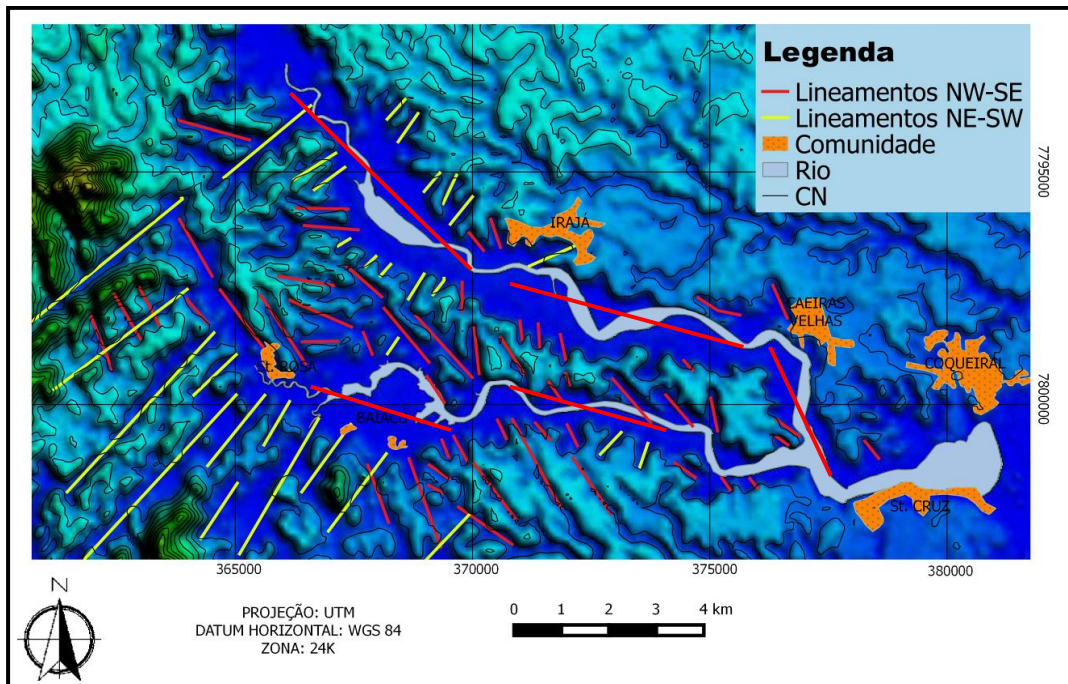


Figura 3: Principais lineamentos geológicos – estruturais que cortam os rios Piraquê-açu e Piraquê-Mirim.

A geomorfologia do Espírito Santo é constituída, essencialmente por tabuleiros costeiros do Grupo Barreiras, relevo do tipo Apalacheano em locais dominados por rochas cristalinas Pré – Cambrianas e depósitos Quaternários (ALBINO et al, 2006). No município de Aracruz, os aspectos morfoclimáticos e pedogênicos permite dividir a folha Aracruz em quatro domínios distintos (Rodrigues 2011). O primeiro domínio é constituído por pães de açúcar e mares de morros. O segundo domínio é marcado por morros e colinas convexas e maciços rochosos remanescentes do primeiro domínio. O terceiro constitui tabuleiros e planícies costeiras, falésias (mortas e ativas), terraços de abrasão marinha e praias. Os paleo cordões litorâneos e as planícies aluvionares do rio Doce constituem o quarto domínio.

No estado do Espírito Santo existem levantamentos de reconhecimento de solos no nível de Grupos e de Subgrupos (BRASIL, 1970). As classes de solos observadas no município de Aracruz são: Argissolo Amarelo (GIAROLA, 2009), Argissolo Vermelho-Amarelo, (MELO, 1998), Latossolo Amarelo, Latossolo Amarelo podzólico, Podzólico Amarelo, Podzol, Planossolo, Areia Quartzosa (RANZANI, 1971) e Gleissolo (PAYE, 2010). Em terrenos cristalinos, Melo (1998) verificou Argissolo Vermelho-Amarelo jovem, desenvolvido sobre gnaisse leuco e mesocrático do Complexo Nova Venécia. Nos tabuleiros

costeiros do Grupo Barreiras são observados Latossolos e Argissolos (CORREA, 2008).

A vegetação primitiva é classificada como Floresta de Tabuleiros e Floresta Litorânea, conforme a influência do relevo. A floresta de tabuleiros ocorre nos tabuleiros e planícies costeiras do Grupo Barreiras, originalmente era composta pela floresta ombrófila densa de planície e encosta, que se desenvolve sobre argissolos e latossolos. A floresta litorânea pode ser dividida em vegetação de praias, dunas, restinga e mangues (Busto, 2010), presentes nos paleo cordões litorâneos, depósitos marinhos e aluvionares. Atualmente a vegetação original foi substituída por pastagem e pela cultura agrícola industrial de eucalipto para celulose.

Os principais rios do município de Aracruz são os Rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim, Araraquara, Gimuhuna, Riacho e Comboios. Ocorrem ainda sistemas fluviais de menor energia, como o rio Laranjeiras e os córregos Perobas, Picuã, Jundiaquara, Boa Vista, Campinho, Santa Rosa e Mucuratã (INCAPER, 2013). As principais drenagens ao entorno do SEPAPM podem ser vistas na figura 4. Os afluentes do rio Piraquê-Açu, próximo ao estuário são os córregos Perobas e Boa Vista, enquanto que os afluentes do rio Piraquê-Mirim são mais pronunciados, sendo composto pelos córregos Jundiaquara, Campinhos, Santa Rosa, Murucatã e Espoleta.

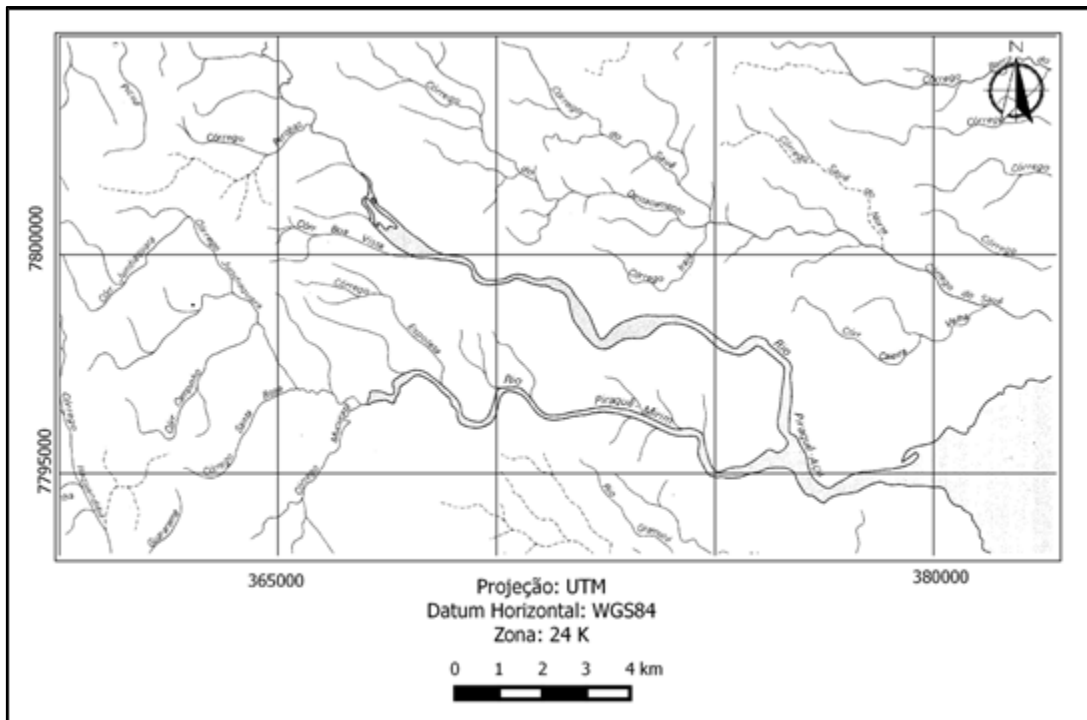


Figura 4: Principais drenagens ao entorno do SEPAPM.

O SEPAPM é constituído pela bacia hidrográfica do rio Piraguê-mirim (braço sul) com extensão de 22 km e uma área de 69,4 km² e a bacia do rio Piraguê-açu (braço norte) com extensão de 50 km e área de 378,6 km². A confluência dos dois rios encontra-se a 4,5 km da desembocadura do estuário que apresenta uma vazão média de 14,5 m³.s⁻¹ (LEITE, 2012). A região estuarina é influenciada pela maré e vazão fluvial, com planícies de maré rasas (0 - 8m de profundidade) e profundidade máxima de 16,7 m próxima à ponte de Santa Cruz (SILVA, 2012). As ondulações incidentes no litoral do Espírito Santo são formadas por sistemas de ventos do quadrante sul, mais energéticas; e as do quadrante nordeste, menos energéticas, porém intensas e com capacidade de erosão. A altura das ondas variam de 0,3 a 2,6 m, com média anual de 1,0 m (Muehe, 1996). O sistema estuarino é dominado pelo regime de micromarés, com amplitudes máximas nos períodos equinociais de 1,8 m. As intensidades das correntes apresentam velocidades máximas durante a vazante de 0,8 m.s⁻¹ no Piraguê-mirim e 0,7 m.s⁻¹ no Piraguê-açu (NEVES, 2010).

A variação dos parâmetros físico-químicos coletadas por Monteiro (2015), nas estações de coleta no SEPAPM (que também foram utilizadas

neste trabalho), para os meses de junho e dezembro são apresentadas na Figura 5. Segundo Monteiro (2015), os menores valores médios de salinidade são atribuídos a maior pluviosidade durante os meses de março e dezembro no rio Piraquê-açu, enquanto que os maiores valores ocorreram na região de confluência no período de menor pluviosidade. A menor descarga fluvial durante os meses de menor pluviosidade favoreceu uma maior intrusão marinha, proporcionando a elevação dos valores de pH, principalmente na confluência (8.3 ± 0.1) e no rio Piraquê-mirim (8.2 ± 0.2) (MONTEIRO, 2015).

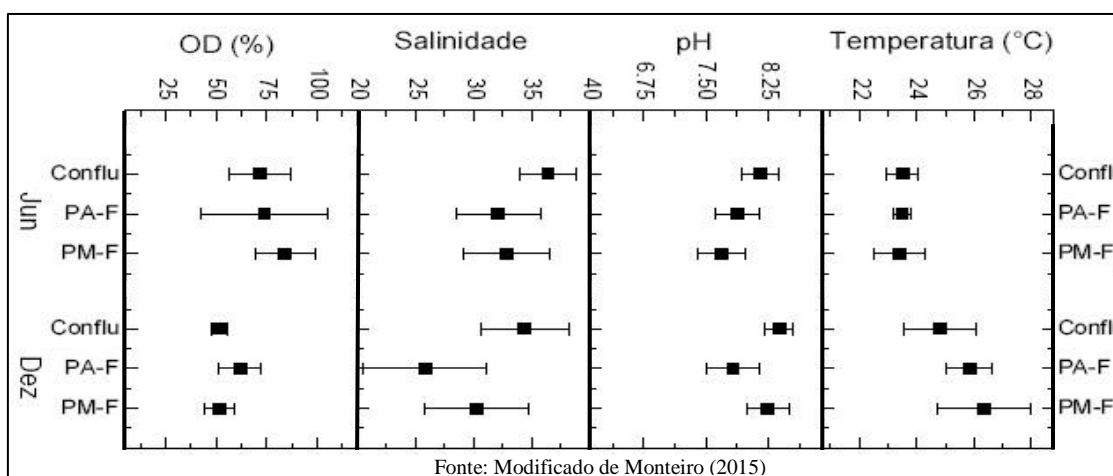


Figura 5: Variação dos parâmetros físico-químicos em cada estação de amostragem no SEPAPM. Confluência (Conflu), Piraquê-açu (PA-F) e Piraquê-mirim.

4.2.1 Limpeza do material

Todo o material utilizado na coleta e armazenamento das amostras foi previamente descontaminado com ácido nítrico (HNO_3 10%) durante 24 horas e, posteriormente enxaguado com água ultrapura processada em equipamento PURELAB Ultra (modelo Ultra an MKZ, marca Elga), visando evitar a contaminação e possível interferência nos resultados.

4.2.2 Amostragem de Rocha

As amostras de rochas foram coletadas em afloramentos rochosos na porção da bacia hidrográfica do SEPAPM (Figura 6). Os pontos de amostragem foram previamente selecionados considerando o mapa geológico do distrito de Santa Cruz e as descrições de campo realizadas por Rodrigues (2011), tendo

como critério garantir a amostragem das diferentes litologias mapeáveis em escala de semi detalhe (1:25.000) e o menor grau possível de alteração das rochas.

No total foram coletadas 26 amostras, sendo 15 amostras de afloramentos rochosos sobre o cristalino, incluindo taludes de corte e faceias morta que expõe em perfil o Grupo Barreiras (Barreiras Inferior, Superior e concreções ferruginosas), e 11 amostras de concreções ferruginosas no Grupo Barreiras. Em cada ponto amostral foram coletadas 3 amostras de cada litotipo, as quais foram compostas formando uma única amostra para as análises geoquímicas.

Os pontos selecionados no cristalino rochoso estão plotados na figura 6 e listadas na tabela 1.

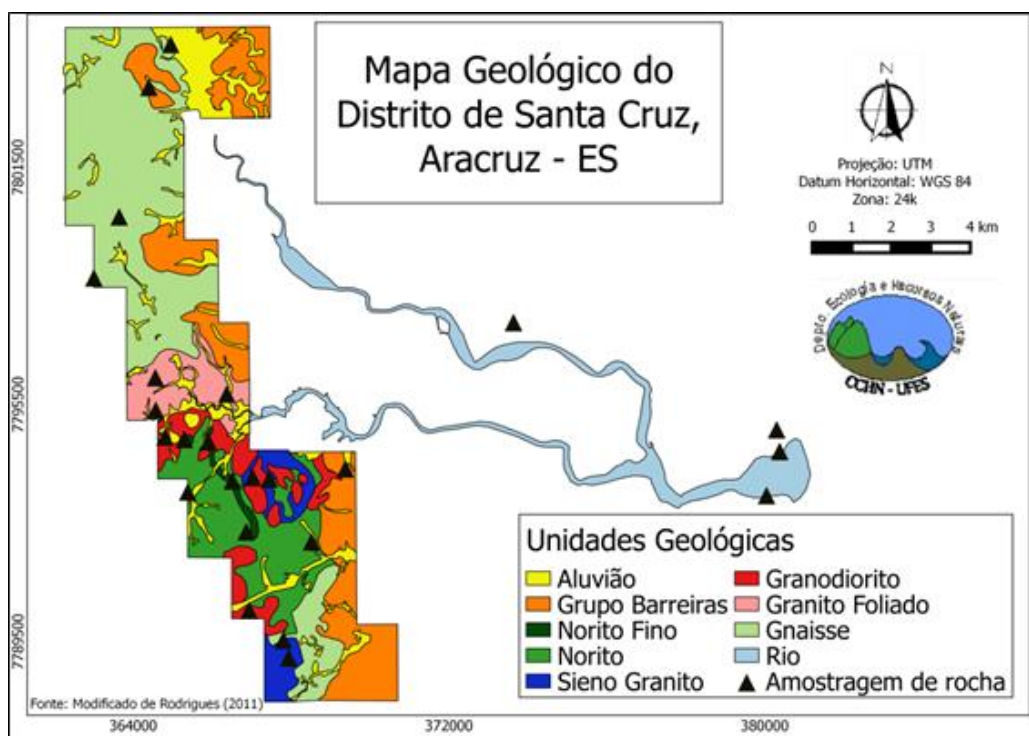


Figura 6: Mapa geológico ilustrando litotipos próximos ao SEPAPM, pontos de amostragem selecionados a partir das descrições de Rodrigues (2011) (polígono do mapa) e pontos selecionados no Grupo Barreiras (fora do polígono).

Tabela 1: Descrição de pontos das rochas coletadas para análise

Ponto	Coordenadas		Descrição Geral	Rocha
	E	N		
1206	364.468	7.797.732	Tonalidade cinza esbranquiçada, granulação grossa, textura lepdoblástica, estrutura bandada e foliada. A mineralogia observada é quartzo, biotita, feldspato e granada.	Granada-Biotita-Gnaiss
1301	363.640	7.800.250	Foliada, a textura é lepdoblástica (bandas máficas) e granoblástica (Félsica), granulação média a grossa. A mineralogia presente é quartzo, feldspato, biotita e granada.	Granada-Biotita-Gnaiss
1506	364.944	7.804.614	Tonalidade cinza, granulação grossa, estrutura foliada, textura lepdoblástica, marcada pela orientação de biotitas. A mineralogia presente é quartzo, biotita e granada.	Granada-Biotita-Gnaiss
408	364.499	7.795.159	Tonalidade cinza, foliada, textura fanerítica granular, granulometria fina, a mineralogia observada é quartzo, biotita e granada.	Granito foliado
905	366.367	7.795.742	Tonalidade cinza, estrutura foliada, textura fanerítica granular, granulometria média a grossa. A mineralogia é quartzo, feldspatos, biotita, granada e magnetita.	Granito foliado
404	364.557	7.796.179	Cinza esbranquiçada, granulometria média a grossa, a composição é quartzo, feldspatos, biotita e granada.	Granito foliado
901	366.902	7.793.588	Tonalidade cinza, granulometria fina a média, a estrutura é foliada. A mineralogia é quartzo, biotita, feldspato e magnetita.	Granito
806	364.801	7.794.678	Tonalidade cinza claro, granulometria média. A mineralogia presente na rocha é quartzo, feldspato, biotita.	Granito
303	366.932	7.790.289	Tonalidade cinza, e amarelada (alterada), foliada. A mineralogia observada é quartzo, feldspatos, biotita e magnetita.	Granito
504	368.514	7.792.023	Tonalidade cinza e cinza escura quando alterado. Folhada. A mineralogia é composta por quartzo, biotita, plagioclásio, piroxênio, pirita e magnetita.	Norito
710	366.941	7.792.268	A mineralogia presente é quartzo, biotita, feldspato, piroxênio, pirita e magnetita. A rocha possui estrutura maciça, textura granular e granulometria média a grossa.	Norito
803	365.792	7.793.452	Tonalidade verde escuro, fanerítica, granulometria média, estrutura maciça. A mineralogia é constituída por plagioclásio, quartzo, piroxênio, pirita e magnetita.	Norito
601	366.506	7.793.567	Tonalidade cinza escuro à esverdeada. A estrutura é maciça e a textura é afanítica microcristalina.	Norito
602	365.936	7.794.554	Tonalidade cinza escuro à esverdeada. A estrutura é maciça e a textura é afanítica.	Norito
807	365.293	7.794.615	Tonalidade cinza escuro, estrutura maciça e textura afanítica microcristalina. Não apresenta magnetismo.	Norito
004	367.798	7.789.537	Mineralogia constituída de quartzo, k-feldspato (pórfiros milimétricos a centimétricos), plagioclásio e biotita. A textura é granular e a rocha é foliada	Sieno Granito
005	367.935	7.789.086	Rocha com enclaves máficos, textura fanerítica. Granulometria média a grossa, constituída por k-feldspatos, quartzo e biotita.	Sieno Granito
704	367.439	7.793.610	Rocha granulometria média a grossa, composta de quartzo, biotita e pórfiros de k-feldspato.	Sieno Granito

As rochas no entorno do sistema estuarino foram separadas e descritas conforme o tipo de rocha (magmática, sedimentar e metamórfica). As rochas

magmáticas foram classificadas segundo a Sistemática de Rochas Ígneas da IUGS (*Subcomissão on the Systematics of Ingeous Rocks, Comissão on Petrology, International Union of Geologicas Sciences*) e mais amplamente conhecida como diagrama QAPF de Streckeisen (BAS & STRECKEISEN, 1991). As rochas metamórficas foram classificadas por sua mineralogia, estrutura e textura, enquanto as rochas sedimentares pelo seu conteúdo mineralógico / granulometria.

Em cada ponto de coleta foi preenchida uma ficha de descrição litológica (Anexo 1), contendo uma descrição geral da área (relevo, solo e gênese do solo) e das rochas (textura, estrutura, consistência, medidas estruturais e unidade geológica). As coordenadas de cada ponto foram coletadas através de um receptor GPS.

4.2.3 Amostragem de Solo

A coleta e descrição de solos foram realizadas na porção da bacia hidrográfica adjacente ao SEPAPM (Figura 7), abrangendo os solos formados a partir dos diferentes litotipos mapeáveis em escala de semi detalhe (1:25.000). Os locais de coleta foram distribuídos no tabuleiro costeiro, próximos aos estuários, nas falésias mortas e a montante do SEPAPM.

Em locais de ocorrência do Grupo Barreiras (CPRM, 2014), a descrição e amostragem de solos foram realizadas em distâncias aproximadas de 2000 m, ao longo dos tabuleiros costeiros. Enquanto que nos solos presentes a montante dos estuários, compreendeu locais de ocorrência de litologias (granitos, noritos, sienogranito e gnaisses) mapeáveis na escala de 1:25.000, descritas por Rodrigues (2011).

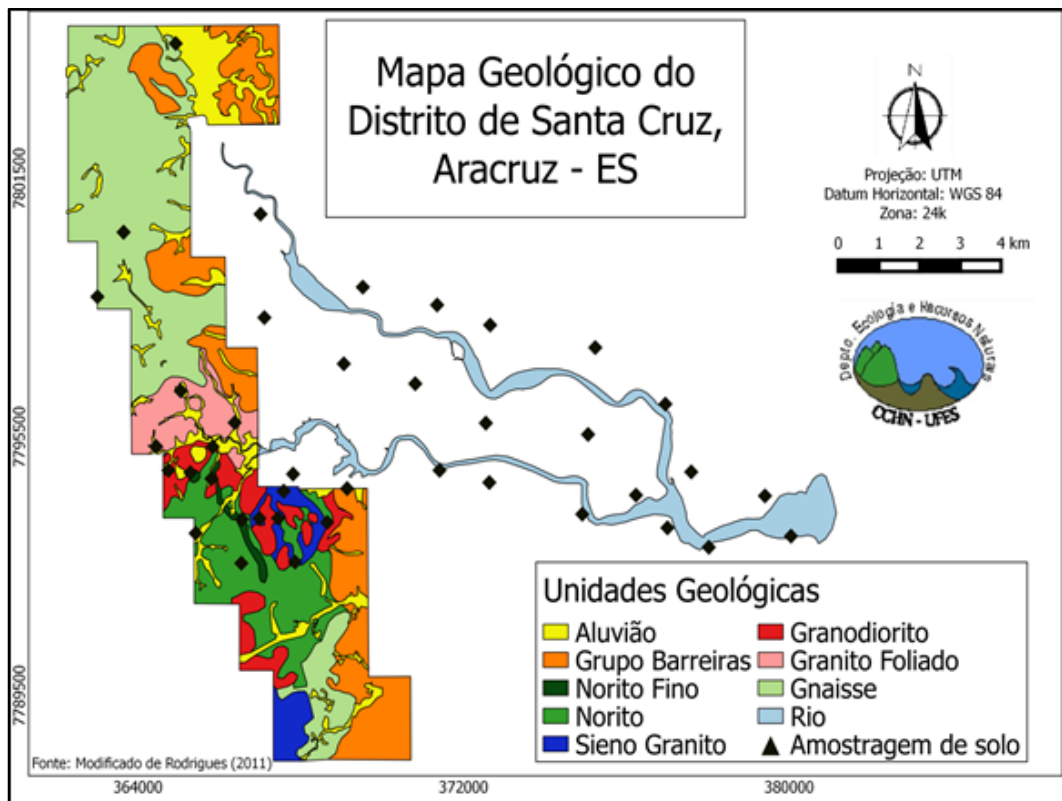


Figura 7: Geologia do distrito de Santa Cruz, Aracruz – ES e pontos de amostragem de solo.

No total foram descritos e coletados 42 pontos de amostragem de solos (31 sobre o Grupo Barreiras, 3 sobre o norito, 3 sobre o granito, 3 sobre o sienogranito, 2 no biotita-granada-gnaiss). As amostras foram compostas da seguinte forma: em cada ponto, foram coletadas três amostras distantes entre si aproximadamente 5 metros; em pontos com mais de um tipo de uso do solo, como floresta nativa e eucaliptos, por exemplo, foram coletadas seis amostras de solo (três para cada tipo de uso do solo); e em pontos com topografia plana, a coleta das três amostras foi aleatória. Em terrenos com inclinação acentuada, comum em florestas nativas sobre o limite dos tabuleiros costeiros que tangenciam os estuários, a coleta das amostras foi realizada no sentido da inclinação.

Em cada ponto de coleta foi preenchido uma ficha de descrição pedológica (Anexo 2), contendo uma descrição geral da área (relevo, drenagens, erosão, vegetação, uso atual do solo, gênese do solo e unidade geológica) e do solo (coloração, textura, estrutura, consistência e mosqueamento). No local de cada amostragem, o excesso de matéria orgânica

na superfície do terreno foi retirado (folhas, galhos e esterco, por exemplo). A profundidade de amostragem máxima foi de 5 cm, visando apenas à lixiviação superficial. O solo amostrado foi armazenado em saco plástico e as coordenadas do local foram obtidas através de um receptor GPS.

Em taludes de corte onde é possível observar em perfil o Grupo Barreiras (estradas e pedreiras, por exemplo), a amostragem ocorreu em diferentes níveis da unidade (Barreiras inferior (BI), Barreiras superior (BS) e superfície), totalizando 3 amostras por ponto.

4.2.4 Amostragem do Material dissolvido

A amostragem de água foi realizada por Monteiro (2015) durante o ciclo hidrológico do ano de 2013, levando em consideração a profundidade (superfície e fundo), as diferenças nos índices de pluviosidade da região e a influência da maré. As campanhas foram realizadas durante a maré de sizígia, sendo a primeira campanha entre 23 a 25 de junho (menor pluviosidade / inverno) e a segunda entre 02 a 04 de dezembro (maior pluviosidade / verão). Para cada amostragem foram mensurados os parâmetros físico-químicos da água: pH, oxigênio dissolvido e salinidade com um multianalisador portátil (Horiba U-50).

Os locais de amostragem de água foram distribuídos ao longo do sistema estuarino em seis estações de coleta (Figura 8), sendo duas estações no estuário inferior (maior influência marinha correspondendo à porção entre a confluência dos rios e a foz) e duas estações no estuário médio (maior influência da maré). As estações de amostragem foram posicionadas através de um receptor GPS (Sistema de Posicionamento Global).

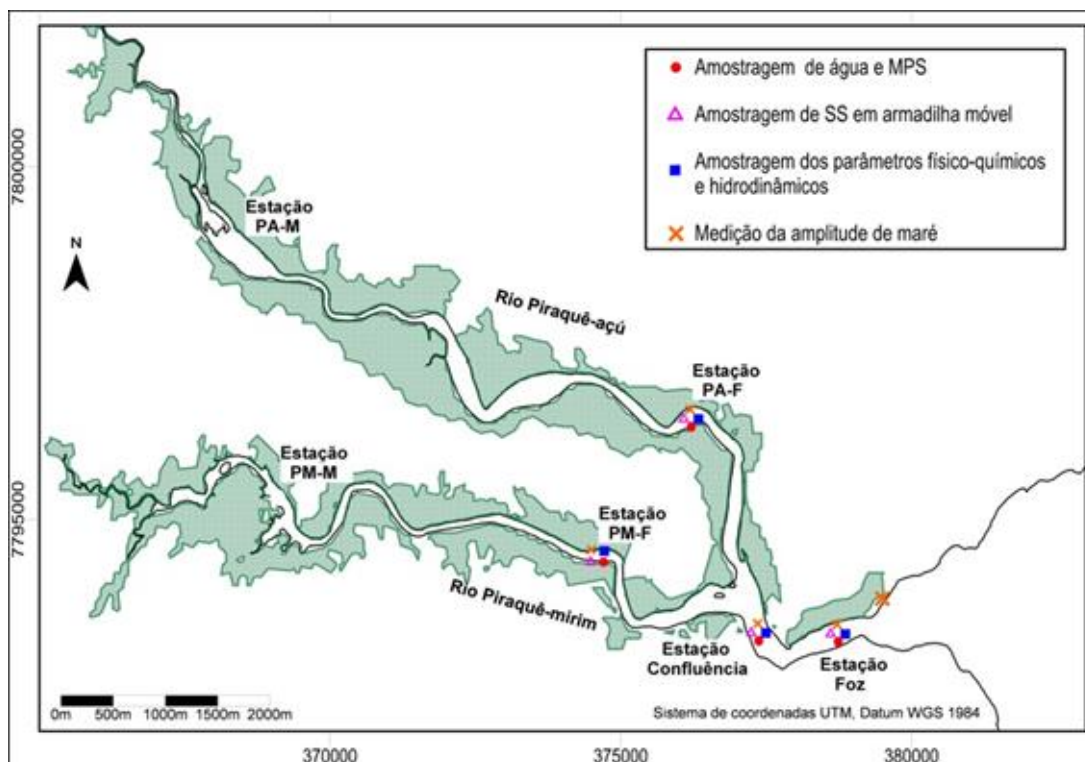


Figura 8: Localização das seis estações de amostragem SEPAPM realizadas no período de março de 2013 a março de 2014. Fonte: Monteiro (2015).

A amostragem na coluna d'água (superfície e fundo) foi realizada a cada duas horas em um ciclo de maré (~13h), com o propósito de coincidir com a preamar e baixa-mar. Em cada profundidade foram amostrados cinco litros de água (garrafa de Van Dorn), que foram armazenadas em frascos e refrigeradas até que chegassem ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABGAM/UFES).

4.3 Procedimento Analítico

4.3.1 Análise de rochas e solos

As amostras de solos e rochas de cada ponto de coleta (3 a 6 amostragens) foram compostas de acordo com o tipo de uso do solo e litotipo. Em seguida as amostras compostas foram liofilizadas e maceradas com gral e pistilo de ágata.

A extração dos metais alumínio (Al), ferro (Fe), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), níquel (Ni), manganês (Mn) e do metalóide arsênio (As) foi realizada nas amostras de solos e rochas do SEPAPM conforme os

métodos EPA 3051A, tanto para a extração parcial como para a pseudo total, mediante lixiviação por ataque ácido.

Para a determinação de metais na fração parcial aproximadamente 0,25 g de sedimento seco foi colocado em tubos de Teflon® fechados e adicionados 10 ml de ácido nítrico destilado (*sub-boiling distill acid* marca BERGHOF, modelo BSB-939-IR), os quais foram aquecidos em forno microondas (Mars X-press CEM) a 185 °C, com tempo de rampa de 5,5 minutos e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em filtro de acetato de celulose Whatman™.

Para a fração pseudo total aproximadamente 0,25 g de sedimento seco foi colocado em tubos de Teflon® fechados e adicionados 10 ml de HNO₃ : HCl (3 : 1), o qual foi aquecido em forno microondas (Mars X-press CEM) a 185 °C, com tempo de rampa de 5,5 minutos e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Posteriormente, os extratos foram filtrados em filtro de acetato de celulose Whatman™.

4.3.2 Análise do material dissolvido

Foram analisadas 105 amostras de água, correspondendo 53 amostras de verão (dezembro de 2013) e 52 de inverno (junho de 2013). As amostras de água foram filtradas em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm, separando as frações particulada e dissolvida. Posteriormente a solução contendo o material dissolvido foi acidificada com HNO₃ (*sub-boiling*) (até que o pH<2) e armazenada congelada para posterior análise.

A amostra acidificada (pH<2) foi neutralizada e passada em colunas contendo resina catiônica (Chelex®) para eliminação da matriz e pré-concentração dos elementos a serem analisados, com o objetivo de minimizar possíveis efeitos de interferência ocasionados pela matriz ambiental em questão.

Posteriormente, uma solução de HNO₃ 10% e água ultrapura foram utilizadas para retirar os elementos adsorvidos na resina, formando o extrato que foi quantificado via ICP-MS (BARBOSA, 2012).

4.4 Determinação dos elementos

Cálculos de diluição mássica foram empregados para a quantificação das concentrações finais. Para tal, sub-alíquotas dos extratos das amostras foram preparados diretamente nos “vials” e medições de massa são efetuadas para o cálculo. A preparação dos vials foi realizada através da diluição de uma alíquota do extrato final da digestão com adição de água ultra pura processada em equipamento PURELAB Ultra (modelo Ultra an MKZ, da marca Elga). Padrão interno multielementar (Internal Standard Mix – Bi, Ge, In, Li, Sc, Tb e Y, Agilent Technologies) foi utilizado para correções de possíveis flutuações nos sinais das medições dos elementos analisados. As curvas de calibração foram construídas na faixa de trabalho entre 0,5 - 300 ng/g, utilizando padrão multielementar (ICP multi-element standard solution XXI for MS, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany).

A validação do método EPA 3051A, para as análises de metais e metalóide, foi realizada através de teste de exatidão com material certificado de referência (MCR) SS2 (EnviroMAT Contaminated Soil) (Tabela 2). Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório – média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata – devem ser comparados com os valores certificados do material de referência.

Tabela 2: Valores de recuperação (mg / kg) para o Material Certificado de Referência SS-2 (EnviroMAT Contaminated soil), obtidos através do método EPA 3051A para a extração parcial.

n=6 Certified Reference Standard – EnviroMAT Contaminated Soil – SS2				
Elementos (mg / kg)	Valor obtido (HNO ₃)	Valor certificado	Recuperação (%) (HNO ₃)	RSD (%)
Al	11391,34	13265	85,87	3,86
Cr	31,18	34	91,71	8,48
Mn	441,61	457	96,63	5,29
Fe	19777,12	21046	93,97	4,51
Ni	52,25	54	96,76	7,17
Zn	456,85	467	97,83	3,45
As	74,98	75	99,97	8,50
Cd	1,99	2	99,50	3,01
Pb	104,68	126	83,07	4,25

Os limites de detecção e quantificação foram quantificados através da leitura de brancos padrões e seus desvios padrões. A acurácia analítica, para as amostras de água, será verificada através da técnica de fortificação das amostras (“Spike”) de todos os elementos analisados (Tabela 3).

Tabela 3: Limites (mg/L) de detecção e quantificação obtidos para as amostras referente a técnica de ICP MS e recuperação (%) spike para os elementos analisados na fração dissolvida para as amostras de água.

Elementos	ICP MS		Spike
	LD	LQ	Rec. %
Al	0,0010	0,0029	102,22
Cr	0,0011	0,0032	106,90
Mn	0,0004	0,0013	85,20
Fe	0,0001	0,0004	107,20
Ni	0,0001	0,0002	98,75
Zn	0,0001	0,0002	93,39
As	0,0002	0,0005	98,59
Cd	0,0001	0,0002	98,06
Pb	0,0001	0,0004	108,28

4.5 Tratamento e interpretação dos resultados

A variabilidade espacial de metais nos solos foi obtida por meio do software geoestatístico Quantum GIS 2.6.1 utilizando o método da ponderação pelo inverso da distância como interpolador dos resultados. As análises estatísticas para metais dissolvidos na água foram realizadas através do programa STATISTICA 8.0 (Statsoft, inc.) e os níveis de confiança dos testes foram fixados em 95,0% ($p < 0,05$). As proporcionalidades entre os parâmetros estudados foram verificadas através de correlações bivariadas (Spearman), posteriormente a uma padronização dos valores ($\log x + 1$) para unidades compatíveis de uma distribuição. Os resultados foram testados através da análise de variância entre os fatores (ANOVA): i) regiões de estudo (Confluência, Foz, Piraquê-açu e Piraquê-mirim), ii) meses de estudo (junho e dezembro de 2013), iii) estágio de maré (enchente e vazante) e iv) profundidade (superfície e fundo).

5. RESULTADOS

Para maior compreensão, os resultados serão apresentados separadamente de acordo com cada componente analisado no SEPAPM, de acordo com os tópicos a seguir:

5.1 Rochas

As concentrações parciais e pseudototais dos elementos maiores (Al, Fe, Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni), presentes em 26 amostras de rochas que afloram no entorno do SEPAPM, podem ser vistas na tabela 4. Os resultados das análises confirmam que as extrações pseudototais obtiveram as melhores solubilidades de metais. Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção (LQ) em ambos os métodos de extração de rochas. O Pb apresentou 65 % e o Ni, 8%, dos resultados analíticos abaixo do limite de quantificação nos dois métodos de extração. O As (50 %), Cr (23%), Mn (19%) e Zn (8%) ficaram abaixo do limite de detecção nas extrações parciais.

As concentrações pseudototais e parciais médias, de cada litotipo analisado podem ser vistas na tabela 5. Os níveis de Cd pseudototais e parciais ficaram abaixo do limite de detecção em rochas cristalinas e concreções ferruginosas do Grupo Barreiras. Os níveis pseudototais e parciais de Pb ficaram abaixo do limite de detecção em rochas do cristalino.

Os teores pseudototais e parciais do conjunto de rochas presentes no entorno do SEPAPM, revelam que os elementos Mn, Zn, e Ni se concentram mais abundantemente em rochas que compõe o cristalino da região (ígneas e metamórficas). Os maiores teores pseudototais e parciais de Mn se encontram nos gnaisses, Zn nos granitos e Ni nos noritos. No entanto, os elementos Al, Fe, Cr, As e Pb são mais abundantes no material consolidado, constituído por concreções ferruginosas da sequência de topo (BS) do Grupo Barreiras.

Tabela 4: Concentração de metais em amostras de rochas coletadas adjacentes ao SEPAPM.

Amostra	PSEUDOTOTAL									PARCIAL									Rocha
	Concentração (mg.kg ⁻¹)									Concentração (mg.kg ⁻¹)									
	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	
2010R	3963	17302	2899	32,49	7,01	<LQ	1,84	<LQ	2,8	3522	16920	151,95	31,92	2,4	<LQ	<LQ	<LQ	2,75	Gr
2011R	2672	14734	3289	963,86	17,95	<LQ	0,75	<LQ	13,86	2675	13929	141,21	960	4,78	<LQ	<LQ	<LQ	14,11	Gr
2012R	4624	17464	2079	48,28	5,59	<LQ	2,02	<LQ	1,04	4322	15445	113,33	46,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,81	Gr
4023R	2719	20489	2490	32,61	13,17	<LQ	1	<LQ	13,42	2327	16132	62,04	29,66	5,61	<LQ	0,81	<LQ	12,5	No
4024R	2346	22155	2939	41,2	13,87	<LQ	0,85	<LQ	15,1	2106	17580	63,58	37,98	4	<LQ	<LQ	<LQ	13,43	No
4025R	2223	11614	1420	13,38	6,08	<LQ	1,48	<LQ	1,6	2190	10859	145,02	15,22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,6	Sd
4026R	2900	22934	4039	25,08	55,95	<LQ	0,84	<LQ	1055	3043	20903	69,55	26,38	41,43	<LQ	<LQ	<LQ	1034	No
4027R	1969	19564	2443	25,35	10,93	<LQ	1,03	<LQ	5,27	1707	16936	103,7	25,33	2,37	<LQ	<LQ	<LQ	4,6	No
5028R	12506	24770	7407	56,71	14,53	<LQ	2,19	<LQ	8,32	10096	19485	133,89	29,66	7,84	<LQ	0,17	<LQ	6,11	Gn
5029R	5560	20502	2826	21,33	5,07	<LQ	0,96	<LQ	6,78	4686	17989	38,51	20,99	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,3	Gn
5030R	4990	13330	2451	27,06	6,03	<LQ	1,6	<LQ	1,27	4961	13150	96,81	23,14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	Gn
6031R	1665	7019	519	6,59	4,25	<LQ	1,4	<LQ	0,26	1803	6603	55,17	6,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,13	Sd
6032RA	1564	7870	428	11,41	5,26	<LQ	1,52	<LQ	0,39	1530	5920	45,08	10,76	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,38	Sd
6032RB	5023	24737	3858	23,33	11,67	<LQ	1,74	<LQ	3,27	4618	21728	279,9	22,34	6,02	<LQ	<LQ	<LQ	3,02	No
7036R	7298	916548	4700	764	8,45	<LQ	1,04	<LQ	6,74	6374	31792	129,2	41,34	3,5	<LQ	<LQ	<LQ	6,68	Gr
B001AA	2104,28	238448	9,11	7,66	24,61	<LQ	13,43	7,05	0,37	1416	97326	7,58	2,9	12,13	<LQ	6,39	2,86	0,32	GB
B001BA	6430	216489	3,07	5,69	28,02	<LQ	2,16	2,49	0,58	4559	100826	2,04	3,19	16,03	<LQ	0,81	1,23	0,49	GB
B002AA	2879	182662	23,22	3,84	12,27	<LQ	2,36	2,06	0,35	2473	156881	19,95	3,72	12,19	<LQ	2,29	1,79	0,31	GB
B002BA	6503	198054	12,78	9,57	28,43	<LQ	2,5	2,02	1,31	6017	153349	12,82	5,34	20,51	<LQ	1,77	1,6	1,2	GB
B014A	5565	204113	693	16,37	20,93	<LQ	14,98	<LQ	0,72	5115	187259	21,3	3,63	17,7	<LQ	11,13	<LQ	0,57	GB
B014B	7684	206071	2204	7,81	31,92	<LQ	7,03	<LQ	0,53	6697	144010	16,16	2,29	27,89	<LQ	4,62	<LQ	0,54	GB

Continuação da tabela 6.

Amostra	PSEUDOTOTAL									PARCIAL									Rocha
	Concentração (mg.kg ⁻¹)									Concentração (mg.kg ⁻¹)									
	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	
B1004BI	7131	193654	9,00	20,45	44,84	<LQ	6,72	30,02	<LQ	6573	119280	<LQ	<LQ	38,77	<LQ	4,43	35,15	<LQ	BI
B1004BS	10273	240981	28,36	9,77	1657	<LQ	14,08	40,50	<LQ	8688	187374	3,19	1,79	1589	<LQ	14,06	31,06	<LQ	BS
B3017BI	9459	207071	16,63	2,83	1256	<LQ	11,65	1,051578	<LQ	8810	165865	7,8	0,17	2125,65	<LQ	12,6	37,27	0,26	BI
B3017BS	15561	237356	38,15	2,37	2268	<LQ	14,78	42,63	0,35	14147	141019	<LQ	0,17	2125,65	<LQ	12,6	42,44	0,26	BS
B7044	8534	174835	<LQ	5,52	38,47	<LQ	7,65	36	0,69	7810	144470	<LQ	2,33	37,22	<LQ	6,2	30,1	0,49	GB
Média	5778	99848	1873	84,00	254,16	<LQ	4,64	23,13	47,51	5015	67445	73,99	54,12	320,44	<LQ	6,29	21,49	48,32	
Mínima	1564	7019	3,07	2,37	4,25	<LQ	0,75	2,02	0,26	1416	5920	2,04	0,17	2,37	<LQ	0,17	1,23	0,13	
Máxima	15561	240981	7407	963,86	2268	<LQ	14,98	42,63	1055	14147	187374	279,9	960	2125,65	<LQ	14,06	42,44	1034	

<LQ: Abaixo do limite de detecção.

Tabela 5: Concentração média pseudototal e parcial de metais nos principais litotipos que afloram adjacentes ao SEPAPM.

Rochas Cristalinas																			
Pseudototal - Concentração (mg.kg ⁻¹)										Parcial - Concentração (mg.kg ⁻¹)									
Rocha	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	Rocha	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Gn	7685	19534	4228	35,03	8,54	<LQ	1,58	<LQ	5,45	Gn	6581	16874	89,73	24,59	7,84	<LQ	0,17	<LQ	4,47
Gr	4639	17762	3241	452,15	9,75	<LQ	1,41	<LQ	6,11	Gr	3922	16183	135,21	43,87	3,50	<LQ	<LQ	<LQ	4,72
No	2991	21975	3153	29,51	21,12	<LQ	1,1	<LQ	218,41	No	2760	18655	115,75	28,34	11,88	<LQ	0,81	<LQ	213,51
Sg	1817	8834	789	10,46	5,20	<LQ	1,46	<LQ	0,75	Sg	1841	7794	81,75	10,81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,38
Média	4283	17026	2853	131,80	11,15	<LQ	1,38	<LQ	57,68	Média	3851	15711	105,30	83,41	5,82	<LQ	0,24	<LQ	56,19
Concreções Ferruginosas do Grupo Barreiras																			
BI	10506	215505	23,58	11,41	1156,42	<LQ	10,75	36,33	0,35	BI	5566	144240	12,82	3,05	19,11	<LQ	5,41	2,23	0,52
BS	12917	239169	33,26	6,07	1962,50	<LQ	14,43	41,57	0,35	BS	13739	142573	<LQ	0,17	1082,21	<LQ	8,52	43,17	0,26
CA	5671	202953	490,86	8,06	26,38	<LQ	7,15	9,92	0,65	CA	19644	164197	<LQ	0,17	1857,33	<LQ	13,82	55,47	0,26
Média:	9698	219208	182,56	8,51	1048	<LQ	10,78	29,27	0,45	Média:	12883	148214	<LQ	1,20	987	<LQ	9,16	35,86	0,37

Gn: Gnaisse, Gr: Granito Foliado, No: Norito, Sg: Sienogranito, Bi: Grupo Barreiras Inferior, BS: Grupo Barreiras Superior, CA: Camada de Concreções Ferruginosas.

As concreções de Fe (Figura 9A) estão presentes, normalmente, na forma de grânulos e seixos na sequência de topo (Figura 9B); na porção basal (BI) encontra se na forma verticalizada, devido a percolação de fluidos (Figura 9C); e dispostas em forma de camada (Figura 9D), marcando o limite entre as duas sequências. O arcabouço destas concreções é composto por quartzo anguloso, entre as frações areia e granulo e menos frequentemente seixo, imersos em uma matriz ferruginosa.



Figura 9: A) Concreção ferruginosa; B) Concreção ferruginosa na sequência de topo; C) Concreções ferruginosas verticalizadas na sequência basal; D) Camada de concreções ferruginosas entre as linhas vermelhas.

A concentração pseudototal média de metais analisados em rochas no entorno do SEPAPM, comparada com dados compilados da literatura podem ser vistos na tabela 6. Os teores pseudototais de Cr nas concreções são maiores aos observado por Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2010). As rochas intrusivas ácidas do SEPAPM apresentam teores pseudototais elevados de Mn e Cr, enquanto que valores de Cr, Pb e Ni, são relativamente baixos, se comparado aos valores encontrados por autores como Alloway (2010) e Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2010). Teores pseudototais excessivos de Mn e Ni também são observados em rochas máficas do SEPAPM. Os demais elementos analisados neste trabalho, contem concentrações abaixo aos verificados pelos autores para rochas sedimentares, ácidas e máfica.

Tabela 6: Concentração média de metais em concreções ferruginosas, rochas intrusivas ácidas e máficas, comparadas com dados de Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2010).

Elemento	SEPAPM			Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2010)			
	mg.kg ⁻¹			mg.kg ⁻¹			
	Sedimentar	Ácida	Máfica	Crosta	Sedimentar	Ácida	Máfica
Al	9698	4283	2991	NA	NA	NA	NA
Fe	219208	17026	21975	4.7*	3.3-4.7*	1.4-2.7*	3.7-8.7*
Mn	182,56	2853	3153	716-1400	400-850	350-1200	850-2000
Zn	8,51	131,79	29,51	52-80	80-120	40-100	80-120
Cr	1048	11,15	21,11	126-185	80-120	10 - 50	170-3400
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	NA	NA	NA
As	10,78	1,38	1,1	1.8-2.5	5-13	1-2.5	0.5-2.5
Pb	29,27	<LQ	<LQ	15	14 - 40	10 - 25	0,1 - 8**
Ni	0,45	3,98	218,41	20	40-90	5-20	130-160

(*): abundância de Fe em %. (NA): dados não disponíveis. <LQ: abaixo do limite de detecção.

5.2 Solos

Os pontos de amostragem de solos com suas respectivas classes, uso e ocupação e geologia podem ser vistas no anexo 3. Os solos analisados na área de estudo recobrem rochas cristalinas em terrenos pré-cambrianos da província estrutural Mantiqueira no escudo Atlântico, e tabuleiros costeiros constituídos por sedimentos do Grupo Barreiras. As classes de solos observadas na bacia hidrográfica do SEPAPM são latossolos, argissolos,

neossolos e cambissolos. Os solos amostrados são ocupados por florestas naturais, pastagem e eucalipto.

Os solos e sedimentos observados adjacentes ao SEPAPM podem ser divididos em quatro grupos distintos, de acordo com sua gênese e geomorfologia (Figura 10). O grupo 1 ocorre em domínio de rochas mais antigas, como gnaisses e granitos do Neoproterozoico, a classe de solo observada neste grupo são Latossolos que constituem meias laranja e colinas de encostas onduladas de interflúvio plano, orientados de acordo com os principais lineamentos geológico da região. O grupo 2, são solos derivados de rochas magmáticas pós - colisionais do Orógeno Araçuaí, com Neossolo e menos frequentemente Cambissolo. O Grupo 3 é formado por sedimentos do Grupo Barreiras que constituem os tabuleiros costeiros. A classe de solo observada neste grupo são Latossolos e Argissolos em terrenos planos, ondulados e dissecados por drenagens dendríticas. O grupo 4 compõe sedimentos Quaternários inconsolidados de origem fluvial e fluviomarinho.

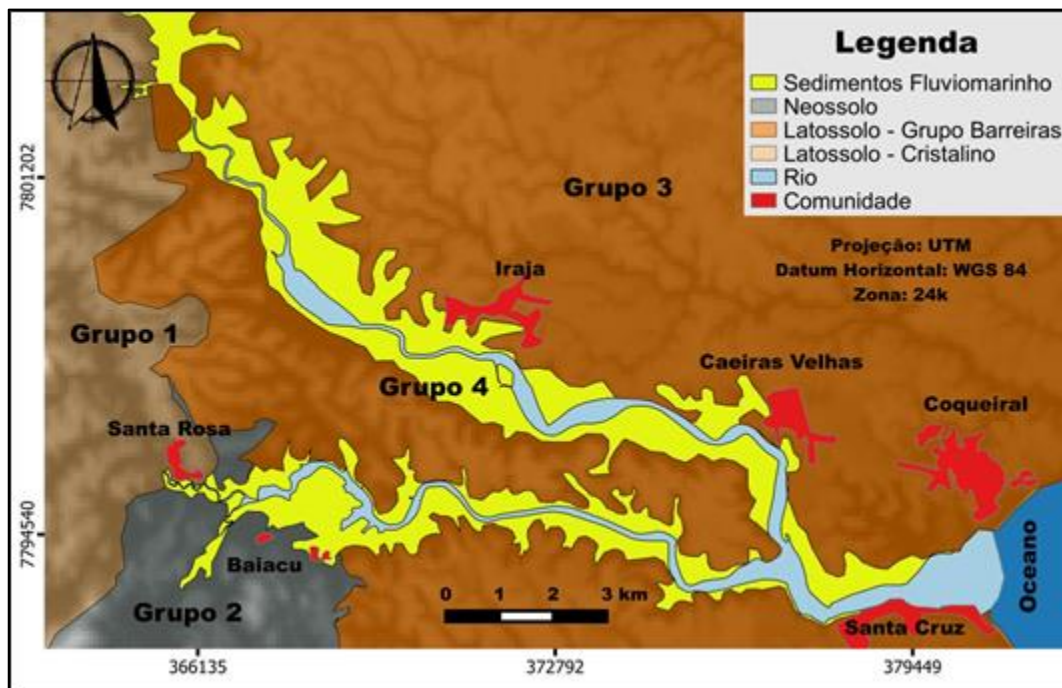


Figura 10: Mapa Pedológico do entorno do SEPAPM, discriminando as principais classes de solo sobre o relevo sombreado.

No Grupo 1 observa se lajes de gnaisses aflorando em vales e encostas na bacia hidrográfica do Piraquê-mirim (Figura 11A). Os solos exibem um perfil bem desenvolvido (Figura 11B e C), com tonalidade geralmente marrom - amarelada e às vezes amarelada. A textura é argilosa, com partículas de diversas granulometria, constituída por concreções ferruginosas, fragmentos líticos e minerais como quartzo e feldspatos (Figura 11D).



Figura 11: A) Relevo de ocorrência de Latossolo; B, C) Perfil de solo desenvolvido em Latossolos; D) Textura Argilosa e partículas de quartzo e concreções ferruginosas.

O Grupo 2 ocorre em terrenos de rochas magmáticas, se constituindo por solos pouco desenvolvidos marcados por Neossolo (Figura 12) que recobrem vales marcados por lineamentos geológicos – estruturais, além de encostas onduladas a íngremes e sopés de maciços rochosos (Figura 12 A). O grau de erosão, quando presente é laminar e menos frequentemente se manifesta através de sulcos. A tonalidade varia entre amarelado em Cambissolo e cinza, marrom claro e escuro no Neossolo (Figura 12 B e D). A textura é argilo - arenosa, com cascalhos constituídos de fragmentos de rochas, concreções ferruginosas (Figura 12 C) e minerais primários, com predomínio de quartzo. A presença de magnetita atribui propriedades magnéticas nesses solos. A consistência varia de friável a firme, tem pouca

plasticidade e pegajosidade e a transição solo – rocha é abrupta (Figura 12 C). Exibe reduzida evolução pedogenética, com contato lítico inferior de 50 cm da superfície do solo (Figura 12 C).



Figura 12: Domínio magmático. A) Locais de ocorrência de Neossolo; B) Tonalidade escura do solo; C) Presença de concreções de Fe e contato abrupto do solo com rocha; D) Tonalidade marrom amarelado em Cambissolo usado em pastagens.

O Grupo Barreiras compõe o grupo 3 (Figura 13A), que é marcado por relevo plano a suavemente ondulado e bordas íngremes, que constituem falésias mortas (Figura 12B). Observa-se um aumento gradual na espessura do Grupo Barreiras, do embasamento cristalino rumo ao litoral (Figura 12C). A textura predominante nos sedimentos é Argilosa e Argilo – siltoso, em ambas as porções (inferior e superior), embora ocorram outras frações granulométricas em meio aos sedimentos, que variam de areias finas a matações métricas de concreções ferruginosas (Figura 12D).

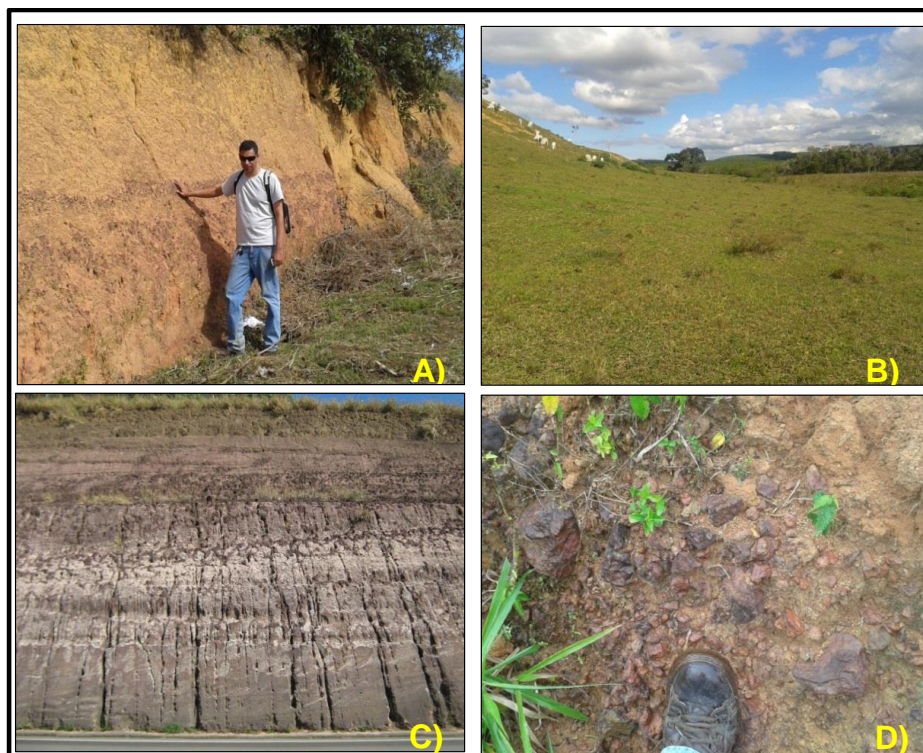


Figura 13: Características do Grupo Barreiras. A) Barreiras Inferior (tonalidade avermelhada) e Barreiras Superior (Tonalidade amarelada); B) Relevo de ocorrência do Grupo Barreiras; C) Solo profundo distante do embasamento cristalino (Coqueiral - Aracruz); D) Camada de concreções ferruginosas entre as linhas vermelhas.

5.3 Geoquímica de Solos

A concentração média dos elementos Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni, em 42 amostras de solos adjacentes ao SEPAPM, obtidos através de digestões pseudototais e parciais podem ser vistos na tabela 7. A maior solubilidade de solos em ácido foi obtida por meio de extrações pseudototais. O Cd nas extrações pseudototais esteve abaixo do limite de quantificação analítica em 43% das amostras, em quanto que, nas extrações parciais, todas as amostras estiveram abaixo do limite de detecção.

As relações entre as mesmas classes de Latossolos e diferentes litologias refletem nos teores pseudototais e parciais médios de metais pesados e As na bacia hidrográfica do SEPAPM, e podem ser vistas na tabela 8. Os latossolos originados de gnaiss, geralmente, são os mais solúveis em ácido nítrico, seguido dos latossolos de granitos e inconsolidados do Grupo Barreiras, respectivamente. Os maiores níveis pseudototais e parciais de Fe, Cd e As são observados em latossolos do Grupo Barreiras. Os teores pseudototais e parciais de Mn, Cr, Pb e Ni foram mais pronunciados em latossolos que

recobrem granitos. Em latossolos originados de gnaisses ocorrem as maiores concentrações pseudototais e parciais de Al e Zn.

Tabela 7: Teores pseudototais e parciais de metais em solos adjacentes ao SEPAPM.

Amostra	Pseudo - total (mg.kg ⁻¹)									Parcial (mg.kg ⁻¹)								
	Al	Fe	Mg	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	Al	Fe	Mg	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
S001	20337	16407	109,43	13,06	27,05	<LQ	2,99	5,47	1,09	8395	13052	11,73	7,91	11,46	<LQ	1,16	4,26	0,96
S005	21048	17597	190,76	12,83	31,11	<LQ	2,74	7,19	0,82	10667	13364	10,8	5,83	13,34	<LQ	0,99	6,63	0,78
S009E	12746	19481	235,17	3,03	34,12	<LQ	1,7	7,09	0,46	10441	17196	<LQ	1,58	13,46	<LQ	0,91	7	0,38
S012E	15128	17792	251,08	2,98	28,14	<LQ	2,36	7,56	0,26	9980	14500	13,22	4,91	12,34	<LQ	1,86	7,54	0,15
S014E	13140	19008	376,41	4,69	30,56	<LQ	2,78	4,92	0,26	7502	12872	9,53	2,52	8,94	<LQ	0,64	4,83	0,23
S3019E	7126	13102	205,65	10,43	30,46	0,02	5,77	2,32	0,19	5751	9283	23,95	5,52	7,93	<LQ	0,96	1,66	0,41
S7038E	9942	16434	117,64	6,3	31,76	0,03	5,01	4,81	0,22	8979	11806	12,14	4,43	14,4	<LQ	0,9	4,78	0,82
S7039E	12348	20803	275,52	12,82	28,9	0,06	5,16	4,65	0,7	8035	10077	33,53	7,26	8,96	<LQ	0,67	3,46	0,76
S7040E	16393	21948	297,65	6,35	28,32	0,07	5,72	5,86	0,93	9045	10175	32,64	3,72	9,22	<LQ	0,82	3,56	0,9
S7041E	10235	17409	143,8	6,78	29,31	0,08	4,05	4,4	0,97	9370	11940	25,4	5,29	10,68	<LQ	0,64	4,23	0,79
S7043E	13747	20243	231,8	5,88	29,61	0,08	4,18	3,8	0,83	10556	14097	16,37	5,43	13,38	<LQ	1,24	3,03	0,78
S7044	13385	27706	105,97	6,41	34,41	0,09	3,44	6,62	0,8	11553	20683	9,57	4,72	16,21	<LQ	0,93	5,6	0,66
S009F	19626	22725	99,84	3,42	34,01	<LQ	2,66	6,22	0,63	4980	14183	10,41	1,58	12,57	<LQ	0,33	5,44	0,52
S012F	21070	20094	350,12	6,26	34,37	<LQ	3,94	9,03	0,74	9556	15285	11,33	2,97	13,3	<LQ	1,15	8,83	0,66
S3014F	10463	14087	363,67	9,55	31,37	0,05	5,03	5,49	0,81	6918	10706	12,19	5,67	10,7	<LQ	1	4,25	0,71
S3016F	12591	18595	245,64	21,11	35,53	0,05	5,6	3,74	0,77	5805	10030	29,94	7,1	8,82	<LQ	0,53	2,3	0,4
S3019F	8745	13264	168,63	10,31	30,05	0,03	5,67	2,47	0,89	5720	8546	15,3	5,82	7,33	<LQ	0,65	1,87	0,72
S3020F	9508	19751	126,44	8,12	31,57	0,02	5,23	4,59	0,56	6280	11486	4,12	3,86	8,99	<LQ	0,59	3,45	0,34
S7038F	9368	13337	173,05	10,9	24,16	0,03	4,3	3,08	0,94	8406	9539	13,99	8,68	10,53	<LQ	0,81	2,9	0,74
S7039F	8835	19374	303,39	9,06	28,31	0,06	4,97	2,94	0,92	7694	11200	63,63	7,78	10,79	<LQ	0,94	3,16	0,78

<LQ: Abaixo do limite de detecção.

Continuação da Tabela 9

Amostra	Pseudototal (mg.kg ⁻¹)									Parcial (mg.kg ⁻¹)								
	Al	Fe	Mg	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni	Al	Fe	Mg	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
S7040F	17210	22846	357,04	11,05	27,62	0,07	5,47	4,63	1,84	14757	17277	34,38	9,34	11,58	<LQ	1,57	4,3	1,4
S7043F	8011	13672	254,02	9,96	29,03	0,12	3,66	2,84	0,93	6815	9189	24,83	6,42	13,04	<LQ	0,8	2,81	0,75
S014P	19313	23611	285,69	7,59	34,46	<LQ	2,8	6,05	0,81	7622	11912	18,16	6,21	9,61	<LQ	0,69	5,2	0,61
S3014	11509	20908	95,15	7,97	43,4	0,04	5,14	6,7	0,59	5865	12624	4,15	5,62	15,11	<LQ	0,44	4,06	0,51
S3018P	18385	25363	387,61	28,48	38,4	0,06	6,7	6,21	1,29	10577	17023	26,28	9,98	11,38	<LQ	0,95	3,88	0,84
S3022P1	4742	6864	145,42	9,47	17,33	0,01	4,26	5,37	1,03	3625	4884	36,93	5,69	4,16	<LQ	0,39	3,28	0,69
S3022P2	15147	33451	127,42	5,91	38,54	0,05	5,32	7,04	0,57	9193	18478	9,39	5,74	11,7	<LQ	0,45	5,91	0,49
S1004BS	30615	29368	97,54	11,17	37,09	0,39	8,31	85,43	1,89	11113	20632	21,83	4,78	11,85	<LQ	0,98	7,78	0,56
S3017BS	22101	43176	51,85	6,19	54,65	0,07	7,06	6,25	0,79	11052	23439	3,75	4,99	22,48	<LQ	0,91	4,43	0,43
S1004BI	12647	51813	39,92	5,35	37,38	0,06	5,17	12,04	0,72	7547	41681	3,19	5,16	11,82	<LQ	1,32	10,71	0,54
S3017BI	17189	41280	62,11	13,32	50,97	0,07	6,05	8,85	0,46	6999	26077	4,49	4,87	17,8	<LQ	1,2	4,3	0,25
S4023	19282	21993	120,13	47,27	12,06	<LQ	3,9	11,05	6,64	17979	16616	119,62	18,15	11,77	<LQ	0,19	6,57	4,39
S4024	15006	20356	26,12	25,86	10,42	<LQ	4,05	11,15	3,05	14723	17998	25,62	6,78	10,33	<LQ	0,45	5,1	1,78
S4026	16601	16716	196,89	56,34	16,68	<LQ	4,01	9,02	21,43	15972	11025	191,33	11,28	14,71	<LQ	0,41	2,42	10,22
S1005M	15772	13440	716,86	17,35	21,91	0,03	4,99	8,37	1,52	9067	8841	26,9	14,04	4,52	<LQ	0,82	6,08	1,18
S1005P	12154	15211	1010,1	18,95	16,36	<LQ	3,22	8,12	1,23	8924	13262	49,06	14,02	3,11	<LQ	0,12	7,26	1
S6032	4983	4720	116,22	23,63	1,53	<LQ	3,84	12,32	0,94	3898	4662	69,47	15,34	1,3	<LQ	0,15	10,24	0,67
S7034P	21685	27075	1215,14	16,89	19,56	<LQ	1,14	8,85	3,19	14087	19465	150,91	16,13	11,77	<LQ	0,3	5,55	2,63
S7035P	16866	31946	163,99	4,86	35,55	<LQ	0,96	14,94	1,75	10978	25071	18,31	4,37	26	<LQ	0,19	12,25	1,55
S7036	37357	33490	446,1	9,04	51,08	<LQ	0,96	12,77	2,3	23891	30931	31,22	3,12	28,55	<LQ	0,49	10,98	2,72
S5030	22169	14072	403,93	22,59	17,88	<LQ	3,25	5,88	0,52	13701	10601	62,09	13,49	1,98	<LQ	0,28	5,16	0,46
S7037	39012	34304	812,48	27,76	48,36	<LQ	1,15	9,41	1,92	25197	33107	60,62	26,64	24,64	<LQ	0,61	8,53	1,74
Média	15798	21781	273,89	13,21	30,31	0,06	4,15	8,70	1,64	9981	15352	32,98	7,49	11,96	<LQ	0,74	5,37	1,14
Desvio	7334	9396	250,40	11,07	10,86	0,07	1,67	12,48	3,31	4578	7479	39,23	4,98	5,70	<LQ	0,38	2,55	1,63
Mínimo	4742	4720	26,12	2,98	1,53	0,01	0,96	2,32	0,19	3625	4662	3,19	1,58	1,3	<LQ	0,12	1,66	0,15
Máximo	39012	51813	1215	56,34	54,65	0,39	8,31	85,43	21,43	25197	41681	191,33	26,64	28,55	<LQ	1,86	12,25	10,22

<LQ: Abaixo do limite de detecção.

Tabela 8: Concentrações pseudototais e parciais de metais e As em Latossolos no entorno do SEPAPM.

Pseudototal										
Tipo de Rocha	Classe de solo	Média dos Elementos (mg.kg ⁻¹)								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inconsolidados do G. Barreiras.	Latossolos	14455	22169	197,80	9,60	33,37	0,07	4,74	8,53	8624
Gnaisse	Latossolos	30590	24188	91,35	25,18	33,12	<LQ	2,2	7,65	1,02
Granitos	Latossolos	25302	30837	608,41	10,26	35,40	<LQ	1,02	12,19	16318

Parcial										
Tipo de Rocha	Classe de solo	Média dos Elementos (mg.kg ⁻¹)								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inconsolidados do G. Barreiras.	Latossolos	8624	15003	18,20	5,60	12,20	<LQ	0,94	4,67	0,82
Gnaisse	Latossolos	19449	21854	61,36	20,82	13,31	<LQ	0,61	8,54	1,1
Granitos	Latossolos	16318	25155	66,81	7,87	22,11	<LQ	0,33	9,59	2,41

Solubilidade (%) em HNO ₃										
Tipo de Rocha	Solos	Média dos Elementos (%)								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inconsolidados do G. Barreiras	Latossolos	56,66	67,76	9,20	58,33	36,55	<LQ	19,83	5,5	0,01
Gnaisse	Latossolos	62,45	90,31	67,17	82,68	40,18	<LQ	27,72	89,57	29,72
Granitos	Latossolos	64,49	81,57	10,98	54,58	62,45	<LQ	32,35	78,67	0,01

(LQ): abaixo do limite de detecção.

As concentrações pseudototais e parciais de Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni em diferentes classes de solo em razão da litologia podem ser vistos na tabela 9. Os maiores teores pseudototais e parciais de Al ocorrem em latossolos presentes em locais de ocorrência de gnaisses, enquanto que o Fe, Cr e Pb em latossolos que recobrem granitos. O As pseudototal se encontra em latossolos constituídos por materiais inconsolidados do Grupo Barreiras. Os neossolos que recobrem noritos apresentaram os maiores níveis pseudototais e parciais de Ni. Nestes mesmos solos, o Zn pseudototal é maior, enquanto que, o Zn parcial é maior em latossolos dominados por gnaisses.

Tabela 9: Teor pseudototal e parcial de metais e As em solo.

		Pseudototal								
Tipo de Rocha	Classe de solo	Média dos Elementos (mg.kg ⁻¹)								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inconsolidados GB	Latossolo	14455	22169	197,80	9,60	33,37	0,07	4,74	8,53	0,82
Inconsolidado GB	Argissolo	16226,	21309	331,05	6,14	32,51	<LQ	2,79	5,49	0,54
Granito	Latossolo	25302	30837	608,	10,26	35,40	<LQ	1,02	12,19	2,41
Granito	Neossolo	9944	20157	136	7,69	27,94	0,03	4,79	6,21	0,80
Gnaisse	Latossolo	30590	24188	91,35	25,18	33,12	<LQ	2,2	7,65	1,02
Norito	Neossolo	17941	19354	158,51	51,81	14,37	<LQ	3,96	10,04	14,04
Norito	Cambissolo	15006	20356	26,12	25,86	10,42	<LD	4,05	11,15	3,05
Sienogranito	Neossolo	10969	11123	614,39	19,98	13,27	0,03	4,02	9,60	1,23

		Parcial								
Tipo de Rocha	Classe de solo	Média dos Elementos (mg.kg ⁻¹)								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inconsolidados do GB	Latossolo	8624	15003	18,20	5,60	12,20	<LQ	0,94	4,67	0,65
Inconsolidados do GB	Argissolo	7562	12392	13,85	4,37	9,28	<LQ	0,67	5,02	0,42
Granito	Latossolo	16318	25155	66,81	7,87	22,11	<LQ	0,33	9,59	2,30
Granito	Neossolo	6409	11681	23,16	5,72	7,93	<LQ	0,42	4,60	0,59
Gnaisse	Latossolo	19449	21854	61,36	20,07	13,31	<LQ	0,45	6,85	1,10
Norito	Neossolo	16975	13820	155,48	14,72	13,24	<LQ	0,30	4,50	7,31
Norito	Cambissolo	14723	17998	25,62	6,78	10,33	<LQ	0,45	5,1	1,78
Sienogranito	Neossolo	7296	8921	48,48	14,47	2,98	<LQ	0,36	7,86	0,95

<LQ: Abaixo do Limite de detecção.

Os teores pseudototais médio de As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn encontrados em solos do SEPAPM podem ser vistos na tabela 10 em comparação com dados compilados da literatura. Os valores encontrados em solos adjacentes ao SEPAPM, no geral, estão abaixo aos obtidos para outras regiões do Estado, do Brasil e do exterior, exceto o Mn, que contem teores maiores aos observados em solos de outras bacias hidrográficas do Espírito

Santo (Paye, 2010). Os teores pseudototais de Cd são observados apenas em solos presentes no Grupo Barreiras.

Tabela 10: Teores pseudo - totais de metais pesados para solos no entorno do SEPAPM em Aracruz (42 amostras); Bacias: Reis Magos, Riacho e Santa Maria da Vitória, Espírito Santo e Paraná em comparação com dados internacionais compilados da literatura.

Elementos	Espírito Santo		Paraná	Valor Internacional ⁽³⁾			
	SEPAPM	ES ⁽¹⁾	PR ⁽²⁾	China	USA	Austrália	WS ⁽⁴⁾
	Média (mg.kg ⁻¹)						
As	4,15	6,8	7,25	9,2	5,2	20	NA
Cd	0,06*	< LQ	0,18	0,07	1,6	1	0,4
Cr	30,31	41,07	105	53,9	37	100	50
Mn	273,89	131	736,84	482	330	NA	450
Ni	1,64	6,65	34,16	23,4	13	60	25
Pb	8,70	8,79	23,21	23,6	16	150	15
Zn	13,21	22,61	75,26	67,7	48	1400	40

(1) Citados por Paye et al. (2010) para três bacias do Espírito Santo. (2) MINEROPAR (2005) para solos do Estado do Paraná. (3) Citados por Chen et al. (1991), Guilherme et al. (2005). (4) Solos do mundo. (LD): abaixo do limite de detecção. (*): Apenas para o Grupo Barreiras, para solos no cristalino rochoso ficam abaixo do limite de detecção.(NA): dados não disponíveis. Tabela modificada de Paye et al. (2010).

5.4 Balanço Geoquímico

O Fator de Enriquecimento (FE) foi usado nessa pesquisa para avaliar solos naturais a partir da rocha matriz. Considerando a baixa mobilidade natural do Al no meio ambiente (CARVALHO, 1995), esse elemento foi usado como referência para normalizar as concentrações dos outros elementos maiores e traço. O balanço geoquímico foi obtido por meio do cálculo isoquímico de acordo com a expressão:

$$BG = \frac{C(s)}{C(r)} \cdot \frac{Al(r)}{Al(s)}$$

Onde:

BG = mobilidade do elemento;

C(s) = concentração do elemento no solo;

C(r) = concentração do elemento na rocha mãe;

Al(r) = concentração do Al na rocha mãe;

Al(s) = concentração do Al no solo.

Como base nessa expressão os elementos com valores de BG < 0,9 são considerados empobrecidos em relação a rocha mãe, BG entre 0,9 e 1,1 são considerados imóveis, enquanto que o GB>1,1 são considerados enriquecidos.

A tabela 11 apresenta os resultados do FE para algumas amostras coletadas na área de influência do SEPAPM. Os níveis parciais de Cd estiveram abaixo do limite de quantificação analítica em todas as rochas analisadas. Os teores parciais de Pb estiveram abaixo do limite de detecção em rochas que compõe o cristalino da região e as camadas de concreções ferruginosas do Grupo Barreiras. O Mn se apresenta enriquecido em sedimentos do Barreiras inferior e na amostra B1004Bs no Barreiras Superior. O Ni e o Zn se apresentaram enriquecidos, enquanto que Mn é imóvel em latossolos no ponto B3017. O Al e o Zn são imóveis em neossolo oriundo de noritos (amostra 7036R) e no Barreiras inferior (B2017BS). O Cr é imóvel em latossolos originados de granitos (amostra 7036R).

Tabela 11: Fator de enriquecimento dos metais maiores e traços em solos adjacentes ao SEPAPM

Amostra	Geologia	Solo									
			Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
4023R	Norito	Neossolo	0,14	0,15	0,01	0,20	0,00	<LQ	0,55	E	0,07
4024R	Norito	Cambissolo	0,16	0,14	0,00	0,10	0,00	<LQ	0,74	E	0,03
4026R	Norito	Neossolo	0,17	0,13	0,01	0,39	0,00	<LQ	0,83	E	0,00
5030R	Gnaisse	Latossolo	0,23	0,24	0,04	0,19	0,67	<LQ	0,46	E	0,07
6032RA	Sg	Neossolo	1,01	0,19	0,03	1,02	0,13	<LQ	2,22	E	0,29
7036R	Granito	Latossolo	0,19	0,30	0,03	0,01	1,07	<LQ	0,21	E	0,04
B014A	GB	Latossolo	0,42	0,04	0,23	0,12	0,62	<LQ	0,08	E	0,15
B014B	GB	Latossolo	0,40	0,05	0,05	0,28	0,43	<LQ	0,16	E	0,31
B1004BI	GBI	Latossolo	0,43	0,12	1,91	0,11	0,36	<LQ	0,33	0,17	E
B1004BS	GBS	Latossolo	0,34	0,04	1,15	0,38	0,01	<LQ	0,20	0,71	E
B3017BI	GBI	Latossolo	0,91	0,16	1,47	5,09	0,02	<LQ	0,37	0,19	1,19
B3017BS	GBS	Latossolo	0,70	0,13	0,96	1,84	0,02	<LQ	0,34	0,10	1,59

Sg: sienogranito; GB: Camada de concreção ferruginosa do Grupo Barreiras; GBI: Concreção Ferruginosa no Grupo Barreiras inferior; GBS: Concreção Ferruginosa no Grupo Barreiras Superior; (E): concentração na rocha mãe abaixo do limite de detecção. * em negrito são os elementos enriquecidos.

A sequência normal de lixiviação de elementos nas rochas presentes no SEPAPM é dada abaixo de acordo com FE:

- Noritos: Cr > Mn > Ni > Fe > Al > Zn > As
- Gnaisse: Mn > Ni > Zn > Al > Fe > As > Cr
- Sienogranito: Mn > Cr > Fe > Ni > Al > Zn > As;

- Granito: Zn > Mn > Ni > Al > As > Fe > Cr;
- Sequência de topo do Grupo Barreiras: Cr > Fe > As > Pb > Al > Mn > Zn > Ni;
- Camada de concreções ferruginosas: Fe > As > Mn > Zn > Ni > Al > Cr
- Sequência basal do Grupo Barreiras: Fe > Pb > Cr > As > Al > Zn > Mn > Ni.

5.5 Geoestatística – Distribuição espacial dos elementos

A distribuição espacial dos teores parciais de Al pode ser vistos na figura 14. As maiores anomalias nas concentrações de Al são observadas a montante do Piraquê-mirim em latossolos que recobrem gnaisses do Complexo Nova Venécia e o granito Ataléia. Elevadas concentrações parciais de Al também são verificadas em neossolos sobre sienogranitos da suíte intrusiva Espírito Santo e noritos do maciço Aracruz. As menores concentrações parciais são observadas em Latossolos e argissolos que compõe o Grupo Barreiras.

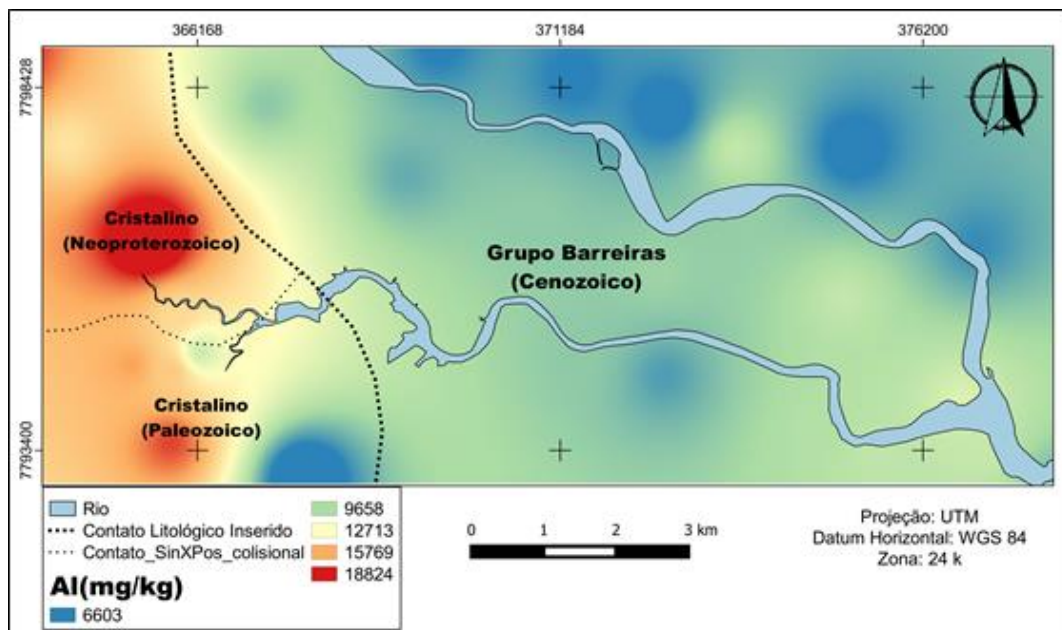


Figura 14: Distribuição espacial de Al parcial em solos que constitui a bacia hidrográfica do SEPAPM.

Anomalias nos teores parciais de Fe são observadas no conjunto de rochas que constitui o cristalino da área de estudo (Figura 15) e menos pronunciadamente próximo à confluência. As maiores anomalias Fe estão presentes em amostras de solos que cobrem granitos foliados que afloram a

montante do Piraquê-mirim. O Grupo Barreiras apresenta teores parciais de Fe que variam entre 10265 a 17003 mg/kg.

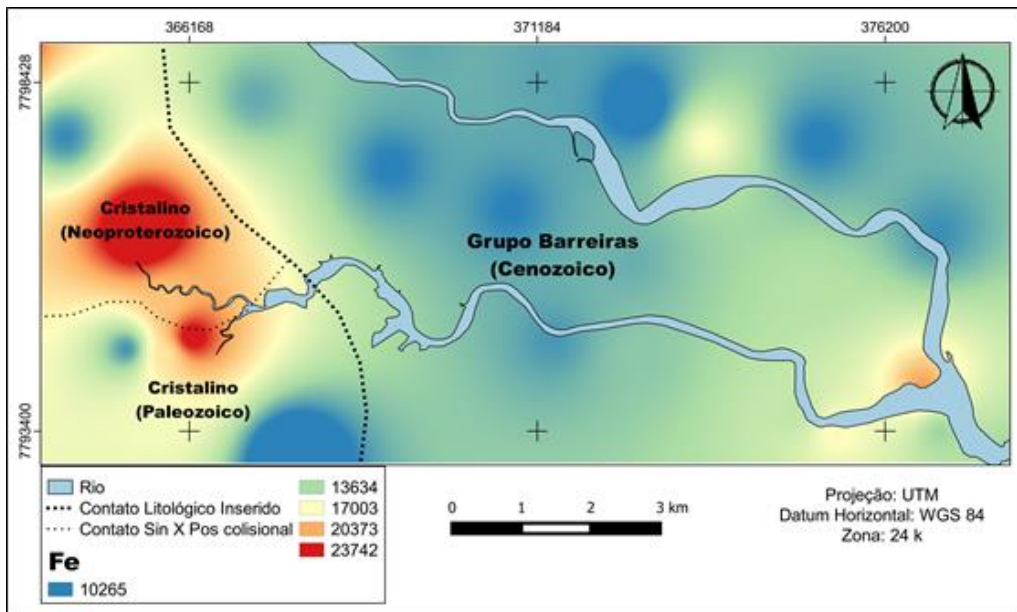


Figura 15: Distribuição espacial de Fe em solos adjacentes ao SEPAPM.

Os níveis parciais de Mn (Figura 16) encontram se mais pronunciados em solos onde afloram noritos do maciço Aracruz, localizados a montante do Piraquê-mirim, seguido de solos originados de granitos e gnaisses da fase sin-colisional do orógeno Araçuaí. No Grupo Barreiras os níveis de Mn decrescem à medida que se afastam do cristalino com os menores teores a jusante dos rios e na foz.

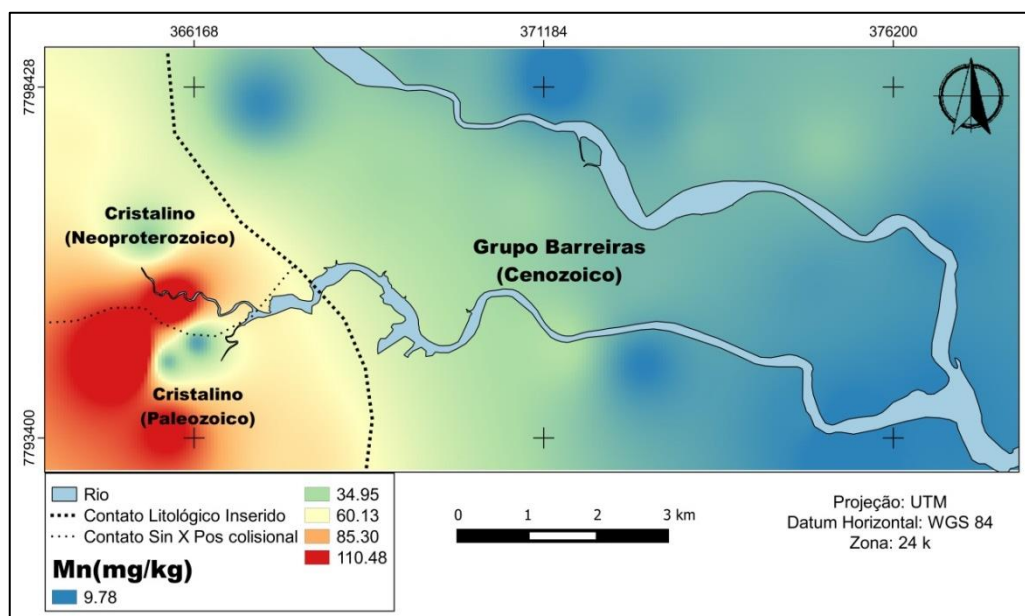


Figura 16: Distribuição espacial de Mn em solos adjacentes ao SEPAPM.

Anomalias nos teores parciais de Zn se concentram em neossolos que recobrem noritos, granitos e sienogranitos (figura 17), seguido de latossolos presentes em locais de ocorrência de gnaisses. As concentrações parciais de Zn no Grupo Barreiras decrescem à medida que se afastam do cristalino, com os menores teores em latossolos presentes a jusante dos rios do SEPAPM.

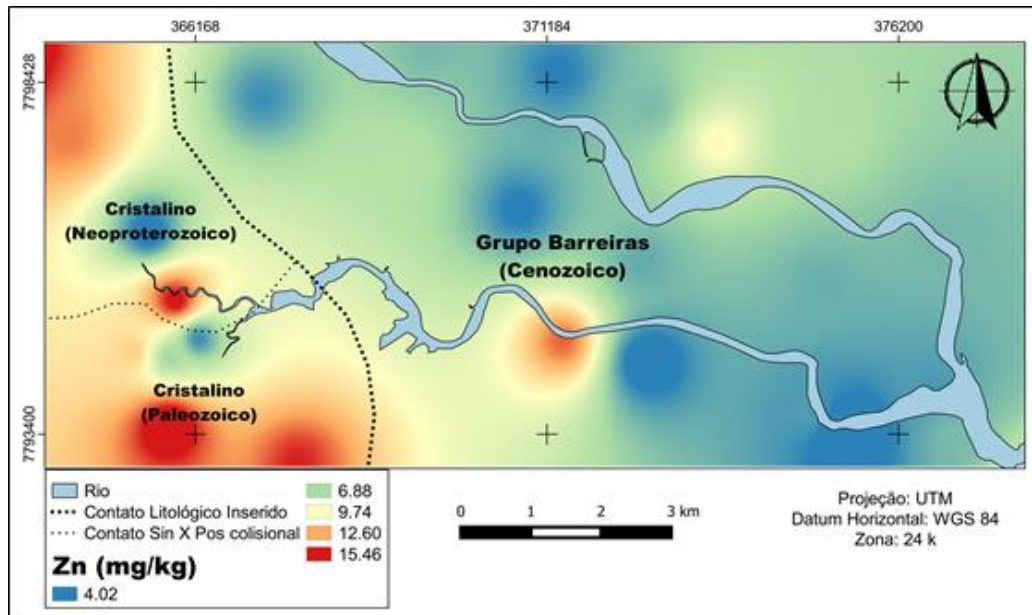


Figura 17: Distribuição espacial de Zn em solos adjacentes ao SEPAPM.

As anomalias nas concentrações parciais de Cr são mais expressivas em latossolos presentes em locais de ocorrência de gnaisses e granitos (granito Ataléia) do Neoproterozoico e neossolos que recobrem granitos, noritos e Sienogranito do magmatismo pós-colisional do orógeno Araçuaí (Figura 18). Anomalias de Cr também são observadas em latossolos do Grupo Barreiras no entorno da região de confluência e a montante dos rios do SEPAPM.

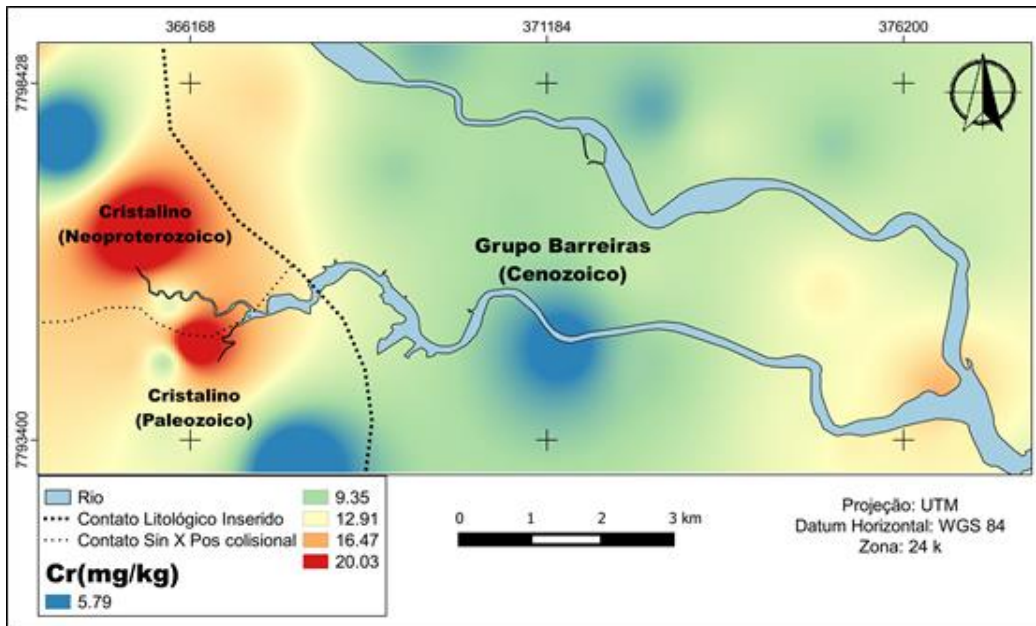


Figura 18: Distribuição espacial de Cr em solos adjacentes ao SEPAPM.

As anomalias mais consistentes nas concentrações parciais de As (Figura 19) estão presentes em latossolos do Grupo Barreiras, principalmente adjacentes às regiões a jusante dos rios, confluência e foz do SEPAPM. Em solos que recobrem as rochas cristalinas da área de estudo estão os menores níveis de As, com teores parciais variando entre 0,27 a 0,51 mg/kg.

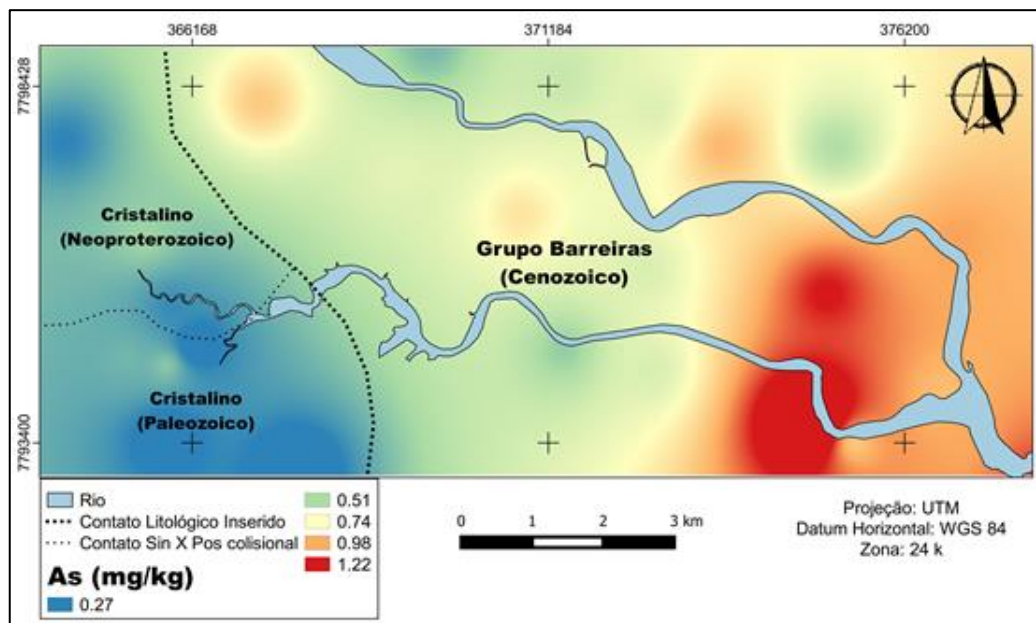


Figura 19: Distribuição espacial de As em solos adjacentes ao SEPAPM

Os teores parciais mais elevados de Pb se concentram em solos de ocorrência de rochas cristalinas da região (Figura 20) e ao longo das margens do Piraquê-mirim. Os maiores teores são confirmados em latossolos originados por granitos (9,59 mg/kg) e gnaisses (6,85 mg/kg) sin – colisionais do orógeno Araçuai, e neossolo presente em locais de afloramentos de sienogranitos (7,86 mg/kg) do Paleozoico. Os menores níveis de Pb são constatados em argissolos e latossolos do Grupo Barreiras (5,02 e 4,67 mg/kg, respectivamente), seguido de neossolos de norito (4,5 mg/kg) e granitos pós colisionais (4,6 mg/kg).

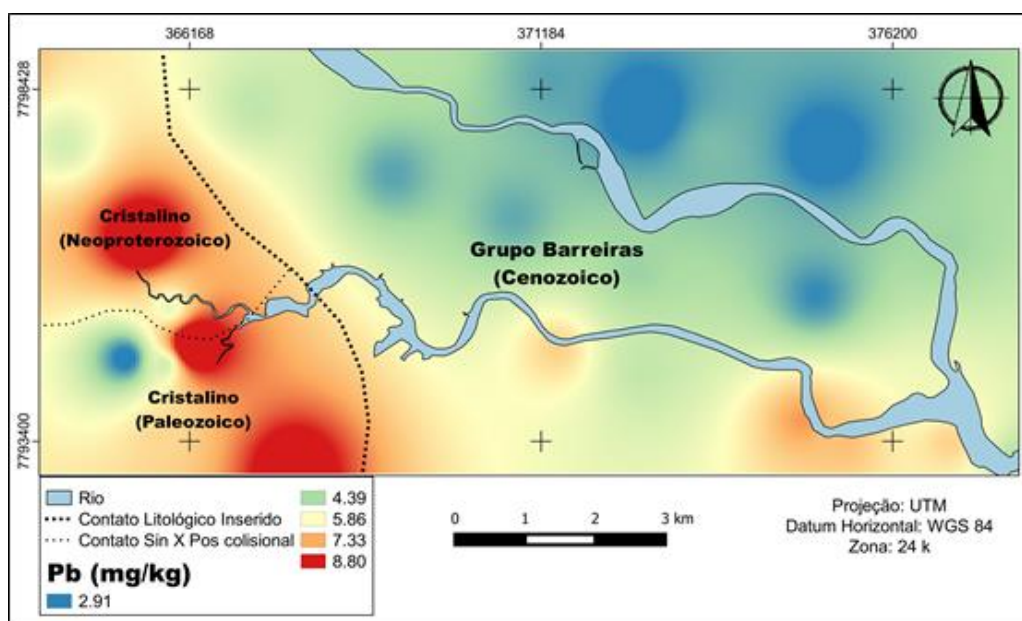


Figura 20: Distribuição espacial de Pb em solos adjacentes ao SEPAPM

As concentrações parciais de Ni (Figura 21) se concentram mais abundantemente em solos que afloram rochas ígneas do magmatismo pós – colisional, seguido de rochas do magmatismo sin – colisionais do orógeno Araçuai. As maiores concentrações parciais de Ni ocorrem em neossolos e cambissolos que cobrem noritos do maciço Aracruz (7,31 e 1,78 mg/kg, respectivamente), seguido de latossolo originados do granito Ataléia (2,3 mg/kg). Os níveis de Ni decrescem à medida que se afasta do cristalino da região, atingindo as menores concentrações em latossolos do Grupo Barreiras.

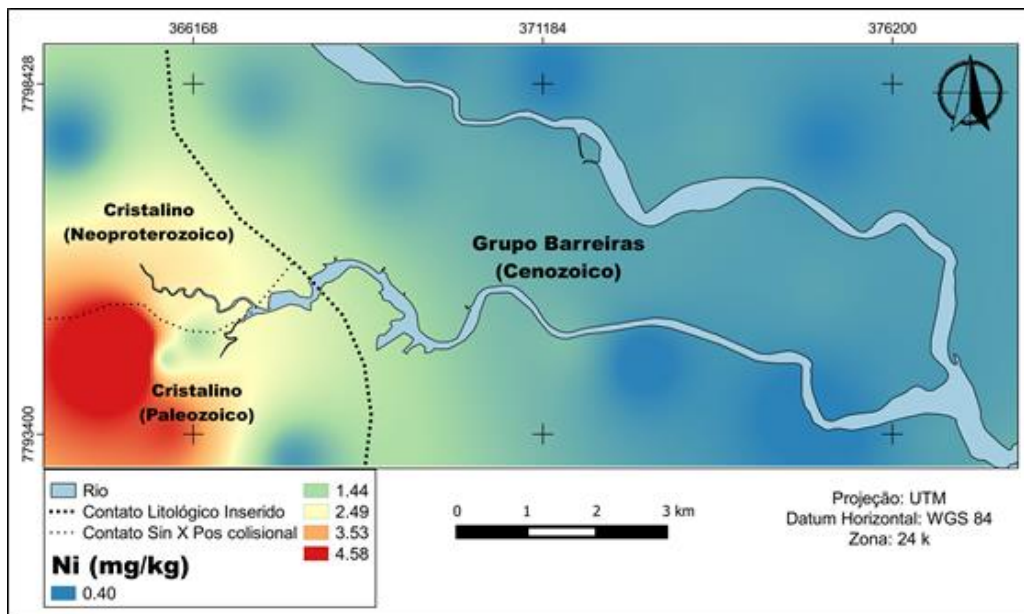


Figura 21: Distribuição espacial de Pb em solos adjacentes ao SEPAPM

5.6 Água

5.6.1 Geoquímica

Os teores dos elementos Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, As, Pb e Ni por estações de coleta (Foz, confluência, Piraquê-açu e Piraquê-mirim), período (chuvoso e seco), maré (enchente e vazante) e profundidade (superfície e fundo) podem ser vistos no anexo 4.

A concentração média dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, As, Cd e Pb) dissolvidos na coluna d'água em cada estação de coleta do SEPAPM, considerando os dois meses amostrados (Junho com menor e dezembro maior pluviosidade) podem ser vistos na tabela 12.

Entre os elementos analisados o Fe (45%), Al (35%), Zn (15%) e Ni (3%) são os mais abundantes na fração dissolvida no SEPAPM. Durante o verão ocorreu um aumento em relação ao inverno de 8% na concentração de Fe e 3% na concentração de Zn, entretanto, nesse mesmo período ocorre uma diminuição de 10% na concentração de Al e 1% na de Ni. Entre os dois rios analisados neste trabalho, o Piraquê – mirim apresentou a maior disponibilidade de Fe, Al e As na fração dissolvida em ambos os meses amostrados.

Tabela 12: Concentração média dos metais dissolvidos na coluna d'água por estação de coleta em função da pluviosidade.

Período	Estação	$\mu\text{g.L}^{-1}$								
		Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
Inverno	PA	54,26	81,95	0,16	27,53	2,12	0,036	0,98	0,27	5,49
	PM	86,39	85,14	0,07	50,61	1,87	0,02	1,01	0,26	4,98
	CO	74,56	73,77	0,04	35,87	2,06	0,03	0,91	0,45	4,58
	FO	67,37	64,67	<LD	30,27	5,33	0,02	2,39	0,24	4,94
Verão	PA	60,76	116,90	0,37	41,52	1,54	0,06	0,78	0,63	4,95
	PM	116,36	129,45	0,40	34,60	1,83	0,09	0,99	0,54	5,81
	CO	92,20	116,32	0,01	30,79	2,18	0,05	1,25	0,39	4,87
	FO	80,45	214,17	2,74	45,74	2,29	0,10	1,28	0,64	5,78

PA: Piraquê-açu; PM: Piraquê-mirim; CO: confluência; FO: foz. <LD: abaixo do limite de detecção.

A concentração de cada um dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, As, Cd e Pb) dissolvidos em função das estações de coleta e dos meses amostrados, menor (junho) e maior (dezembro) pluviosidade são representados na figura 22. Os elementos maiores dissolvidos e o Pb e Cd apresentaram as maiores concentrações média no período de maior pluviosidade analisada (dezembro). Os elementos Cr, Ni e As dissolvido não refletiram suas concentrações em função da pluviosidade, exceto o As dissolvido, que foi maior no Piraquê-açu no período chuvoso.

Os elementos Al ($666,4 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe ($166,06 \mu\text{g.L}^{-1}$), Cd ($0,43 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Pb ($3,28 \mu\text{g.L}^{-1}$) apresentaram máximas concentrações no período chuvoso. Contudo, as máximas concentrações de alguns elementos ocorreram no período de estiagem (Mn: $0,47 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr: $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ e Zn: $321,39 \mu\text{g.L}^{-1}$). O teor médio de Zn dissolvido no período da seca foi maior no Piraquê – mirim.

A concentração de metais na coluna d'água (superfície fundo) geralmente manteve os maiores teores em amostras de fundo. No período de estiagem no Piraquê-mirim, a concentração dos elementos dissolvidos analisados se manteve mais elevado na superfície, enquanto que no período chuvoso ocorreu o contrário. No Piraquê-açu os elementos Al, Fe, Zn e Ni mantiveram os maiores teores na superfície no período de seca, e o Zn e o Pb no período de elevada pluviosidade. Na confluência estuarina os níveis dos

elementos Al, Mn, Zn, Cr e As são praticamente iguais na coluna d'água no período seco.

O comportamento dos metais dissolvidos não demonstraram diferenças consideráveis no SEPAPM diante as fases de maré. No Piraquê-açu a concentração dos metais dissolvidos foi maior na maré vazante independentemente da sazonalidade. Entretanto, no Piraquê-mirim, no período de baixa pluviosidade os maiores teores ocorrem na maré enchente, exceto, o Al, Zn e Pb, que ocorrem na maré vazante. No período chuvoso os elementos Zn, Cr e As dissolvidos mantiveram os maiores níveis de concentração na maré vazante. Na região da foz e confluência os elementos analisados foram maiores na maré vazante no inverno (exceto Fe e Cr na confluência que foram maiores na enchente).

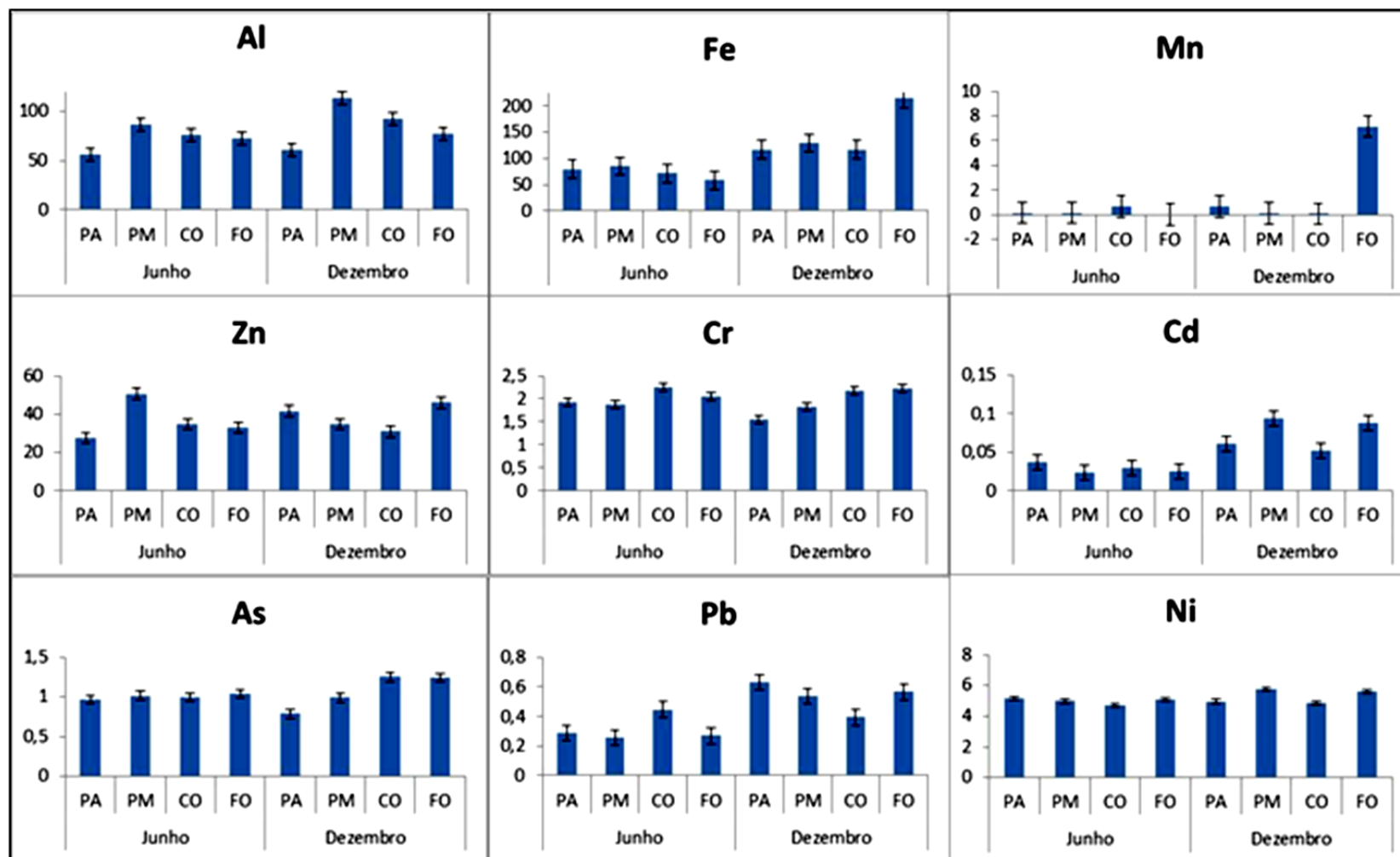


Figura 22: Concentrações médias dos elementos maiores e traço ($\mu\text{g.L}^{-1}$) na fase dissolvida no SEPAPM no período de maior (Dezembro/2013) e menor pluviosidade (junho/2013) (PA: Piraquê-açu PM: Piraquê-mirim; CO: Confluência e FO: Foz).

5.6.2 Coeficiente de Partição (K_D)

O coeficiente de partição ($\log_{10}K_D$) é usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólidas e líquidas (BENOIT, 1994). Baixos valores de K_D indica que grande parte dos metais presente no sistema estuarino tendem permanecer em solução. Por outro lado, altos valores de K_D refletem a afinidade dos elementos com a fase sólida (ROCHA, 2011).

O $\log_{10}K_D$ dos elementos dissolvidos analisado neste trabalho foi plotado em função da salinidade em cada estação de coleta (Figura 23). Os valores do K_D para o Al, Fe, Mn, Zn, As e Pb se mantiveram elevados em todas as estações de amostragem no SEPAPM, independentemente da sazonalidade, enquanto que o Cr e o Ni, ocasionalmente, apresentam baixos valores de K_D na foz e no Piraquê-mirim. De modo geral, os níveis de K_D foram menores na foz e mais expressivos na confluência. Os valores de K_D decrescem de acordo com a sequência: $Mn > Fe > Al > Pb > Cr > As > Zn > Ni$.

Os valores de K_D aumentaram com a salinidade na foz durante o período chuvoso e os elementos Fe e Cr se mantem relativamente constante ao longo da salinidade nas regiões do Piraquê-açu e confluência.

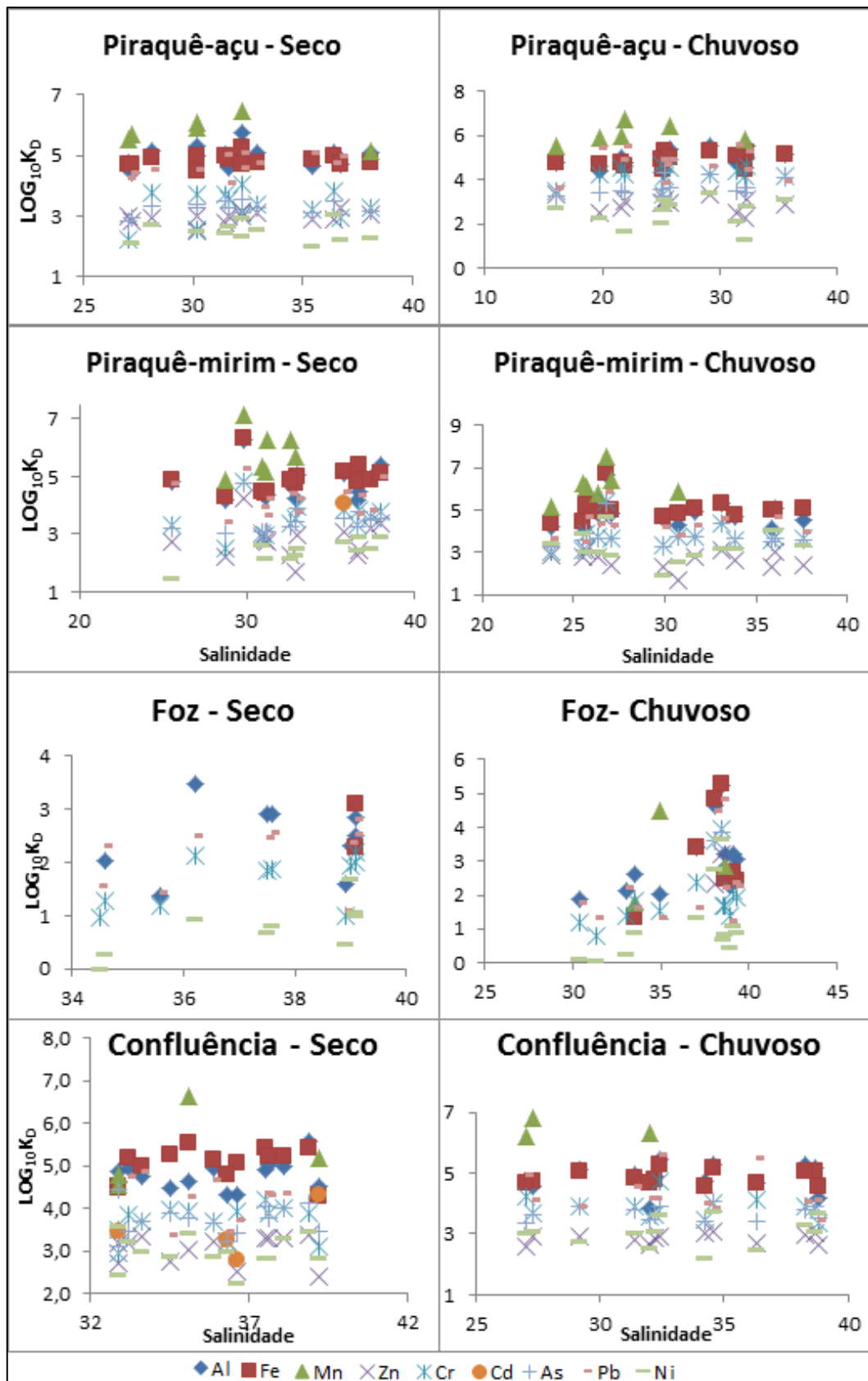


Figura 23: Log₁₀K_D em função da salinidade para todas as estações de amostragem no SEPAPM.

5.7 Estatística

5.7.1 A análise de variância permutativa multivariada (PERMANOVA)

A análise de variância permutativa multivariada foi utilizada para comparar metais com os grupos de solos e rochas da bacia hidrográfica adjacente ao sistema estuarino, assim como as massas d'águas que compõe o SEPAPM (rios, foz e confluência). A significância entre os fatores analisados podem ser vistos no Anexo 5.

A camada de concreções ferruginosas do Grupo Barreiras se diferencia significativamente dos granitos ($F=1.64$, $p=0.011$), do norito ($F=2.99$, $p=0.001$), do sienogranito ($F=1.9$, $p=0.012$), do gnaisse ($F=2.09$, $p=0,016$) e seus solos concernentes encontrados adjacentes ao SEPAPM ($F=2.42$, $p=0.001$; $F=2.01$, $p=0.008$; $F=2.11$, $p=0.014$; $F=1.36$, $p=0,0187$; respectivamente). As concreções ferruginosas do Grupo Barreiras superior e inferior também são distintas da camada de concreções ferruginosas ($F=2.13$, $p=0.049$ e $F=2.91$, $p=0.025$, respectivamente). A camada de concreção ferruginosa também se difere significativamente das massas de águas do sistema estuarino (foz: $F=3.83$, $p=0.001$ e $F=3.34$, $p=0.001$; Confluência: $F=4.77$, $p=0.001$ e $F=4.52$, $p=0.001$; Piraquê-mirim: $F=6.04$, $p=0.001$ e $F=3.87$, $p=0.001$ e Piraquê-açu: $F=3,87$ e $p=0.001$, seco e chuvoso, respectivamente)

Os solos superficiais do Grupo Barreiras são diferentes significativamente de solos que revestem granitos, noritos e sienogranitos ($F=3.05$, $p=0.005$; $F=2.97$, $p=0.018$; $F=3.68$, $p=0.002$). Estes solos são distintos das massas de água do SEPAPM com significância de 99% (Foz: $F=7.07$, e $F=4.55$; Confluência: $F=8.06$ e $F=7.39$; Piraquê-mirim: $F=8.32$ e $F=5,34$).

O granito é significativamente diferente aos solos superficiais imediatamente acima ($F=1.49$, $p=0.012$), solos superficiais do Grupo Barreiras ($F=3.18$, $p=0.011$) e as concreções de Fe do Grupo Barreiras Inferior ($F=1.99$, $p=0.07$). A composição dos granitos também se difere significativamente das massas de água do estuário independentemente da pluviosidade, profundidade e maré (Foz: $F=1.82$, $p=0.003$ e $F=1.88$, $p=0.006$; confluência: $F=2.33$, $p=0.001$ e $F=2.28$, $p=0.001$; Piraquê-mirim: $F=3.11$, $p=0.023$ e $F=2.13$, $p=0.001$, e Piraquê-açu: $F=2.25$, $p=0.002$; seco e chuvoso respectivamente). Os solos

superficiais que cobrem granitos também se diferem significativamente das massas de águas do SEPAPM independente da sazonalidade, profundidade e maré (Foz: $F=6.07$, $p=0.001$ e $F=3.06$ $p=0.001$; Confluência: $F=6.79$, $p=0.001$ e $F=5.69$, $p=0.001$; Piraquê-mirim: $F=6.56$, $p=0.001$ e $F=3.66$, $p=0.001$ e Piraquê-açu: $F=5.47$, $p=0.001$; seco e chuvoso, respectivamente).

A composição química dos noritos é significativamente diferente de concreções de Fe presentes na porção basal do Grupo Barreiras ($F=9.48$, $p=0.044$) e solos superficiais que recobrem granitos, sienogranito e o Grupo Barreiras ($F=6.59$, $p=0.001$ e $F=3.67$, $p=0.045$, respectivamente). Os noritos também se diferem significativamente da composição química das águas do estuário, independentemente da pluviosidade, profundidade e maré (Foz: $F=7.72$, $p=0.002$ e $F=3.11$, $p=0.001$; Confluência: $F=7.98$, $p=0.002$ e $F=6.26$, $p=0.001$; Piraquê-mirim: $F=3.74$, $p=0.001$ e $F=3.74$, $p=0.001$; Piraquê-açu: $F=5.93$, $p=0.001$; no inverno e verão respectivamente).

O sienogranito é significativamente diferente da camada de concreções ferruginosas e solos superficiais do Grupo Barreiras e granitos ($F=1.9$, $p=0.012$; $F=3.67$, $p=0.003$ e $F=1.6$, $p=0.027$). A composição dos elementos analisados neste trabalho em sienogranitos é diferente das massas de água do SEPAPM indiferente da sazonalidade, profundidade e maré (Foz: $F=2.24$, $p=0.007$ e $F=2.27$, $p=0.002$; Confluência: $F=2.84$, $p=0.001$; Piraquê-mirim: $F=3.9$, $p=0.001$ e Piraquê-açu: $F=2.77$, $p=0.002$).

O gnaisse é diferente significativamente da camada de concreções ferruginosas e solos superficiais que recobrem granitos e o Grupo Barreiras ($F=2.09$, $p=0.016$; $F=2.7$, $p=0.021$; $F=3.49$, $p=0.02$, respectivamente). O gnaisse também é significativamente diferente das massas de água do SEPAPM nos meses amostrados (Foz: $F=5.484$, $p=0.005$; Confluência: $F=4.73$, $p=0.002$ e $F=3.51$, $p=0.002$; Piraquê-mirim: $F=3.49$, $p=0.001$ e $F=2.01$, $p=0.034$; Piraquê-açu: $F=3.17$, $p=0.003$, junho e dezembro, respectivamente).

Ocorre similaridade química entre a composição dos solos de gnaisses com todas as regiões do sistema estuarino, independentemente da sazonalidade (Anexo 5). Na região da foz durante o período chuvoso verificou-se similaridade entre o gnaisse e o material inconsolidado do Grupo Barreiras (Anexo5).

5.7.2 Person

Os dados analisados pelo teste de Person permitiu verificar correlações entre metais dissolvidos nas estações de coleta do SEPAPM, e entre as condicionais ambientais salinidade, pH e OD (Anexo 6).

Na estação situada no Piraquê – açu observou se durante o mês junho correlações significativas ($n = 12$, $p < 0,05$) entre Al – Zn ($r = 0.79$), Mn – Cd ($r = 0.86$); Cr – As ($r = 0.96$), Cr – Ni ($r = 0.64$); S – Mn ($r = -0.66$) e pH – Cr (0.61). Durante dezembro observou se correlação entre Fe – Cr e Fe - Ni ($r = 0.7$ e 0.65 respectivamente); Mn – Cd e Mn – Pb ($r = 0.75$ e 0.73 respectivamente); Zn – Pb e Zn – Ni ($r = 0.74$ e 0.61 respectivamente); Cr – As e Cr – Ni ($r = 0.88$ e 0.84); Cd – Pb ($r = 0.88$) e As – Ni ($r = 0.65$); S – Cr ($r = 0.61$) e S – As ($r = 0.68$); OD – Mn ($r = 0.65$), OD – Zn ($r = 0.76$), OD – Cd ($r = 0.65$) e OD – Pb ($r = 0.78$).

No rio Piraquê – mirim durante o mês de junho observou se correlações significativas ($n = 14$, $p < 0,05$) entre Al – Zn, Al – Cr, Al – Cd e Al – As ($r = 0.67$, 0.55 , 0.82 e 0.63 , respectivamente); Fe – Cr, Fe – As e Fe - Ni ($r = 0.72$, 0.69 e 0.69 ; respectivamente); Mn – Ni ($r = 0.7$); Zn – Cd ($r = 0.76$); Cr – Cd, Cr – As e Cr – Ni ($r = 0.57$, 0.95 e 0.78 ; respectivamente); As – Ni ($r = 0.57$) e S – Pb ($r = 0.54$). Durante o período de maior pluviosidade observou se correlações significativas ($n = 13$, $p < 0,05$) entre Al – Fe e Al – Pb ($r = 0.58$ e 0.97 , respectivamente); Fe – Zn e Fe – Ni ($r = 0.61$ e 0.84 , respectivamente); Zn – Ni ($r = 0.8$); Cr – Cd e Cr – As ($r = 0.6$ e 0.87); Cd – As ($r = 0.65$) e Eh – Mn ($r = -0.58$) e Eh – As ($r = -0.54$); pH – Mn ($r = -0.57$) e OD – Mn ($r = -0.62$).

Na região de confluência entre os dois rios observaram se correlações significativas ($n = 14$, $p < 0,05$) durante o mês de menor pluviosidade entre Al – Mn e Al – Zn ($r = 0.77$ e 0.87 respectivamente); Fe – Ni ($r = 0.66$); Zn – Pb ($r = 0.68$); Cr – As ($r = 0.99$) e Cr – Ni ($r = 0.67$); Cd – Pb ($r = 0,8$) e Eh – Fe ($r = 0.68$). Durante o mês de maior pluviosidade observou se correlações significativas entre Fe – Zn, Fe – Cr, Fe – Cd e Fe – Pb ($r = 0.6$, 0.74 , 0.8 , 0.56 , respectivamente); Cr - As ($r = 0.67$); Cd – Pb ($r = 0.78$); S – Mn (-0.55); Eh – Ni ($r = -0.58$); OD – Cr ($r = 0.55$).

Na estação de coleta da foz observou se correlações significativas ($n = 12$, $p < 0,05$) em junho entre Al – Zn ($r = 0.91$); Zn – Cd ($r = 0.82$); Pb – Cr ; Pb – Ni ($r = 0.87$ e 0.77 , respectivamente); S – Pb e S – Ni ($r = -0.79$ e -0.99 respectivamente). Entretanto durante o mês de dezembro observa se correlações significativas entre Al – Ni ($r = 0.95$); Fe – Mn e Fe – Zn ($r = 1$ e 0.97 , respectivamente); Mn – Zn ($r = 0.97$); Cr – As ($r = 0.91$) e Cd – Pb ($r = 0.96$).

5.7.3 Análise da variância (Anova)

A variabilidade entre as médias de metais dissolvidos e a variabilidade dentro de todos os grupos (estações de amostragem, pluviosidade, profundidade e maré) foi associada através análise da variância. Foram observadas diferenças significativas no Piraquê-açu e na foz.

As comparações múltiplas de Tukey mostraram que somente o Fe e Cd variam significativamente (Anova, $p < 0.05$) entre as estações nos períodos analisados (inverno e verão). A concentração média de Fe variou entre $78,4 \pm 4,58$ e $143,07 \pm 23 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o Cd entre 0.03 ± 0.00 e $0.007 \pm 0.01 \mu\text{g.L}^{-1}$ nos meses de junho e dezembro, respectivamente.

Na estação da foz o Zn dissolvido foi significativamente diferente ($F=115.28$, $p=0.001$) entre a maré vazante e enchente na superfície no período de menor pluviosidade. As maiores concentrações de Zn ocorreram na maré vazante.

Na região da confluência o Ni dissolvido foi significativamente diferente entre os períodos seco e chuvoso na superfície durante a maré vazante ($F=318.58$, $p=0.000$). As maiores concentrações de Ni dissolvido foram observadas no período chuvoso. O Cd dissolvido na superfície também se diferiu significativamente na região de confluência entre as fases de maré no período chuvoso ($F=10.79$, $p=0.021$). As maiores concentrações de Cd dissolvido são verificadas na maré enchente.

No Piraquê-açu o Cr é significativamente diferente entre as profundidades durante a maré enchente no período de estiagem ($F=7.75$, $p=0.049$). No período chuvoso o Fe dissolvido se difere entre profundidades na maré vazante ($F=10.86$, $p=0.03$), enquanto o Cr dissolvido se difere na maré enchente ($F=6.88$, $p=0.039$).

Entre os períodos seco e chuvoso no Piraquê-açu, os elementos Fe, Cr e Ni dissolvido são significativamente diferentes na superfície durante a maré enchente ($F=8.08$, $p=0.036$; $F=8.08$, $p=0.036$; $F=8.95$, $p=0.03$, respectivamente) e os elementos Fe, Cr e As se diferenciam no fundo na mesma maré e período ($F=19.36$, $p=0.007$; $F=7.83$, $p=0.038$; $F=10.09$, $p=0.024$, respectivamente).

Durante o período de estiagem no Piraquê-açu o Cd dissolvido na superfície é significativamente diferente entre as marés ($F=9.52$, $p=0.027$), enquanto que, o Zn ($F=13.59$, $p=0.014$) se diferencia no fundo. No período chuvoso o Cr e Ni dissolvido na superfície são significativamente diferentes entre as fases de maré ($F=8.08$, $p=0.036$ e $F=8.4$, $p=0.033$), enquanto o que Pb se diferencia no fundo ($F=7.25$, $p=0.043$).

No Piraquê-mirim o Fe dissolvido é significativamente diferente entre os períodos na superfície ($F=12.93$, $p=0.015$) e no fundo ($F=10.62$, $p=0.022$) durante a maré enchente, enquanto que na maré vazante a diferença ocorre no fundo ($F=7.38$, $p=0.041$).

5.7.4 Análise de Componentes Principais (PCA)

Os elementos apresentaram similaridade nas correlações (97%), formando dois grupos independentes orientados pelas correlações de Al, Fe, Mn e Zn (Figura 22). No primeiro grupo ocorrem similaridades entre as concreções ferruginosas do Grupo Barreiras (G. Barreiras Superior, Inferior e camada de concreções), enquanto o segundo grupo indica similaridade entre a composição das rochas magmáticas, metamórficas, camada de concreções e as massas d'água do SEPAPM, independentemente da sazonalidade. Uma amostra de granito (amostra 2011R) e norito (amostra 4026R), não apresentaram similaridade com outras rochas e solos, possivelmente, devido uma particularidade mineralógica que elevou seus teores parciais de Zn e Ni.

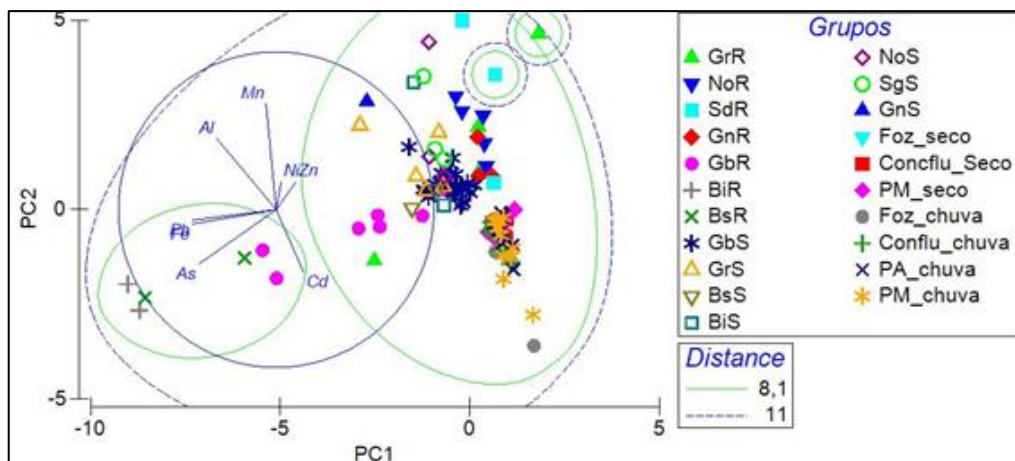


Figura 24: PCA demonstrando a similaridade entre os tipos de rochas, solos e massas d'água que compõe o SEPAPM. GrR: granito; NoR: norito; SdR: sienogranito; GnR: gnaiss; GbR: camada de concreções; BiR: concreções de Fe na porção basal do G. Barreiras; BsR: concreções de Fe na porção de topo do G. Barreiras; GbS: solo superficial do G. Barreiras; GrS: solo granito; BsS: solo no G. Barreiras Superior; BiS: solo do G. Barreiras Inferior; NoS: solo do norito; GnS: solo do gnaiss, Foz_seco: Estiagem foz; Conflu_seco: confluência seco; PM_seco: Piraquê-mirim seco; Foz_chuvoso: foz chuvoso; Conflu_chuvoso: confluência chuva; PA_chuvoso: Piraquê-açu chuvoso; PM_chuva: Piraquê-mirim chuvoso.

6. DISCUSSÃO

6.1- A principal fonte de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) ao SEPAPM é o Grupo Barreiras (GB), com contribuição de rochas metamórficas e ígneas que compõe o cristalino da região.

Uma serie de fatores como a maior área de ocorrência, o clima, a idade das rochas, o relevo e o material de origem, influenciou na maior alteração dos gnaisses da bacia hidrográfica do SEPAPM disponibilizando metais para os solos, ao sistema estuarino e conseqüentemente ao oceano.

Apesar das massas d'água do SEPAPM serem similares aos solos superficiais originados de gnaisses (Anexo 4), não se pode desconsiderar outros horizontes do solo não analisados neste trabalho. Isso porque a intensidade do intemperismo age de forma distinta, dependendo da constituição das rochas, alterando uma maior ou menor quantidade de minerais primários, que por sua vez, liberam íons de sua estrutura mineralógica para o

meio de dispersão (TOLEDO, OLIVEIRA & MELFI, 2009). Porém, nem todos os íons são solubilizados com a mesma intensidade, alguns tendem a ser lixiviados rapidamente pelas águas de percolação, enquanto outros, mais resistentes se concentram em solos e sedimentos (LACERDA, ANDRADE, & QUÉMÉNEUR, 2002).

A montante do rio Piraquê – mirim, o sistema de lineamento com *trend* NE-SW exerce forte influência tectônica na organização geomorfológica local e na rede de drenagem, onde os principais afluentes se instalam nas quebras negativas destes lineamentos (Figura 3). O relevo local contribui no contato e no processo de percolação de fluidos como as águas, ácido carbônico, ácidos fúlvicos e fúlmicos em solos, nas discontinuidades das rochas e nos minerais constituintes (FEITOSA et al., 2000). Em zonas de clima tropical, no qual o SEPAPM está inserido, as soluções de lixiviação drenam facilmente os produtos solúveis da alteração, originando minerais secundários constituídos principalmente por óxidos e hidróxidos de Fe e Al (TOLEDO, OLIVEIRA & MELFI, 2009).

A constituição mineralógica e o elevado grau de alteração dos gnaisses da bacia hidrográfica do SEPAPM explicam os maiores teores parciais de Fe e Al em solos superficiais (Tabela 11). Rodrigues (2011) descreve o conteúdo mineralógico dos gnaisses, sendo estes feldspatos, quartzo, biotita, granada, cordierita, zircão, apatita, magnetita, hematita e outros opacos. Segundo Toledo (2009), a alteração química dos minerais do grupo dos feldspatos em rochas, pode disponibilizar Al para os solos, principalmente, na forma de hidróxidos (gibbsita) ou alumínosilicato (caulinita). De acordo com Schnitzer & Kodama (1976), a biotita é mais suscetível à alteração do que outros minerais do grupo das micas, devido aos maiores teores de Fe, que originam os óxidos e hidróxidos desse elemento nos solos. Os minerais do grupo da granada possuem Al, Fe, Mn e Cr em sua constituição química, podendo disponibilizar esses elementos para o meio de dispersão quando alterados.

Na área de trabalho, os Latossolos que recobrem gnaisses do Complexo Nova Venécia e granitos Neoproterozoico, no geral, apresentam os maiores teores de Al, são maduros e eventualmente jovens próximos ao cristalino aflorante (Figura 14). Pereira & Anjos (1999), também observa estas características em latossolos do estado do Rio de Janeiro e Paye (2010), nas

bacias hidrográficas do Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória no Espírito Santo. Os solos brasileiros, normalmente, são ácidos, antigos e altamente intemperizados, com elevados teores de Al (SOUZA et al., 2008), como os Latossolos a montante do SEPAPM. Os Latossolos apresentam geralmente caulinita em sua composição, mineral esse responsável por retenções de cátions (CTC) em solos em função da presença de cargas negativas de superfície (Fontes et al., 2001).

Diversos autores, como Sobrinho (1997), Fadigas (2006) e Paye (2010), verificam que as propriedades químicas e físicas dos solos, interferem nos teores médios de metais pesados em classes distintas de solos, assim como em uma mesma classe, em função das variações nas características dos solos (Tabela 11). Os latossolos originados por gnaisses têm maior suscetibilidade a lixiviação, em relação aos outros solos superficiais presentes na área de estudo, devido sobretudo, da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos atuantes e o grau de desenvolvimento dos solos (MOURA, 1985; DAVIES & WIXSON, 1987; OLIVEIRA et al., 1998; GUILHERME et al., 2005, ALLEONI et al., 2005, BIONDI, 2011).

Segundo Paye (2010), em solos ácidos como os quais a bacia hidrográfica do SEPAPM está inserida, uma série de elementos podem ser solubilizados por fluidos percolante. Solos ácidos favorecem a solubilização e mobilização de metais pesados, controladas por reações de adsorção e dessorção na superfície dos colóides do solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Segundo Pinto & Kämpf (1997), os metais com maior mobilidade geoquímica como o Mn e Ni, são rapidamente liberados dos minerais primários mais instáveis e são os últimos a serem adsorvidos em minerais secundários (Tabela 13). Entretanto, elementos menos móveis como As, Cr e Fe estão associados a minerais mais estáveis e são rapidamente adsorvidos em minerais secundários.

Estudos de teores naturais de Cr já realizados em solos de outros estados brasileiros têm demonstrado diferenças nas concentrações desse elemento. No Estado de São Paulo, os teores naturais obtidos para Cr é de 40 mg kg⁻¹ (CASARINI, 2000; CETESB, 2005). No Estado do Espírito Santo foram encontrados 69 mg.kg⁻¹ (PAYE et al., 2010), e no Estado de Pernambuco o valor natural médio é de 3,5 mg.kg⁻¹ (BIONDI, 2010). Em solos superficiais

adjacentes ao SEPAPM, os maiores teores médios são encontrados em classes de solo proveniente do granito Ataléia ($35,39 \text{ mg.kg}^{-1}$), gnaisses ($33,12 \text{ mg.kg}^{-1}$), seguido de solos do Grupo Barreiras ($31,77 \text{ mg.kg}^{-1}$).

O Fe em solos ocorre na forma de óxidos, hidróxidos e oxidróxidos, dispondo de uma ampla ocorrência em solos do mundo inteiro, em concentrações que variam de 1 a mais de 500 g.kg^{-1} , dependendo do teor de Fe no material de origem e grau de intemperização do solo (KAMPL & CURL, 2000). Os maiores teores médios de Fe em solos no entorno do SEPAPM, são observados recobrimo gnaisses (Figura 15). Segundo Biondi et al. (2011), este acúmulo de Fe superficial pode estar relacionado ao intemperismo mais intenso em determinadas rochas, resultando maiores teores de óxidos de Fe. O teor e tipo de óxidos de ferro pedogênicos presentes no solo, são frequentemente relacionadas com a cor subsuperficial (PEREIRA, & ANJOS, 1999). Cores vermelhas significam predominância de hematita, cores amarelas sucedem de goethita, enquanto que, em tonalidades vermelhas - amareladas, os teores de goethita e hematita se equiparam (KÄMPf, 1988; EMBRAPA, 1995). Solos originados de rochas da fase sin colisional do Orógeno Araçuai em Aracruz, possuem perfil de solo mais desenvolvido e tonalidade amarelada no horizonte B, indicando que o óxido de Fe predominante é a goethita.

Inúmeros autores relatam diversas origens para os teores médios de Pb, em solos não contaminados. Por exemplo, em sedimentos a concentração média de Pb corresponde a $7,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ no SEPAPM (SOUZA, 2009), enquanto que, em sedimentos no estuário do rio Joanes no estado da Bahia, o teor médio é de $18,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ (SANTOS et al., 1997); Em Latossolos de Minas Gerais o teor é de 22 mg.kg^{-1} (CAMPOS et al; 2003), enquanto que, em Latossolos do Mato Grosso observou-se 18 mg.kg^{-1} (PIERANGELI et al., 2001). Essas diferenças observadas para teores de metais pesados no solo podem ser atribuídas a fatores geológicos e pedogenéticos (OLIVEIRA, et al. 1998; HUGEN, 2010). Segundo Pierangeli (2007), os solos superficiais (0 – 20 cm) do Sudoeste de Mato Grosso estão relacionados ao material de origem, com teores que variam de $7,32$ a $24,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. A influência do material rochoso presente em granitos, sienogranitos e gnaisses é fator determinante no teor e distribuição de Pb em solos adjacentes ao SEPAPM (Tabela 10).

Em solos originados de rochas básicas, especialmente as máficas, apresentam os maiores teores de Pb, Cr, Zn, Ni e Cd, devido sua maior riqueza em metais pesados, do que aqueles provenientes de rochas intrusivas ácidas, gnaisses, calcários, arenitos e sedimentos (TILLER, 1980; RESENDE ET AL., 1986; JING-SHENG ET AL., 1993; CAMPOS, 2003; OLIVEIRA & CAMPOS, 2004). Em solos originados de noritos (rocha intrusiva máfica), na bacia hidrográfica do rio Piraquê – mirim, obteve se resultados condizentes aos encontrados pelos autores para Mn, Ni e Zn, sendo estes os mais lixiviáveis da rocha (Tabela 13). Esses elementos são mais abundantes, no neossolo originado por noritos do que em outros solos derivados de rochas intrusivas félsica, gnaisses e sedimentos do Grupo Barreiras (Tabela 11).

Biondi et al. (2011), observou em solos originados de rochas metamórficas, sedimentares e sedimentos no estado de Pernambuco, baixos teores de Ni (0,07–15,66 mg.kg⁻¹), Campos et al. (2003), observa 18 mg.kg⁻¹ em Latossolos no Espírito Santo, enquanto que Souza (2009), observa concentrações de 1,18 mg.kg⁻¹ em sedimentos do SEPAPM. Os maiores teores de Ni no SEPAPM, ocorrem em solos derivados de noritos, presente na bacia do rio Piraquê – mirim. No estado do Paraná, altos valores Ni (34,16 mg.kg⁻¹), também foram observados em solos provenientes de rochas máficas (MINEROPAR, 2005).

Os óxidos de Mn possui intensa dinâmica, decorrente de seus diversos estados de oxidação no solo e cuja especiação é dependente do pH e potencial de oxirredução (PAYE, 2010). De acordo com experimentos de Moreira (2006), os solos com os maiores teores totais de Mn, normalmente, advêm de solos mais argilosos, quando comparados aos mais arenosos (Figura 16). Resultados similares foram observados entre Latossolos (2.395 mg.kg⁻¹) e solos arenosos (14 mg.kg⁻¹) no estados de São Paulo (VALADARES & CAMARGO, 1983). Os resultados obtidos para concentrações de Mn em solos próximos ao SEPAPM, embora menores, são similares aos encontrados pelos autores, no qual, os maiores teores médios ocorrem em solos do cristalino rochoso e os menores em sedimentos do Grupo Barreiras. Os altos níveis de Mn em solos da área de estudo, são decorrentes de sua baixa maturidade pedogenética, com contato lítico inferior a 50 cm.

Elementos como Zn e Ni são, relativamente, móveis (Zabowski & Zasoski, 1987; Fontes et al., 1993; Matos et al. 1994) em solos e rochas. De modo geral, o Mn, Zn e Ni são mais lixiviáveis em noritos do Maciço Aracruz e os teores encontrados, estão relacionados com a constituição mineralógica da mesma (Tabela 13). Segundo Alloway (1995), em rochas cristalinas, como as que circunvizinham o SEPAPM, é comum observar Mn e Zn associados a minerais como feldspatos, hornblenda, biotita, granada e magnetita.

Abreu et al. (2007) observa que, geralmente, os teores de Zn são maiores em solos superficiais com até 10 cm de profundidade. Oliveira & Campos (2004) e Biondi et al. (2011), observa a mesma tendência para solos do estado de Pernambuco. Segundo Silveira (2002), o zinco possui baixa mobilidade geoquímica no perfil do solo, possuindo um alto efeito residual em solos intemperizados, formando ligações estáveis com óxidos na fração argila e matéria orgânica (SILVEIRA, 2002). A baixa mobilidade desse elemento no perfil do solo é observada em latossolos do Grupo Barreiras adjacente ao SEPAPM (Figura 16).

A concentração média de Zn em solos do São Paulo é de $59,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ (CASARINE, 2000; SETESB, 2014), em Latossolos de Minas Gerais é de 39 mg.kg^{-1} (CAMPOS et al; 2003), nos sedimentos superficiais do SEPAPM é de $18,36 \text{ mg.kg}^{-1}$ (SOUZA, 2009) e $67,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ em testemunho (COSTA, 2014). Os pseudo teores totais médio de zinco, encontrados neste trabalho, condizem com os encontrados em outras regiões do Brasil, onde os maiores valores estão relacionados à rocha matriz, ocorrendo em solos superficiais originados de rochas magmáticas, com valores médios variando de $10,88$ a $43,16 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O As no ambiente é encontrado em quantidades variáveis em compostos orgânicos e inorgânicos. Este metaloide está presente na crosta terrestre em mais de 200 minerais, principalmente, na forma de sulfeto de Cu, Pb, Ni, Co, Fe (BENZAAZOUA et al., 2004). Segundo Costa (2014), os níveis de As variam entre $40,78$ a $62,53 \text{ mg.kg}^{-1}$ em testemunhos de 70 cm. Mirlean et al. (2011), observa que este elemento é naturalmente enriquecido nos sedimentos costeiros em Aracruz-ES, com teores de até 130 mg.kg^{-1} em peso de sedimentos seco. De acordo com o balanço geoquímico o As é móvel em concreções ferruginosa, conseqüentemente, imóvel em latossolos do Grupo

Barreiras (Pinto & Kämpf, 1997), se acumulando nestes e apresentando as maiores concentrações parciais superficiais (Tabela 13).

De acordo com as colocações descritas neste tópico, a hipótese de que a principal fonte de metais ao SEPAPM são rochas locais é verdadeira. Apesar de que a principal fonte de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) ao SEPAPM são rochas cristalinas com contribuição o Grupo Barreiras.

6.2 - A concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) são influenciados por variações pluviométricas.

No período chuvoso, a maior intensidade das vazões dos rios pode afetar o teor dos materiais de origem natural presentes nas águas (ORTIZ, 1999). Por outro lado, a menor pluviosidade pode aumentar consideravelmente os teores de alguns elementos, em razão da menor diluição das concentrações e a maior disponibilidade da fração orgânica (SALOMONS, 1995).

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, as massas d'água são similares em todos os períodos e estações amostrais do SEPAPM, exceto no Piraquê-mirim entre o período seco e chuvoso. De acordo com Monteiro (2015) na fase da enchente e preamar, ocorre a transferência de características do Piraquê-açu para o Piraquê-mirim, principalmente no período chuvoso (Anexo 4). A descarga fluvial controla a intensidade das correntes, principalmente na maré vazante no Piraquê-açu. A intrusão de águas marinhas durante a enchente é mais evidente no Piraquê-mirim, principalmente no período de estiagem, quando ocorre uma redução na descarga fluvial. A migração de águas entre os rios pode influenciar nas concentrações dos elementos maiores e traço dissolvidos no Piraquê-mirim.

O aumento na concentração de Fe e Ni dissolvido em função da pluviosidade podem refletir a litologia da bacia hidrográfica dos rios que compõe o SEPAPM (Tabela 14). Monteiro (2015) observa quartzo e caulinita no MPS do SEPAPM, a presença desses minerais resistentes à alteração indica a forte ação do intemperismo químico sobre solos e rochas locais, ocasionado pela chuva, drenagem, relevo e tempo (TOLEDO, 2009;

KESSARKAR et al, 2010, 2013). Segundo Monteiro (2015), não ocorre diferença mineralógica no MPS entre as estações amostrais, onde os principais minerais observados são caulinita, quartzo, gibbsita, muscovita, pirita, hematita, goethita, magnetita, illita, anatásio e halosita. Coincidindo com a mineralogia observada por Melo et al. (2002), no Grupo Barreiras da região e com alguns minerais descritos por Rodrigues (2011) em rochas do cristalino (caulinita, quartzo, muscovita, pirita, hematita e magnetita).

As alterações sofridas em minerais como a caulinita e gibbsita, favorece a remoção de óxidos de Al (MELO et al, 2002), enquanto que em minerais como biotita, magnetita, goethita, pirita e hematita são disponibilizados os óxidos e hidróxidos de Al e Fe. A caulinita e a illita tendem ser removidos da coluna d'água em função do aumento da salinidade, se depositando na porção superior dos estuários (WHITEHOUSE et al, 1960; CHAMLEY, 1989; FARIA e SANCHEZ, 2001). Devido à baixa mobilidade e biodisponibilidade no ambiente (NAIDU et al, 1998), a presença dos óxidos e hidróxidos de Al e Fe no MPS influenciaram nos teores dos elementos maiores e traço dissolvido no SEPAPM. Todos os metais dissolvidos analisados (Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, As, Pb e Ni) apresentarão em algum momento correlações significativas com Al e Fe no SEPAPM. Associações de metais-traço com Al e Fe pode indicar contribuições naturais, em função da geologia local (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Uma série de estudos de campo e de laboratório mostraram que a partição entre as fases particuladas e dissolvidos depende de uma série de fatores, envolvendo íons metálicos específico, a natureza do substrato sólido, a concentração de partículas, a concentração de metais, o pH, a salinidade, o oxigênio dissolvido, entre outros (BENOIT et al., 1994).

O Al dissolvido se mostra na forma de coloides, hidróxidos, minerais de argila (BENOIT et al., 1994), óxidos, complexos orgânicos, silicatos ou combinado se com outros elementos tais como sódio e flúor (PEREIRA et al., 2011). O Al apresentou forte correlação com o MPS presente no SEPAPM, constituído predominantemente, por caulinita (MONTEIRO, 2015), proveniente principalmente, de guinasses e granitos Neoproterozóicos e argilas cauliníticas exibidas na base do Grupo Barreiras. No SEPAPM as concentrações de Al dissolvidos na coluna d'água estiveram bem acima aos encontrados na água

do mar, que estão abaixo de 1 $\mu\text{g/L}$ (Moran e Moore, 1989) e outras fontes naturais de águas, com média de 26,98 $\mu\text{g/L}$ (BAIRD, 1999).

Segundo Monteiro (2015) no período chuvoso, o Piraquê-açu apresentou os maiores teores de MPS em decorrência da maior descarga fluvial (MONTEIRO, 2015). Os níveis de Al dissolvido refletiram o aumento do MPS em consequência de uma maior pluviosidade, influenciando nas concentrações de Mn, Cr e Ni. O Al dissolvido se correlacionou negativamente com o Fe no Piraquê-açu, na mesma proporção, em ambos os períodos analisados, indicando que esses elementos são controlados pela hidrodinâmica estuarina, independentemente da sazonalidade.

Costa (2014) observou em testemunho correlações de Cr, Cd e Zn com o Al nos sedimentos no Piraquê-mirim. Ao longo do período de estiagem neste mesmo rio, o Al dissolvido se correlacionou significativamente com Cr, Cd, Zn e As, indicando que a concentração destes elementos na coluna d'água refletem os sedimentos ressuspensos por ondas de maré. No período chuvoso o incremento de partículas lixiviadas da bacia hidrográfica aumentou os níveis de Al, Fe e Pb dissolvido na coluna d'água. As correlações de Fe e Pb com o Al apontam uma maior proximidade da área fonte, possivelmente à montante do Piraquê-mirim, onde estão presentes em solos superficiais com os maiores teores desses elementos.

O número de correlações entre os elementos maiores e traço com Al diminuíram consideravelmente nas regiões da confluência e foz, sob pH alcalino (8,1 – 8,43) e maior salinidade (33-37). Na região de confluência ocorreram apenas correlações fracas entre Al e Zn dissolvido no período de estiagem. Na foz o Al dissolvido está correlacionado com Mn e Cr dissolvido no período de estiagem e Al e Ni no período chuvoso.

Entre os dois rios analisados neste trabalho, o Piraquê – mirim apresentou a maior disponibilidade de Fe na fração dissolvida em ambos os meses amostrados com 85,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em junho e 128,85 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em dezembro. Segundo Benoit (1994), todo Fe dissolvido consiste em hidróxidos de ferro coloidal ou complexos de ácido Fe-húmico, admitindo que os complexos orgânicos de Fe com baixo peso molecular podem ser ignorados em águas oxigenadas como as verificadas no SEPAPM. De acordo com Jesus (2004), a

precipitação de óxidos de Fe e Mn esta relacionada com a disponibilidade e mobilidade geoquímica de metais traço na interface água - sedimento.

Correlações significativas entre Zn e Fe são observadas no Piraquê-mirim por Costa (2014) em testemunhos e Monteiro (2015) no MPS. Na fração dissolvida o Fe também se correlaciona com o Zn no período chuvoso, sugerindo que esses elementos dispõem de uma mesma área fonte. O Fe, contudo, não apresenta correlações significativas com o Zn, Mn e Al em sedimentos inconsolidados do Grupo Barreiras (MORAES, 2007), indicando outra fonte para esses elementos. A montante do Piraquê-açu, os solos superficiais que recobrem rochas máficas contem os maiores teores Zn, apesar de rochas félsicas oriundas do magmatismo sin – colisional do orógeno Araçuaí possuir os maiores teores de Fe e Zn.

As maiores concentrações de Ni são observadas em noritos e nos solos adjacentes a estas rochas. De acordo com Moraes (2007), o Fe se correlaciona significativamente com Ni no Grupo Barreiras, no entanto, Costa (2014) não observa em sedimentos dos rios correlações entre estes elementos. Correlações entre Fe com Ni dissolvidos são observadas na confluência e ambos os rios do SEPAPM, indicando que o Grupo Barreiras também contribui na concentração destes elementos, apesar dos baixos teores encontrados em solos superficiais e concreções ferruginosas desta unidade litoestratigráfica.

Monteiro (2015) observou fortes correlações entre o Fe e As no MPS coletados em armadilhas de sedimentos, Costa (2014), verificaram as mesmas correlações no Piraquê-mirim, confluência e Piraquê-açu. Na fração dissolvida o Fe esta relacionado ao As no período chuvoso no Piraquê-açu e no Piraquê-mirim durante a estiagem.

O pH e a salinidade são fatores vitais na solubilidade metálica e no controle da especiação dos metais e, portanto, sua distribuição dentro das frações dissolvidas (LIM et al., 2012). É difícil prever a partição em sistemas naturais complexos como o SEPAPM, onde umas séries de parâmetros químicos e físicos mudam simultaneamente. Neste trabalho foram consideradas a salinidade, pH, e OD. Monteiro (2015) observou que o MPS não apresentou uma tendência com estes parâmetros no SEPAPM, no entanto, alguns metais dissolvidos são influenciados por esses fatores físico-químicos.

Na maioria dos casos, as concentrações de metais dissolvidos são maiores nas regiões estuarinas de baixa salinidade (BENOIT et al., 1994). O Piraquê-açu possui a menor salinidade em consequência ao maior aporte fluvial e barreira geomorfológica que dificulta as ondas de maré (MONTEIRO, 2015), refletindo as maiores concentrações dos elementos analisados. Correlações significativas entre salinidade e os elementos Al, Cr e Ni dissolvido foram observados no mês de maior pluviosidade no Piraquê-açu, indicando que suas concentrações são influenciadas pelo aporte fluvial. No Piraquê-mirim no mês de dezembro, a menor salinidade contribuiu com o aumento nas concentrações de Mn dissolvido neste rio e na região de confluência. No Piraquê-mirim verificou se ainda correlações significativas entre Pb dissolvido e salinidade no período de estiagem, indicando que a concentração deste elemento é afetado por uma maior intrusão salina que ocorreu em junho.

A alcalinidade típica das regiões estuarinas controla a concentração de alguns elementos como Al e Mn, que tendem a precipitar se com o aumento do pH (LIM et al., 2012). Entretanto, elementos como As e Cr são móveis em condições alcalinas e tendem a ser liberados de coloides dos sedimentos com o aumento do pH da água (PEREIRA et at. 2010). As concentrações de As dissolvido na Foz do SEPAPM decrescem com o aumento do pH. No entanto, correlações significativas de pH e os elementos Mn e As dissolvido são observadas no Piraquê-mirim, corroborando com estudos feitos em estuários da Malásia e no norte do Brasil (LIM et al., 2012, PEREIRA et at. 2010).

No Piraquê-açu, correlações significativas entre pH e os elementos Al, Mn e Cr ocorrem no mês de dezembro, indicando que a maior descarga fluvial influenciou na alcalinidade e consequentemente na concentração desses metais. O pH se correlacionou negativamente com o Ni dissolvido na confluência durante a maior pluviosidade. De acordo com Lim (2012), conforme o pH aumenta reduz a mobilidade do Ni, que se liga aos sedimentos, é adsorvida pelos óxidos de Fe e Mn ou são complexados a matéria orgânica.

Os níveis de oxigênio dissolvido foram maiores durante o período de estiagem no SEPAPM em todas as estações de amostragem. Segundo Salomns (1987), a saturação das águas em oxigênio dissolvido pode influenciar os níveis dos elementos, em condições oxidadas, resultado associações de Cd, Zn e Ni aos óxidos de Mn/Fe. Os níveis de oxigênio dissolvido na água podem

variar por diversos aspectos como: o nível de turbulência da água, atividades humanas (PEREIRA et al, 2010, ASCENCIO, 2008) a abundância de fitoplâncton (KOFFI et al.,2014), eventos de inundação (MIDDELBURG et al. , 2008) e oxidação química abiótica de íons metálicos, por exemplo. O oxigênio dissolvido apresentou correlações positivas entre Cd, Zn e Pb no Piraquê-açu e com o Cr na confluência durante o período chuvoso. No Piraquê-mirim o OD correlacionou se negativamente com o Mn durante a seca.

De acordo com as colocações descritas neste tópico, a hipótese de que a concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) são influenciados por variações pluviométricas é verdadeira em termo. Apenas os elementos Fe, Ni, Cr, As tem variações em suas concentrações em função da pluviosidade no SEPAPM.

6.3 - A concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) variam de acordo com as diferentes fases da maré.

Diversos processos biogeoquímicos ocorrem nos corpos hídricos como, por exemplo, a adsorção, floculação, precipitação química, deposição e oxirredução. Estes processos controlam a distribuição e concentração dos elementos maiores e traço no ambiente estuarino, que conseqüentemente são diretamente influenciados pela descarga fluvial que reflete a bacia de drenagem (precipitação pluviométrica, lixiviação, uso do solo, escoamento superficial, etc.) e a penetração de águas marinhas (RINKLEBE, 2017; TAPPIN, 2002). Mudanças na descarga fluvial modificam a intensidade da intrusão salina e conseqüentemente, os teores de sais nas massas d'água, afetando os processos de mistura, circulação e estratificação de um estuário (KJERFVE, 1988; VALLE-LEVINSON, 2010).

De acordo com Monteiro (2015), a distribuição dos materiais particulados no SEPAPM está relacionada à influência da maré e da descarga fluvial. A dinâmica estuarina ocorre devido à troca volumétrica de águas oceânicas com as do estuário, por meio de um fluxo fluvial superficial que corre rumo ao oceano e um fluxo salino contrário de fundo (SILVA, 2014). Os elementos Zn,

Cr e Ni dissolvidos apresentaram variações significativas na superfície entre as marés na foz e no Piraquê-açu, com os maiores teores na vazante, indicado a relação destes elementos com o fluxo fluvial. O Pb dissolvido apresenta variações significativas entre as fases de maré no Piraquê-açu, onde os maiores teores se encontram no fundo na maré enchente. A ressuspensão dos sedimentos pode ser a causa no aumento dos níveis de Pb dissolvido no fundo, quando a corrente salina se arrasta junto ao fundo, colocando-os novamente na coluna d'água (FERNANDES, 2001).

Barroso (2004), Neves (2010) e Melado (2011) classificam o Piraquê-açu como um estuário do tipo cunha salina, o que explicaria a variação do Zn, Cr e Ni dissolvidos na superfície durante a maré vazante. O Piraquê-mirim por outro lado, sofre uma maior influência da ação das correntes de maré, adquirindo a característica de estuário verticalmente homogêneo (BARROSO, 2004; NEVES, 2010; MELADO, 2011), o que explica a ausência de diferenças significativas nas concentrações de metais dissolvidos em função das fases de maré.

A geomorfologia dos estuários determina diversos fatores como, por exemplo, a propagação da onda de maré, processos de mistura e a estratificação do estuário (KJERFVE, 1988). A morfologia do SEPAPM (SILVA et al., 2013; SILVA, 2014), impede a propagação plena da onda de maré no Piraquê-açu, proporcionando um efeito de represamento das massas d'água (Monteiro, 2015). De acordo com Monteiro (2015), no período de menor pluviosidade, durante a maré enchente, a geomorfologia do SEPAPM e as massas d'água da confluência contribuíram na retenção das águas do Piraquê-açu, onde parte migra para o Piraquê-mirim em razão de seu reduzido fluxo fluvial. O deslocamento das massas d'água de um rio para o outro neste período, aumenta o tempo de residência das águas na região estuarina (MONTEIRO, 2015) e, portanto, a mobilidade de substâncias químicas, elucidando as maiores concentrações de metais dissolvidos (Fe, Mn, Cr, Cd, As e Ni) no Piraquê-mirim.

O efeito represamento por outro lado, também pode explicar os maiores níveis Zn, Cr e Ni na foz e Piraquê-açu durante a maré vazante. A barragem hidráulica que ocorre no pode concentrar metais dissolvidos nas massas d'água do Piraquê-açu na maré enchente e libera lós na maré vazante com seus teores mais elevados do que os provenientes da descarga fluvial original.

O Cd apresenta a maior mobilidade em ambiente estuarino devido à troca iônica (metal – sais presentes na água), possuindo um elevado tempo de residência e pode, portanto, integrar-se às cadeias alimentares (ANDRADE, 2005). O Cd apresentou diferenças significativas entre as fases de maré no Piraquê-açu e na confluência, onde os maiores valores observados ocorrem na maré enchente

De acordo com as colocações descritas neste tópico, a hipótese de que a concentração de elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cd, Pb, As e Ni) são influenciados por variações entre as fases de maré é verdadeira em termo. Apenas os elementos Zn, Cd, Cr, Ni e Pb tem variações em suas concentrações em função das diferentes fases de maré no SEPAPM.

6.4 - A Qualidade dos metais dissolvidos nas águas do SEPAPM e Solos adjacentes estão dentro do limite máximo estabelecidos pela CONAMA.

A Resolução CONAMA 357 de 2005 não estabelece valores máximos para As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn na fração dissolvida em águas superficiais. O valor máximo permitido pelo CONAMA 357 para o alumínio e o ferro dissolvido são respectivamente de 0,1 mg/L e 0,3 mg/L.

Souza *et al.* (2003) relata que em os períodos de maior vazão as concentrações de ferro dissolvido se mostram mais elevadas no rio Paraíba do Sul, devido à alta disponibilidade de Fe em latossolos do Grupo Barreiras, e baixas concentrações de outros metais, característicos em rochas cristalinas. Os valores encontrados para o ferro dissolvido estão abaixo dos estabelecidos pelo CONAMA nº 357 em todas as estações de coleta no SEPAPM. Os valores Fe encontrados variam de 1,68 a 166,06 µg/L. As maiores concentrações média são encontradas na estação de coleta localizada no rio Piraquê – Mirim (128,85 µg/L), principalmente em amostras de superfície, seguido pelo rio Piraquê – Açú e confluência durante o mês de dezembro com 117,7 µg/L e 116,32 µg/L respectivamente. Os menores valores são encontrados durante o mês de junho na Foz (46,84 µg/L) e na confluência entre os rios (51,63 µg/L).

O alumínio, ferro e zinco dissolvido no rio Paraíba do sul estão correlacionados, podendo ser provenientes da mesma área fonte. O aumento

na concentração de alumínio está associado com a turbidez na Bacia Hidrográfica do Médio Paraíba do Sul, decorrente da erosão de minerais alumino-silicatados (GOMES, 2010). Monteiro (2015) relata que a caulinita é o mineral que predomina no material particulado em suspensão no SEPAPM, podendo ser uma importante fonte natural de Al ao sistema estuarino.

Os valores encontrados de alumínio dissolvido no SEPAPM variam entre os dois meses analisados de 1,04 µg/L a 666,4 µg/L. Valores de Al dissolvido foram encontrados acima do máximo estabelecido pelo CONAMA 357 (100 µg/l) em todas as estações de coleta, principalmente no rio Piraquê - Mirim e na região de confluência entre os rios durante o mês de dezembro.

Dentre os solos superficiais analisados na área de estudo, observa-se que os teores pseudo – totais e parciais de As, Cd, Cr, Ni e Zn estão dentro dos limites máximos estabelecidos pela resolução CONAMA nº 460/2013 para solos contaminados. A mesma resolução não limita teores máximos para Al e Fe. O cádmio se apresenta praticamente ausente em rochas ígneas e metamórficas presentes na região, assim como em solos originizados destas litologias, indicando que a proveniência deste elemento é o Grupo Barreiras. O chumbo está abaixo do limite de detecção analítica em rochas cristalinas da região, porém ocorre em solos situados sobre esses litotipos, variando de 1,7 a 14 mg.kg⁻¹. A ocorrência de Pb e outros metais – traço no solo podem estar relacionados a processos de enriquecimento em superfície, controlada pela adsorção, transporte e precipitação nos sedimentos (OLIVEIRA, 2011). O chumbo apresenta no ponto 1004, na porção superior do Grupo Barreiras, teor de 85 mg/Kg, estando acima do valor recomendado pelo CONAMA 460/2013 para fins de prevenção, que é de 72mg/kg.

De acordo com as colocações descritas neste tópico, é verdadeira a hipótese de que a qualidade dos metais dissolvidos nas águas do SEPAPM e solos adjacentes estão dentro do limite máximo estabelecido pela CONAMA.

7. CONCLUSÃO

As rochas que compõem o cristalino da região e os solos provenientes destas são similares quimicamente entre si e distintos dos materiais do Grupo Barreiras.

Os resultados encontrados no presente estudo sugerem que a litologia e pedologica da bacia de drenagem influenciam na composição das massas d'água do sistema estuarino de acordo com os sinais químicos dos elementos Al, Fe, Mn e Zn. As massas d'água do SEPAPM são similares aos solos superficiais originados de gnaisses, independentemente da sazonalidade. Ocasionalmente, a massa d'água da região da foz no período chuvoso, também é similar ao material inconsolidado subsuperficial do Grupo Barreiras.

O Piraquê-mirim possui as maiores concentrações de Al, Fe, Zn e Ni e os mesmos elementos são enriquecidos no MPS, assim pode se afirmar que os solos e rochas não influenciam diretamente apenas as concentrações de metais dissolvidos como o particulado também e posteriormente o sedimento.

A variação pluviométrica influenciou nas concentrações dos elementos Fe, Ni, As, e Cr dissolvidos no SEPAPM. As concentrações de Fe e Ni dissolvido foram mais elevadas no período chuvoso, sobretudo na maré vazante, enquanto o As e Cr no período seco.

O maior aporte hídrico proveniente da bacia de drenagem do Piraquê-açu, a geomorfologia do SEPAPM, a maior mobilidade em rochas cristalinas (Cr no Grupo Barreiras) e a maior suscetibilidade à lixiviação em latossolos originados do cristalino rochoso, são fatores preponderantes nas variações de Zn, Cr, Cd, Pb e Ni entre a maré vazante.

O presente estudo demonstrou que a distribuição dos elementos Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, As, Pb e Ni no sistema estuarino Piraquê-açu – Piraquê-mirim, assim como os solos adjacentes estão dentro dos limites máximos estipulados pelo CONAMA e podem ser utilizados como parâmetro para o controle ambiental. Os teores futuros distintos aos encontrados neste trabalho pode indicar contaminação de origem antrópica.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ABREU, C.A; LOPES, A.L. & SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, RF.; ALVAREZ v., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, RL.F.; CANTARUTTI, RB. & NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.645-736.
- ALBINO, J.; GIRARDI, G.; NASCIMENTO, K. A. **Erosão e progradação do litoral do Espírito Santo**. In: MUEHE, D. (Org.). **Erosão e Progradação do Litoral do Brasil**. Brasília: Ministério de Meio Ambiente, 1: 226-264. 2006
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. **Metais pesados: Da cosmogênese aos solos brasileiros**. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4. p.1- 42.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils – Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. New York: Springer. 2010 p. 11-493
- ALMEIDA, F.F.M; BRITO-NEVES, B.B; FUCK, R. A. 1981. **Brazilian Structural Provinces: an introduction**. Earth-Science, 17 1-29. *Reviews*.
- AMORIM, A. P. **Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/ São Vicente e Cananeia, estado de São Paulo, Brasil**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.
- ANA. **Agência Nacional de Águas Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**. Disponível em www.ana.gov.br Acesso em : janeiro de 2014.
- ANDRADE R. S. G.; ALVES J. P. H. **Determinação de Pb e Cu nos sedimento do estuário do Rio Japaratuba – Se**. Departamento de Química – UFS, 2007.
- AOCl. **Metal contaminante**. Disponível em: http://www.ozcoasts.org.au/indicators/metal_contaminants.jsp. Acesso em: 26 mar. 2015.
- AOCl. **pH of coastal waterways**. Disponível em: http://www.ozcoasts.org.au/indicators/ph_coastal_waterways.jsp. Acesso em: 9 jun. 2015.
- Aracruz. Prefeitura Municipal. Secretaria de Turismo. Disponível em: <http://www.aracruz.es.gov.br/turismo/atracoes-turisticas/14/>. Acesso em: 20 de agosto. 2017.

- ASCENCIO M. T. L.; ***Evaluación de la Afectación de la Calidad Del Agua Em Cuerpos de Agua Superficiales y Subterráneos por Efecto de la Variabilidad y el Cambio Climático y Su Impacto em La Biodiversidad Agricultura, Salud, Turismo E Indústria***, 2008. [acesso em Jun 2017]. Disponível em: http://www.inecc.gob.mx/descargas/cclimatico/ev_calidad_agua
- BAIRD, C. ***Environmental Chemistry***. 2ª. ed., W. H. Freeman and Company, New York, (1999) 557.
- BARBOSA, F. G.; WALLNER-KERSANACH, M. & BAUMGARTEN, M. G. Z. **Metais Traço nas Águas Portuárias do Estuário da Lagoa dos Patos, RS**. Braz. J. Aquat. Sci. Technol., 2012, 16(2):27-36.
- BARROSO, G. F. 2004. ***Development of an evaluation framework for sustainable bivalve aquaculture: a strategic plan approach in Espírito Santo, Brazil***. Tese (Doutorado em Geografia). University of Victoria, Canadá.
- BAS M. J. L. & STRECKEISEN, A. L. ***The IUGS systematics of igneous rocks***. Journal of the Geological Society, London, Vol. 148, 1991, pp. 825-833, 8 figs, 2 tables. Printed in Northern Ireland
- BENOIT G. L; OKTAY-MARSHALL, S.D; CANTU, A; HOOD, E.M; COLEMAN, C.H; CORAPCIOGLU, M.O; SANTSCI, P.H. ***Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filterretained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries***. *Marine Chemistry*, 45 (1994) 307-336.
- BENZAOUA, M. ***The use of pastefill as solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage***. Minerals Engineering, 2004. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/mineng>.
- BIGARELLA, J. J. ***The Barreiras Group in Northeastern Brazil***. An. Acad. Bras. Ci. v. 47, (suplemento), p. 366-392, 1975.
- BIGARELLA, J. J.; ANDRADE, G. O. **Considerações sobre a estratigrafia dos sedimentos cenozoicos em Pernambuco (Grupo Barreiras)**. Arquivos UR. ICT, n. 2, p. 1-14, 1964.
- BIONDI, C. M; NASCIMENTO, C. W. A; NETA, A. B. F & RIBEIRO M. R. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em Solos de Referência de Pernambuco**. R. Bras. Ci. Solo, 35:1057-1066, 2011
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – **CONAMA- Resolução N°460/2013**, de 30 de dezembro de 2013. Altera a Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias

químicas e dá outras providências. - Publicação DOU, de 30/12/2013, pág. 153.

BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Atlas climatológico do Brasil**. Rio de Janeiro, 1969. 100p.

BRASIL, **Resolução CONAMA n°357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **Levantamento exploratório dos solos da região sob influência da Cia. Vale do Rio Doce**. Rio de Janeiro, 1970. 148p.

BUSTO, A. A. **Dinâmica Ambiental Holocênica (vegetação, clima e nível relativo do mar) Baseada em Estudos Interdisciplinares de Alta Resolução, no Litoral Norte do Espírito Santo**. Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo - Piracicaba, 2010. 190f.: il.

CAMERON, W. M. & PRITCHARD, D. W. (1963). **Estuaries. In: The sea - Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas M. N. Hill (Ed.) v.2 - The Composition of Sea Water**. Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J. & CURI, N. **Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols**. Comm. Soil Sci. Plant. Anal., 34:547-557, 2003.

CARVALHO, I.G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Salvador, Bureau Gráfica, 1995. 239p.

CASARINI, D. C. P. **Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. In: Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, 2., 2000, São Paulo. Anais. São Paulo: CETESB, 2000. 165p.

CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Berlin, Springer Verlag, 620p. 1989

CHEN, J; WEI, F; ZHENG, C; WU, Y. & ADRIAN, D.C. **Background concentrations of elements in soils of China**. Water Air Soil Poll., 57-58:699-712, 1991.

- CIDU, R. & BIDDAU, R. ***Transport of Trace Elements under Different Seasonal Conditions: Effects on the Quality of River Water in a Mediterranean Area***. Applied Geochemistry, Vol. 22, No. 12, 2007, pp. 2777-2794.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, Cetesb, 2014. 247p. (Relatório Técnico).
- CORREA, M. M; KER, J. C; BARRÓN, V; FONTES, M. P. F; TORRENT, J. & CUR, N. **Caracterização de Óxidos de Ferro de Solos do Ambiente Tabuleiro Costeiros**. R. Bras. Ci. Solo, 32:1017-1031, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32n3/a11v32n3.pdf>. Acesso em dez de 2016.
- COSTA, E. S. **Geoquímica deposicional de metais e hidrocarbonetos no estuário do Canal da Passagem (Vitória-ES) e no sistema estuarino dos rios Piraquê-açú e Piraquê-mirim (Aracruz-ES)**. Tese (Doutorado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2014.
- CRAVEIRO, A. C. S. **Análise geoquímica da água e das relações entre carbono orgânico dissolvido (COD) e elementos metálicos, em lagoas, brejos e córregos no noroeste, leste e sudeste do Quadrilátero Ferrífero/MG**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Núcleo de Pesquisas e Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Ouro Preto. 2011.
- DAMATTO, S. R. **Radionuclídeos Naturais das series do ^{238}U e ^{232}Th , elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimentos da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas**. 2010. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 253p.
- DAVIES, B.E. & WIXSON, B.G. **Use of factor analysis to differentiate pollutants from other trace metals in surface soils of the mineralized area of Madison County, Missouri, USA**. Water Air Soil Poll., 33:339-348, 1987. OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. & CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. R. Ceres, 45:359-371, 1998.
- ELLIOTT, M. & Mc LUSKY, D. S. **The need for definitions in understands estuaries**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 55, n 6, p. 815-827, 2000.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Anais da IV Reunião de Classificação, Correlação e Aplicação de Levantamento de Solos**. Rio de Janeiro, 1995. 157p
- ESCOBAR, H. ***Mud tsunami wreaks ecological havoc in Brazil***. Science, 350, pp. 1138-1139, 2015
- FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos**. R. Bras. Eng. Agric. Amb., 10:699-705, 2006.
- FARIA, M. M.; SANCHEZ, B. ***Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NEsector) and its major rivers - Rio de Janeiro State - Brazil***. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 73: 121-133. 2001.
- FEITOSA F. A. C; FILHO, J. M. **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações 2ª Edição**. Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000. 391 p.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. **Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados**. Sci. Agric., 58:627-646, 2001.
- FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T. & JORDÃO, C.P. **Mobilidade de metais no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., Goiânia, 1993. Anais. Goiânia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. v.3. p.297.
- FORTUNATO, F. F. **Sistemas pedológicos nos Tabuleiros Costeiros do litoral norte do estado da Bahia: uma evolução controlada por duricrostas preexistentes, neotectônica e mudanças paleoclimáticas do Quaternário**. 266. f. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- GIAROLA N.F.B. - **Mineralogia e cristalografia da fração argila de horizontes coesos de solos nos tabuleiros costeiros**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.33, n.1, p.33-40, 2009.
- GOMES, O. V. O; CRUZ, J. B. **Valores Anômalos de Metais Dissolvidos nos Rios da Bacia do Médio Paraíba do Sul, Três Rios – RJ**. I Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Bauru, São Paulo, 2010.

- GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos**. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, v. 4, p.345-390, 2005.
- HARTMANN, C. & SCHETTINI, C. A. F. **Aspectos Hidrológicos na Desembocadura da Laguna dos Patos, Rs**. Revista Brasileira de Geociência. 21(4):371-377, dezembro de 1991.
- HUGEN, C. **Valores de Referência para Teores de Cr, Cu, Ni, Pb E Zn em Solos do Estado de Santa Catarina**. Santa Catarina, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. 2011. (Dissertação de Mestrado).
- INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA E ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL – INCAPER. **Programa de Assistência Técnica E Extensão Rural, PROATER – Aracruz**. Secretaria da Agricultura, Abastecimento, Aquicultura e Pesca. 2013.
- INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - IEMA. **Plano de Manejo da Reserva Ecológica dos Manguezais Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz – ES**. Em seção IV - Diagnóstico ambiental da reserva ecológica dos Manguezais Piraquê-açu e Piraquê-mirim. Relatório final. Jruano Consultoria e Serviços Ltda., 1, 144 p. 2010.
- JANAINA BARBOSA DA SILVA, J. B; GALVÍNCIO, J. D; CORRÊA, A. C. B; SILVA, D. G; MACHADO, C. C. C. **Classificação Geomorfológica dos Estuários do Estado de Pernambuco (Brasil) com Base em Imagens do LANDSAT 5/TM**. Revista Brasileira de Geografia Física 01 (2011) 118-133
- JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MEDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de Metais Pesados Em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES**. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 3, 378-386, 2004.
- JING-SHENG, C.; BAO-SHAN, D.; MAO, P.; XUE-JUN, W.; SHUI-QUAN, Z. & QUN, HE. ***Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China***. *Pedosphere*, 3:45-55, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 3 ed. ***Trace elements in soils and plants***. Boca Raton: CRC Press, 2010. 534p.
- KÄMPF, N. **O ferro no solo**. In: **Reunião Sobre Ferro em Solos Inundados, 1. Goiânia, 1988**. Anais. Goiânia, EMBRAPA/CNPAF, 1988.

- KÄMPF, N.; CURI, N. **Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos.** In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. *Tópicos em Ciência do Solo*, Mimoso, MG, v. 1, p. 107-138, 2000.
- KESSARKAR, P.M.; RAO, V.P.; SHYNU, R. ***The nature and distribution of particulate matter in the Mandovi estuary, central west coast of India.*** *Estuarine and Coasts*, 33: 30-44. 2010.
- KHAN, R.; ISRAILI S.H.; AHMAD, H. & MOHAN, A. ***Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water Bodies and its Suitability for Irrigation around the Neyevli Lignite Mines and Associated Industrial Complex, Tamil Nadu, India.*** *Mine Water and the Environment*. 2005. v. 24. p.155–161.
- KJERFVE, B. ***Manual for investigation of hydrological process in mangroves ecosystems.*** Columbia: UNESCO/UNDP - Regional Project Mangrove Ecosystems in Asia and Pacific, 1990.
- KJERFVE, B.. ***Hydrodynamics of estuaries.*** vol. 1, p. 163, v. 2, CRC Press. Boca Raton, 1988.
- KOFFI, K. M; COULIBALY, S; ATSE, B. C; KOUAMELAN, E. P. ***Survey of Heavy Metals Concentrations in Water and Sediments of the Estuary Bietri Bay, Ebrie Lagoon, Cote D'ivoire.*** *International Journal of Research In Earth & Environmental Sciences*, 2014. Vol. 1, No.3
- LACERDA, M. P. C. ANDRADE, H. & JQUÉMÉNEUR, J. G. ***Pedogeoquímica em Perfis de Alteração na Região de Lavras (Mg). I – Elementos Maiores - Óxidos Constituintes.*** *R. Bras. Ci. Solo*, 26:75-85, 2002.
- LEITE, T. A. ***Variação espacial e temporal da salinidade no sistema estuarino do rio Piraquê-açu (Aracruz, ES).*** 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- LIM, W. Y; ARIS, A. Z. ***Spatial Variability of Metals in Surface Water and Sediment in the Langat River and Geochemical Factors That Influence Their Water-Sediment Interactions.*** *The Scientific World Journal Volume*, 2012.
- LIMA, C. C. U. de. ***Caracterização sedimentológica e aspectos do Grupo Barreiras no litoral sul do estado da Bahia.*** 141 f. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- MACHADO, C. G. ***Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no***

- eixo leste – oeste do complexo estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil.** 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- MALLMANN, F. J. K.; SCHENATO, R. B. **Impactos ambientais relacionados com a atividade antrópica: o papel do solo.** 1º semestre 2008, 4 f. Disciplina de Fertilidade do Solo, Curso de Agronomia, Departamento de Solos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.
- MELADO, A. S. S. G. 2010. **Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão na desembocadura do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz – ES.** Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil.
- MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B. & FONTES, M. P. F. **Distribuição De Potássio, Magnésio E Outros Metais Em Minerais De Sedimentos Do Grupo Barreiras No Município De Aracruz, Estado Do Espírito Santo.** R. Bras. Ci. Solo, 26:43-51, 2002.
- MELO, V.F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes.** (Tese de Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998. 205p.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; SINGH, B. **Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 26, 29-41, 2002.
- MIDDELBURG, J. J.; LEVIN, L. A. **Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry.** Biogeosciences, v. 6, p. 3655-3706, 2009.
- MILAZZO, A. D. D. **Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do rio São Paulo, Baía de todos os santos, Bahia, Brasil.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2011.
- MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. **Geoquímica de solo - Horizonte B. In: Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná.** Curitiba, PR, Mineropar, 2005. v.2p. 407p.
- MIRLEAN, N.; BAISCH, P. R. M.; TRAVASSOS, M. P.; NASSAR, C. **Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by**

arsenic on the Brazilian subtropical coast. Geo-Marine Letters, v. 31, n. 1, p. 65-73, 2011.

MONTEIRO, S. M.; **Hidrogeoquímica dos elementos maiores e traço no Sistema Estuarino Piraquê-açu e Piraquê-Mirim, Aracruz - ES.** Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Oceanografia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, Aracruz, 2015.

MORAIS, R. M. O. **Sistemas fluviais terciários na área emersa da Bacia do Espírito Santo (formações Rio Doce e Barreiras).** 2007. 144 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MORAN, S. B; AND MOORE R. M. **The distribution of colloidal aluminum and organic carbon in coastal and open ocean waters off Nova Scotia.** Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2519 – 2527, 1989.

MOURA, C.V.A. **Aplicação de tratamento estatístico multivariante em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de Carajás.** R. Bras. Geoci., 15:241-248, 1985.

MUEHE, D. **Geomorfologia Costeira.** In: CUNHA, D.S. e GUERRA, T. J. A. (Org) Geomorfologia: Técnicas e Aplicações. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1996.

NAIDU, R.; SUMMER, M.E.; HARTER, R.D. **Sorption of heavy metals in strongly weathered soils.** Environmental Geochemistry and Health, 20:5-9, 1998

NEVES, R. C. **Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão nos dois braços do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz - ES.** Monografia de Conclusão d Curso em Oceanografia. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

NOVAIS, L. C. C. **Lineamentos Transversais nas Porções Centro e Norte da Bacia do Espírito Santo e na Faixa Proterozóica Adjacente: Influência na Sedimentação e na Compartimentação Estrutural.** Rio de Janeiro, Departamento de Geologia Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2005. (Dissertação de Mestrado).

OLIVEIRA, I.P; OLIVEIRA, L,C. **Metais pesados.** Revista Eletrônica Faculdade de Iporá 1: 59-86, 2011.

OLIVEIRA, R. C. B; MARINS, R. V. **Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão.** Revista Virtual de Química, v. 3, p. 88-102, 2011.



- OLIVEIRA, T.S. & COSTA, L.M. **Metais pesados em solos de uma topolitossequencia do Triângulo Mineiro**. R. Bras. Ci. Solo, 28:785-796, 2004.
- OLIVEIRA, T.S; COSTA, L.M; CRUZ, C.D. **Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem**. Revista Ceres, N. 45, 260: 359-371, 1998.
- ORTIZ, L.S. **Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil**. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
- PAUCOT, H.; WOLLAST, R., ***Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary***. Marine Chemistry 58, 229-224, 1997.
- PAYE, H. S; MELLO, J. W. V; ABRAHÃO, W. A. P; FILHO, E. I. F; DIAS, L. C. P; CASTRO, M. L. O; MELO, S. B., & FRANÇA, M. M. **Valores de Referência de Qualidade para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo**. R. Bras. Ci. Solo, 34:2041-2051, 2010.
- PEREIRA, M. G. & ANJOS, L. H. C. **Formas Extraíveis De Ferro Em Solos Do Estado Do Rio De Janeiro**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, 23:371-382, 1999.
- PEREIRA, S. F. P.; PIRES, O.O.; SARAIVA, A. F.; OLIVEIRA, G. R.; SOUSA A. M. S.; MIRANDA, R. G.; SILVA, C. S.; SALES, R. S. **Distribuição de elementos tóxicos no estuário do rio amazonas. Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM) - Ecl. Quím., São Paulo, 36 ,2011.**
- PEREIRA. S; SOUZA, M. P; MIRANDA, R. G. ***Toxic elements distribution in the Amazon River estuary***. Eclética Química · December 2010
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. & FIGUEIREDO, L.F.P. **Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante**. R. Bras. Ci. Solo, 31:819- 826, 2007.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N.; SILVA, M.L.N. 2001. **Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros**. Pesq. Agropec. Bras., 36(8)1077–1084.

- PINTO, L. F. S. & KÄMPF, N. **Balanço Geoquímico de Solos Derivados de Rochas Básico-Ultrabásicas no Ambiente Subtropical do Rio Grande do Sul**. R. bras. Ci. Solo, Viçosa, 21:651-658, 1997.
- PRITCHARD, D. W. “**Salinity Distribution and circulation in the Chesapeake Bay Estuarine System**”. J. Mar. Res., 11 (1): 106-123, 1952.
- RANZANI, G. **Solos do município de Aracruz**. Piracicaba: ESALO, 1971. 65p.
- RESENDE, M.; ALLAN, J. & COEY, J.M.D. **The magnetic soils of Brazil**. Earth Planet. Sci. Lett., 78:322-326, 1986.
- RINKLEBE, J; KUMPIENE, J; LAING, G, D; OK, Y, S. **Biogeochemistry of trace elements in the environment – Editorial to the special issue**. Elsevier, Volume 186, Part 2, 15 January 2017, Pages 127-130
- RODRIGUES, D. R. P. **Mapeamento geológico no distrito de Santa Cruz, Aracruz (ES) focando as relações de contato entre o grupo barreiras e complexo Paraíba do Sul**. 2011. 81 f. Monografia (Graduação em Geologia) - Departamento de Engenharia Rural, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2011.
- SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention**. Journal of Geochemical exploration, v. 52, n. 1-2, p. 5-23, 1995.
- SALOMONS, W.; ROOIJ, N.M.; KERDIJIK, H.; BRIL, J. **Sediments as a source for contaminants**. Hydrobiologia, 149: 13–30. 1987
- SANTOS, A. F. L; QUEIROZ, A. F. S; MASCARENHAS, L. S. **Concentrações de Metais Pesados Em Sedimentos De Manguezais do Estuário do rio Joanes – Ba. Sitientibus**. Feira de Santana, n. 17, pag. 197 – 204, 1997.
- SCHNITZER, M; KODAMA. **The Dissolution of Micas by Fulvic acid**. Geoderma, Amsterdam, v. 15, p. 381- 391, 1976.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - CPRM. **FOLHA SE-24-Y-D-IV ARACRUZ**. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral 2014. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br>. Acesso em Dez. 2014.
- SHRIVASTAVA, P.; SAXENA, A & SWARUP. A. **Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India**. Lakes & Reservoirs: Research and Management . 2003. v. 8. p. 1–4.


- SILVA F. N. P. **Dinâmica de um canal estuarino fracamente estratificado.** Vitória – ES. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Naturais, 2014. (Dissertação de Mestrado).
- SILVA, A. E.; QUARESMA, V. S.; BASTOS, A. C. 2013. ***Sedimentological Sectorization of an Estuarine System In a Regressive Coast, Southeast Brazil.*** Journal of Sedimentary Research.
- SILVA, A.E. **Caracterização morfosedimentar e setorização do Sistema Estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim e da plataforma continental interna adjacente, Aracruz – ES.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2012.
- SILVA, J. M. R.; LIMA, M. I. C.; VERONESE, V. F.; RIBEIRO, R. N. J.; ROCHA, R. M.; SIGA, O. J. **Geologia.** In: **Levantamento de Recursos Naturais, Folha SE 24.** v. 34, ed.: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 1987.
- SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido.** Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2002. 166 p
- SOUZA, M. C. M. R; MONTEIRO, R. N. F; SANTOS. F. R. M; CAMELO, F. M. B; SALES, M. L. M; NUNES, P. J. F; **Avaliação dos Teores de Alumínio Encontrados em Análises e Solo do Município De Ibiapina – CE.** Fortaleza – CE, I Simpósio Brasileiro Sobre o Uso Múltiplo da Água, 2008.
- SOUZA, M. J. B. **Avaliação de metais-traço no sedimento do sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz - ES).** Vitória – ES. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas, 2009. (Dissertação de Mestrado).
- SOUZA, W.F.L.; KNOPPERS, B.; BALZER, W; LEIPE, T. **Geoquímica e Fluxos de Nutrientes, Ferro e Manganês para a Costa Leste do Brasil.** Departamento de Geoquímica, UFF. Morro do Valonguinho s/n 24020-007 Niterói – RJ, 2003.
- SZEFER, P.; GLASBY, G. P.; PEMOKOWIAK, J.; KLASZAN, R. **Extraction studies of heavy metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea of Poland.** Chemical Geology, v. 120, p. 111-126. 1995.
- TAPPIN, A.D. **An examination of the fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: current estimates and uncertainties.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 55: 885–901. 2002.

- TILLER, K.G. ***Micronutrients. In: Soils, an australian viewpoint.*** London, Academic Press, 1980. p.365-388.
- TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B. de; MELFI, A.J. Cap 7 p.128-157 Da rocha ao Solo – **Intemperismo e pedogênese.** In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T.R.; TOLEDO, M.C.M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra.** 2ª ed. São Paulo: IBEP Editora Nacional-Conrad, 2009. 620p.
- VALADÃO, R. C. **Evolução de longo-termo do relevo do Brasil Oriental (desnudação, superfícies de aplanamento e soerguimentos crustais).** 1998. 243 f. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- VALADARES, J.M.A.S. & CAMARGO, O.A. **Manganês em solos do Estado de São Paulo.** R. Bras. Ci Solo, 7:123-130, 1983.
- VALLE-LEVINSON, A. **Definition and classification of estuaries. In: Contemporary Issues in Estuarine Physics.** Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–11, 2010.
- WHITEHOUSE, U.G.; JEFFREY, L.M.; DEBBRECHT, J.D. **Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters.** Clays Clay Mineralogy, 7:1-79. 1960
- ZABOWSKI, D. & ZASOSKI, R.J. **Cadmium, copper and zinc. Adsorption by a forest soil in the presence of sludge leachate.** Water, Air, Soil Poll., 36:103-130, 1987.

ANEXO 1: Ficha para descrição de rochas

 Universidade Federal do Espírito Santo		Projeto: Mestrado em Oceanografia Ambiental			
Data:		Ponto:		Datum Horizontal: WGS 84 Zona: 24 K	
Disente:	Dehan Regis Poli Rodrigues	Setor:	SEPAPM	UTM	E:
Orientador	Renato Rodrigues Neto				N:
Co-orient.	Fabian Sá				
Descrição do solo e/ou Unidade Geológica Intemperizada					
Coloração:		Úmido	Seco	Granulometria:	
				Arenosa	Ar/Sil
				Siltosa	Sil/Ar
				Argilosa	Arg/Ar
				Orgânico	
				Residual	
				Elúvio	
				Colúvio	
				Alúvio	
Descrição litológica					
a) Tipo		Afloramento			Lacustre
		Rolado			Lagunar
b) Fácies sedimentares		1- Areno-argilosa			Alinhamento de antigos cordões
		2- Arenosa			Marinho
c) Estrutura		Estratificado			Praial
		Plano - paralela			Litorâneo
		Cuzada tabular			Coluvionar
		Cruzada acanalada			Aluvionar
		Laminado			Depósitos Quaternários
		Brechado			Argilito Arenoso
		Comglomerado			Arenito Argiloso
		Foliado			Níveis argilosos
		Maciço			Arenito grosso à muito grosso
d) Consistência		Compacto			Barreiras Superior
		Semi-compacto			Argilito Arenoso
		Friável			Arenito Argiloso
		Pulverulento			Arenito grosso
e) Tipo de contato		Falhado			Arenito muito grosso à granuloso
		Brusco			Barreiras Inferior
		Gradacional			Granito / Granodiorito
		Não observado			Suíte intrusiva ES
f) Grau de alteração		Alto			Gnaisse kinzigítico
		Médio			Metasedimentares
		Fraco			Complexo Nova Venécia
g) Amostragem		Cód. da amostra			
		Nº. da amostra			
Fotos:					
Medidas estruturais			Grau de confiabilidade dos dados coletados		
Tipo	Az	Dip	Os contatos são visíveis?		SIM
					NÃO
			A identificação dos tipos é inequívoca?		SIM
					NÃO
			A continuidade espacial é visível?		SIM
					NÃO
			A topografia representa bem o terreno local?		SIM
					NÃO
Observações:					

ANEXO 2: Ficha de descrição de solos

Universidade Federal do Espírito Santo		Mestrado em Oceanografia Ambiental - PPGOAM - UFES				Levantamento Pedológico			
Data: Dejan Reis Eoli Rodrigues Orientador: Renato Rodrigues Neto Coordenador: Faolan S3		Ponto: SEPAPM		Datum Horizontal: WGS 84 - Zona: 24 K		F: M: Altitude (mt):			
Relevo Local: Relevo Regional plano / colado / montanhoso / escarpado		Erosão: Não adianta semiar / solos / raras / freqüente / raras / freqüente / raras / freqüente / raras / freqüente		Vegetação: Natural Antropo: Agropecuária Uso do solo: Agropecuária		Gênese: Resolva Eolo / Barreira Superior / Colado / Barreira Inferior / Solo / Substituições / Complexão / Não Variada		Unidade Litológica: Resolva Diapirs / Quarzitos / Barreira Superior / Colado / Barreira Inferior / Solo / Substituições / Complexão / Não Variada	
Descrição da área									
Descrição do solo e /ou Unidade Geológica Intemperizada									
1	Coloração: Úmido		Seco		Textura		Estrutura		
	Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Tamanho: traco / moderada / fina / muito fina Tipos: colada / granular / blocos / paralelepípeda
Mosequeamento ou Variado									
2	Coloração: Úmido		Seco		Textura		Estrutura		
	Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Tamanho: traco / moderada / fina / muito fina Tipos: colada / granular / blocos / paralelepípeda
Mosequeamento ou Variado									
3	Coloração: Úmido		Seco		Textura		Estrutura		
	Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Arenosa / Silteosa / Argilosa / Orgânica		Tamanho: traco / moderada / fina / muito fina Tipos: colada / granular / blocos / paralelepípeda
Mosequeamento ou Variado									
Quantidade: colado / médio / grande Consistência: úmido / seco / muito úmido / muito seco Plasticidade: alta / média / baixa / muito alta / muito baixa Pegajosidade: alta / média / baixa / muito alta / muito baixa Contraste: alto / médio / baixo / muito alto / muito baixo Topografia: colada / arenosa / arenosa / arenosa / arenosa OBS:									

ANEXO 3: Pontos amostrados com suas respectivas classes de solos, uso e litologias.

Amostras	Coordenadas		Cota (m)	Classe de Solo	Geologia	Uso
	E	N				
S001	378022	7792937	48	Latossolo	GB	Eucalipto
S005	377006	7793388	32	Latossolo	GB	Mina de argila
S009E	375508	7793393	36	Latossolo	GB	Eucalipto
S009E	375508	7793393	36	Latossolo	GB	Eucalipto
S012E	374913	7793705	42	Latossolo	GB	Eucalipto
S012F	374913	7793705	42	Latossolo	GB	Floresta
S014E	372629	7794440	55	Argissolo	GB	Eucalipto
S014P	372629	7794440	55	Argissolo	GB	Pasto
S1005M	371406	7794723	17	Neossolo	Sg	Pasto
S1005P	371406	7794723	17	Neossolo	SG	Pasto
S3014	376955	7796260	36	Argissolo/Latossolo	Gg	Pasto
S3014F						Floresta
S3016F	375232	7797572	44	Latossolo	GB	Floresta
S3018P	373631	7797574	49	Latossolo	GB	Pasto
S3019E	372648	7798095	50	Latossolo	GB	Eucalipto
S3019F						Floresta
S3020F	371345	7798561	49	Argissolo/Latossolo	GB	Floresta
S3022P1	369519	7798975	15	Neossolo	Gt	Pasto
S3022P2						Pasto
S4023	365794	7793517	7	Neossolo	No	Pasto
S4024	365802	7794493	6	Cambissolo	No	Pasto
S4026	365259	7794586	13	Neossolo	No	Pasto
S5030	364372	7797649	12	Latossolo	Gn	Pasto
S6032	367631	7793019	15	Neossolo	Sg	Pasto
S7034P	365881	7795308	35	Latossolo	Gt	Pasto
S7035P	366209	7794766	3		Gt	Pasto
S7036	365501	7796291	20	Latossolo	Gt	Pasto
S7037	362934	7798710	14	Latossolo	Gn	Pasto
S7038E	367133	7798208	60	Latossolo	GB	Eucalipto
S7038F						Floresta
S7039E	369079	7797220	33	Latossolo	GB	Eucalipto
S7039F						Floresta
S7040E	370795	7796622	55	Latossolo	GB	Eucalipto
S7040F						Floresta
S7041E	372541	7795860	54	Latossolo	GB	Eucalipto
S7043E	375111	7795498	58	Latossolo	GB	Eucalipto
S7043F						Floresta
S7044E	376741	7794064	27	Latossolo	GB	Floresta
S1004BI	372342	7794110	17	Latossolo	BI	Eucalipto
S1004BS					BS	
S3017BI	374215	7797473	36	Latossolo	BI	Pasto
S3017BS					BS	

GB: Grupo Barreiras, BI: Grupo Barreiras Inferior, BS: Grupo Barreiras superior, Gn: Gnaiss, Gt: Granito, Sg: Sieno Granito, No: Norito

Anexo 4. Concentração de metais e condicionantes ambientais por amostra em relação ao período seco e chuvoso, profundidade e maré.

Amostra	Estação	Período	Profundidade	Maré	Sal.	pH	Eh	OD	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
FF7J13	Foz	Junho	F	Vazante	36,2	8,36	114	7,79	24,61	123,01	0,00	6,70	34,98	0,00	14,56	0,00	3,77
FF9J13	Foz	Junho	F	Vazante	34,6	8,15	115	9,51	45,36	44,23	0,00	23,88	2,38	0,03	0,98	0,81	7,02
FF11J13	Foz	Junho	F	Enchente	37,6	8,24	118	7,78	68,32	36,71	0,00	34,34	1,59	0,03	1,10	0,21	4,13
FF15J13	Foz	Junho	F	Enchente	39,1	8,32	128	9,65	73,46	48,51	0,00	20,37	1,25	0,01	0,71	0,22	3,49
FF17J13	Foz	Junho	F	Vazante	39	8,28	142	7,21	165,33	42,03	0,00	72,15	1,65	0,05	1,05	0,32	3,32
CF5J13	Conflu	Junho	F	Vazante	37,5	8,21	109	8,41	68,05	46,82	0,00	15,95	0,99	0,01	0,55	0,28	3,36
CF7J13	Conflu	Junho	F	Vazante	35,1	8,17	126	6,11	211,32	43,71	0,04	59,32	2,15	0,04	1,36	0,37	3,48
CF9J13	Conflu	Junho	F	Vazante	32,9	8,01	115	5,49	51,05	117,48	1,75	21,81	4,16	0,00	1,28	0,00	6,73
CF11J13	Conflu	Junho	F	Enchente	33,2	8,01	114	6,61	51,21	51,36	0,00	17,09	2,09	0,01	1,33	0,22	4,36
CF13J13	Conflu	Junho	F	Enchente	38,1	8,23	121	8,45	44,47	53,68	0,00	27,12	0,94	0,09	0,49	0,84	3,17
CF15J13	Conflu	Junho	F	Enchente	39,2	8,26	130	6,16	50,09	135,77	0,27	82,37	2,82	0,03	0,53	0	7,35
CF17J13	Conflu	Junho	F	Vazante	38,9	8,32	162	10,06	53,85	73,24	0,00	22,57	2,61	0,03	1,50	0,27	5,41
AF6j13	PA	Junho	F	Vazante	32,2	7,72	118	6,86	54,23	53,69	0,00	24,10	0,87	0,01	0,28	0,74	4,06
AF8j13	PA	Junho	F	Vazante	31,5	7,72	116	5,37	34,87	121,90	0,62	31,02	4,78	0,03	1,30	0,00	10,15
AF10j13	PA	Junho	F	Vazante	28,1	7,65	115	4,81	61,33	78,86	0,47	33,85	2,11	0,18	1,19	0,57	5,01
AF12j13	PA	Junho	F	Enchente	30,2	7,75	125	5,43	47,73	66,32	0,10	21,02	2,36	0,01	1,31	0,09	6,52
AF14j13	PA	Junho	F	Enchente	32,9	7,89	133	5,42	46,56	78,91	0,06	17,84	2,21	0,07	1,32	0,65	4,99
AF16j13	PA	Junho	F	Enchente	36,4	8,11	135	5,87	55,75	76,78	0,00	15,08	2,18	0,02	1,16	0,33	4,64
ms18j13	PA	Junho	F	Vazante	38,1	8,33	124	5,58	62,85	78,78	0,00	26,59	2,21	0,02	1,35	0,21	4,36
MF6J13	PM	Junho	F	Vazante	36,6	8,07	94	19,72	158,33	79,74	0,00	72,45	2,49	0,05	1,51	0,42	5,19
MF8J13	PM	Junho	F	Vazante	33	7,74	147	14,23	34,73	76,75	0,00	12,86	0,86	0,01	0,46	0,15	3,34
MF10J13	PM	Junho	F	Vazante	29,8	7,38	154	13,59	1,04	1,68	0,00	0,36	0,04	0,00	0,02	0,00	0,10
MF12J13	PM	Junho	F	Enchente	30,9	7,41	129	10,16	44,40	83,21	0,16	21,24	2,08	0,01	1,02	0,12	5,81
MF14J13	PM	Junho	F	Enchente	32,6	7,43	160	14,56	60,48	87,63	0,04	48,04	2,11	0,05	1,02	0,18	6,49
MF16J13	PM	Junho	F	Enchente	35,8	7,72	159	22,26	80,19	103,84	0,00	29,23	2,44	0,02	1,40	0,31	4,91
MF18J13	PM	Junho	F	Vazante	38	7,88	157	15,24	37,44	97,00	0,00	15,45	1,88	0,01	1,09	0,08	4,49

Continuação do anexo 4

Amostra	Estação	Periodo	Profundidade	Maré	Sal.	pH	Eh	OD	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
FF6D13	Foz	Dezembro	F	Vazante	38,1	8,4	107	6,13	85,34	101,34	0,00	38,70	2,11	0,00	1,25	0,09	5,13
FF8D13	Foz	Dezembro	F	Vazante	37	8,4	161	5,82	84,41	113,39	0,00	18,67	2,01	0,56	1,32	3,30	4,61
FF10D13	Foz	Dezembro	F	Enchente	33	8,31	151	5,52	88,51	123,77	0,00	42,46	2,59	0,02	1,39	0,26	5,28
FF12D13	Foz	Dezembro	F	Enchente	33,5	8,39	149	5,47	131,73	1381,86	32,82	188,88	2,43	0,14	1,51	1,37	5,74
FF14D13	Foz	Dezembro	F	Enchente	38,7	8,57	124	6,13	31,82	123,43	2,89	41,21	3,54	0,00	1,02	0,00	6,52
FF16D13	Foz	Dezembro	F	Enchente	39,3	8,61	127	6,45	42,90	111,05	0,00	25,89	1,98	0,04	1,06	0,24	4,35
FF18D13	Foz	Dezembro	F	Vazante	39,1	8,6	110	6,23	38,15	108,24	0,00	23,22	1,38	0,12	0,69	0,24	3,39
CF6D13	Conflu	Dezembro	F	Vazante	38,7	8,43	76	6,33	43,43	114,75	0,00	28,47	2,41	0,03	1,65	0,42	4,70
CF8D13	Conflu	Dezembro	F	Vazante	32,4	8,26	170	5,3	50,52	104,39	0,00	30,26	1,16	0,01	0,83	0,13	3,86
CF10D13	Conflu	Dezembro	F	Enchente	32,2	8,27	150	4,75	44,15	117,00	0,00	32,30	2,51	0,04	1,43	0,31	4,90
CF12D13	Conflu	Dezembro	F	Enchente	32	8,31	145	5,87	365,03	109,33	0,05	29,50	2,33	0,00	1,36	0,17	4,89
CF16D13	Conflu	Dezembro	F	Enchente	38,8	8,62	133	6,72	184,98	154,47	0,00	50,97	3,15	0,20	1,31	0,73	4,88
CF18D13	Conflu	Dezembro	F	Vazante	39	8,64	131	5,83	183,61	110,48	0,00	38,09	2,17	0,02	1,18	0,24	5,21
AF6D13	PA	Dezembro	F	Vazante	32,2	7,72	118	6,86	32,43	115,01	0,00	21,61	1,69	0,00	1,14	0,18	4,53
AF8D13	PA	Dezembro	F	Vazante	31,5	7,72	116	5,37	67,44	116,37	0,00	34,46	1,56	0,01	0,62	0,14	5,48
AF10D13	PA	Dezembro	F	Enchente	28,1	7,65	115	4,81	45,66	113,16	0,00	25,31	1,20	0,04	0,89	0,53	4,02
AF12D13	PA	Dezembro	F	Enchente	30,2	7,75	125	5,43	50,40	145,71	0,13	35,15	2,04	0,10	1,07	0,61	5,65
AF14D13	PA	Dezembro	F	Enchente	32,9	7,89	133	5,42	34,37	107,27	0,00	20,75	1,59	0,05	0,82	0,18	4,51
AF16D13	PA	Dezembro	F	Enchente	36,4	8,11	135	5,87	68,22	116,92	0,00	47,44	1,76	0,01	1,11	0,76	5,02
AF18D13	PA	Dezembro	F	Vazante	38,1	8,33	124	5,58	126,77	107,29	4,06	59,72	3,38	0,00	0,62	0,00	9,29
MF6D13	PM	Dezembro	F	Vazante	37,6	8,55	174	9,25	33,25	126,02	0,00	23,41	1,58	0,00	0,86	0,10	4,94
MF8D13	PM	Dezembro	F	Vazante	33,1	8,34	152	4,36	75,48	132,38	0,00	80,48	2,76	0,18	1,28	0,82	7,31
MF12D13	PM	Dezembro	F	Enchente	25,7	7,96	122	3,83	41,62	115,74	0,03	24,79	0,89	0,01	0,64	0,26	3,67
MF14D13	PM	Dezembro	F	Enchente	27,1	8,1	125	4,28	97,63	114,23	0,05	24,95	1,70	0,03	0,92	0,43	4,91
MF16D13	PM	Dezembro	F	Enchente	31,6	8,43	117	5,28	666,40	147,96	0,00	29,87	2,52	0,26	1,46	3,28	5,42
MF18D13	PM	Dezembro	F	Vazante	36	8,6	123	5,86	38,51	138,83	0,00	19,51	2,29	0,14	1,50	0,17	5,85

Continuação do anexo 4

Amostra	Estação	Período	Profundidade	Maré	Sal.	pH	Eh	OD	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
FS7J13	Foz	Junho	S	Vazante	35,6	8,48	106	9,02	35,66	148,99	0,00	45,59	5,41	0,03	1,75	0,00	8,36
FS9J13	Foz	Junho	S	Vazante	34,5	8,2	111	12,7	60,61	26,64	0,00	33,09	1,51	0,04	1,04	0,41	7,19
FS11J13	Foz	Junho	S	Enchente	37,5	8,29	115	12,29	60,89	94,35	0,00	11,93	1,68	0,01	1,05	0,19	4,93
FS15J13	Foz	Junho	S	Enchente	39,1	8,45	121	12,68	52,45	42,11	0,00	16,27	1,42	0,01	0,87	0,09	3,68
FS17J13	Foz	Junho	S	Vazante	38,9	8,28	143	8,75	87,08	40,14	0,00	38,39	1,48	0,02	0,82	0,16	3,52
CS5J13	Conflu	Junho	S	Vazante	36,6	8,18	107	11	145,49	49,87	0,00	73,45	2,10	0,06	1,37	1,10	3,60
CS7J13	Conflu	Junho	S	Vazante	34,5	8,07	134	8,35	131,15	41,62	0,00	58,96	0,97	0,09	0,53	2,08	3,67
CS9J13	Conflu	Junho	S	Vazante	32,9	7,98	116	10,14	31,29	143,15	1,24	36,82	1,57	0,02	0,07	0	5,05
CS11J13	Conflu	Junho	S	Enchente	36,3	7,69	133	9,4	71,46	51,70	0,00	26,94	1,60	0,08	0,95	0,77	4,86
CS13J13	Conflu	Junho	S	Enchente	37,6	8,22	120	11,73	40,33	47,15	0,00	11,80	1,22	0,00	0,72	0,24	3,17
CS15J13	Conflu	Junho	S	Enchente	38,9	8,27	129	7,88	45,91	120,08	0,00	37,46	4,41	0,00	1,38	0,00	6,59
CS17J13	Conflu	Junho	S	Vazante	33,6	8,62	151	18,44	48,24	57,20	0,00	10,52	1,18	0,00	0,67	0,08	3,42
as6j13	PA	Junho	S	Vazante	31,6	7,57	125	13,56	80,59	62,85	0,00	33,24	0,97	0,02	0,52	0,41	3,51
as8j13	PA	Junho	S	Vazante	30,2	7,68	119	7,57	26,11	132,93	0,05	63,62	2,47	0,02	0,40	0,00	7,26
as10j13	PA	Junho	S	Vazante	27,1	7,68	114	12,27	35,73	66,76	0,17	13,99	1,58	0,02	0,87	0,00	4,31
as12j13	PA	Junho	S	Enchente	27,2	7,72	124	8,11	81,72	67,52	0,12	29,07	1,68	0,02	0,77	0,18	5,87
as14j13	PA	Junho	S	Enchente	32,2	7,98	129	9,68	43,76	101,90	0,03	18,30	1,79	0,04	0,97	0,15	5,51
as16j13	PA	Junho	S	Enchente	35,4	8,05	136	7,66	73,59	72,59	0,00	40,91	2,11	0,04	1,21	0,13	4,90
AS18J13	PA	Junho	S	Vazante	36,7	8,36	122	14,29	54,80	87,47	0,00	16,81	2,35	0,02	1,15	0,09	5,87
MS6J13	PM	Junho	S	Vazante	36,7	7,83	100	21,27	299,84	78,83	0,00	88,32	2,58	0,05	1,51	0,33	4,95
MS8J13	PM	Junho	S	Vazante	32,9	7,66	153	14,69	211,01	127,36	0,20	321,39	2,31	0,06	1,26	0,46	7,58
MS10J13	PM	Junho	S	Vazante	31,1	7,36	148	9,44	49,14	83,87	0,20	20,89	1,72	0,02	0,94	0,15	4,19
MS12J13	PM	Junho	S	Enchente	28,7	7,4	134	11,91	56,82	93,66	0,32	23,46	2,60	0,01	1,06	0,18	10,25
MS14J13	PM	Junho	S	Enchente	31,2	7,51	155	17,14	62,74	82,74	0,02	17,39	1,08	0,02	0,59	0,16	3,78
MS16J13	PM	Junho	S	Enchente	25,5	8,25	123	29,35	59,97	97,77	0,00	19,90	2,46	0,02	1,45	0,10	4,73
MS18J13	PM	Junho	S	Vazante	37,4	7,95	154	21,99	53,40	97,88	0,00	17,63	1,55	0,01	0,86	0,98	3,97

Continuação anexo 4

Amostra	Estação	Periodo	Profundidade	Maré	Sal.	pH	Eh	OD	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
FS6D13	Foz	Dezembro	S	Vazante	38,4	8,4	107	6,35	67,28	100,69	0,00	16,98	2,68	0,02	1,84	0,13	5,03
FS8D13	Foz	Dezembro	S	Vazante	34,9	8,33	161	6,22	244,53	143,18	0,03	58,48	1,97	0,21	1,12	0,86	15,88
FS10D13	Foz	Dezembro	S	Enchente	30,4	8,21	142	6,06	36,44	112,17	0,00	35,99	1,67	0,01	1,06	0,14	3,82
FS12D13	Foz	Dezembro	S	Enchente	31,3	8,31	140	5,64	44,98	118,65	0,00	21,46	2,05	0,01	1,33	0,29	4,23
FS16D13	Foz	Dezembro	S	Enchente	38,5	8,59	126	6,29	52,64	118,41	0,00	42,67	2,25	0,01	1,26	0,21	4,39
FS18D13	Foz	Dezembro	S	Vazante	38,9	8,59	111	6,29	97,13	128,02	0,00	40,03	3,17	0,12	1,85	1,26	6,85
CS6D13	Conflu	Dezembro	S	Vazante	36,3	8,43	59	6,22	67,37	114,63	0,00	28,90	2,43	0,01	1,20	0,16	5,72
CS8D13	Conflu	Dezembro	S	Vazante	31,4	8,21	184	5,21	51,54	112,68	0,00	40,21	1,75	0,01	0,99	0,27	4,67
CS10D13	Conflu	Dezembro	S	Enchente	27,3	8,1	152	5,03	74,71	111,77	0,02	29,41	1,68	0,05	1,03	0,14	4,85
CS12D13	Conflu	Dezembro	S	Enchente	27	8,15	144	5,74	59,36	111,79	0,07	29,23	2,19	0,06	1,13	0,53	4,30
CS14D13	Conflu	Dezembro	S	Enchente	29,2	8,29	126	5,58	46,76	114,62	0,00	27,94	2,08	0,13	1,19	0,65	5,01
CS18D13	Conflu	Dezembro	S	Vazante	38,3	8,63	132	6,78	38,46	119,12	0,00	21,61	2,16	0,02	1,49	0,49	5,42
AS6D13	PA	Dezembro	S	Vazante	31,6	7,57	125	13,56	64,29	128,76	0,16	111,99	1,83	0,15	0,96	1,93	8,19
AS8D13	PA	Dezembro	S	Vazante	30,2	7,68	119	7,57	41,95	121,01	0,18	35,50	1,44	0,04	0,81	0,54	5,02
AS10D13	PA	Dezembro	S	Enchente	27,1	7,68	114	12,27	34,04	114,35	0,13	54,43	0,62	0,14	0,30	1,26	2,35
AS12D13	PA	Dezembro	S	Enchente	27,2	7,72	124	8,11	36,40	99,31	0,03	28,18	0,40	0,01	0,09	0,20	1,96
AS14D13	PA	Dezembro	S	Enchente	32,2	7,98	129	9,68	111,58	116,14	0,15	31,86	1,20	0,23	0,80	1,69	4,38
AS16D13	PA	Dezembro	S	Enchente	35,4	8,05	136	7,66	76,39	118,35	0,00	33,48	1,35	0,01	0,96	0,20	4,04
AF18D13	PA	Dezembro	S	Vazante	29	8,13	123	5,42	46,00	124,56	0,00	61,10	2,23	0,00	0,43	0,00	5,70
MS6D13	PM	Dezembro	S	Vazante	35,8	8,48	177	6,25	69,38	111,54	0,00	29,22	1,26	0,00	0,86	0,13	3,85
MS8D13	PM	Dezembro	S	Vazante	30,7	8,23	154	4,86	32,39	116,62	0,00	22,58	1,60	0,00	0,79	0,09	4,66
MS10D13	PM	Dezembro	S	Enchente	26,3	7,94	140	3,9	28,59	126,28	0,09	21,41	1,75	0,00	0,73	0,14	5,44
MS12D13	PM	Dezembro	S	Enchente	23,8	7,9	125	4,44	46,56	122,22	0,14	21,54	1,59	0,00	0,67	0,22	5,32
MS14D13	PM	Dezembro	S	Enchente	25,5	8,01	127	4,46	252,63	166,06	0,15	85,01	1,46	0,16	0,81	0,79	10,84
MS16D13	PM	Dezembro	S	Enchente	29,9	8,33	119	5,12	43,00	130,65	0,00	30,25	2,23	0,43	1,20	0,44	7,18
MS18D13	PM	Dezembro	S	Vazante	33,8	8,5	126	5,6	156,75	137,38	0,00	35,72	1,96	0,07	0,97	0,57	6,65

ANEXO 5: Similaridade química entre os grupos analisados.

PERMANOVA			
Groups	F	p (significância)	Permutações
GrR, NoR	1,1208	0,2	126
GrR, SdR	1,0019	0,457	35
GrR, GnR	0,86858	0,693	35
GrR, GbR	1,6456	0,011	316
GrR, BiR	1,9956	0,07	15
GrR, BsR	1,6603	0,131	15
GrR, GbS	3,1815	0,001	980
GrR, GrS	1,4947	0,012	126
GrR, BsS	0,86454	0,518	15
GrR, BiS	0,78151	0,512	15
GrR, NoS	0,9872	0,534	35
GrR, SgS	0,97367	0,543	35
GrR, GnS	0,74503	0,717	15
GrR, Foz_seco	1,8279	0,003	547
GrR, Concflu_Seco	2,3312	0,001	860
GrR, PM_seco	3,118	0,023	984
GrR, Foz_chuva	1,8809	0,006	780
GrR, Conflu_chuva	2,28	0,001	842
GrR, PA_chuva	2,2598	0,002	877
GrR, PM_chuva	2,1368	0,001	838
NoR, SdR	1,2245	0,377	56
NoR, GnR	1,745	0,082	56
NoR, GbR	2,9928	0,001	558
NoR, BiR	9,4752	0,044	21
NoR, BsR	6,823	0,057	21
NoR, GbS	6,5916	0,001	994
NoR, GrS	3,8554	0,013	126
NoR, BsS	3,675	0,045	21
NoR, BiS	1,7693	0,088	21
NoR, NoS	1,6682	0,096	56
NoR, SgS	1,9457	0,037	56
NoR, GnS	1,6854	0,093	21
NoR, Foz_seco	7,7171	0,002	781
NoR, Concflu_Seco	7,9788	0,002	967
NoR, PM_seco	6,8306	0,001	996
NoR, Foz_chuva	3,1058	0,001	926
NoR, Conflu_chuva	6,2616	0,001	958
NoR, PA_chuva	5,9311	0,001	949
NoR, PM_chuva	3,7352	0,001	956

Continuação do anexo 5

SdR, GnR	0,97907	0,672	10
SdR, GbR	1,9035	0,012	120
SdR, BiR	1,8291	0,113	10
SdR, BsR	1,5649	0,097	10
SdR, GbS	3,6755	0,003	857
SdR, GrS	1,6056	0,027	56
SdR, BsS	0,94278	0,487	10
SdR, BiS	0,81943	0,797	10
SdR, NoS	1,0062	0,503	10
SdR, SgS	1,0081	0,465	10
SdR, GnS	0,84519	0,792	10
SdR, Foz_seco	2,248	0,007	217
SdR, Conclu_Seco	2,8464	0,001	527
SdR, PM_seco	3,9011	0,001	895
SdR, Foz_chuva	2,2772	0,002	403
SdR, Conflu_chuva	2,8093	0,003	522
SdR, PA_chuva	2,7751	0,001	532
SdR, PM_chuva	2,5589	0,002	522
GnR, GbR	2,0971	0,016	120
GnR, BiR	8,77	0,117	10
GnR, BsR	5,7249	0,101	10
GnR, GbS	3,497	0,002	870
GnR, GrS	2,703	0,021	56
GnR, BsS	2,9856	0,097	10
GnR, BiS	1,2748	0,196	10
GnR, NoS	1,3455	0,28	10
GnR, SgS	1,8711	0,096	10
GnR, GnS	1,0228	0,512	10
GnR, Foz_seco	5,484	0,005	219
GnR, Conclu_Seco	4,73	0,002	518
GnR, PM_seco	3,4924	0,001	891
GnR, Foz_chuva	1,6773	0,091	406
GnR, Conflu_chuva	3,5159	0,002	532
GnR, PA_chuva	3,1734	0,003	519
GnR, PM_chuva	2,0124	0,034	536
GbR, BiR	2,9111	0,025	36
GbR, BsR	2,1394	0,049	36
GbR, GbS	5,1773	0,001	999
GbR, GrS	2,4237	0,01	556
GbR, BsS	1,2651	0,28	36
GbR, BiS	1,5015	0,121	36
GbR, NoS	2,0176	0,008	120
GbR, SgS	2,1175	0,014	120

Continuação do anexo 5

GbR, GnS	1,3627	0,187	36
GbR, Foz_seco	3,838	0,001	959
GbR, Concflu_Seco	4,7727	0,001	993
GbR, PM_seco	6,0456	0,001	999
GbR, Foz_chuva	3,3407	0,001	992
GbR, Conflu_chuva	4,525	0,001	991
GbR, PA_chuva	4,551	0,001	989
GbR, PM_chuva	3,871	0,001	993
BiR, BsR	0,99616	0,655	3
BiR, GbS	14,692	0,001	327
BiR, GrS	6,5234	0,052	21
BiR, BsS	5,9233	0,337	3
BiR, BiS	3,9876	0,343	3
BiR, NoS	4,4643	0,087	10
BiR, SgS	6,2442	0,087	10
BiR, GnS	2,8505	0,344	3
BiR, Foz_seco	17,703	0,014	55
BiR, Concflu_Seco	17,569	0,009	120
BiR, PM_seco	13,976	0,002	389
BiR, Foz_chuva	5,718	0,009	91
BiR, Conflu_chuva	12,521	0,005	120
BiR, PA_chuva	12,353	0,009	120
BiR, PM_chuva	7,0442	0,007	120
BsR, GbS	11,094	0,001	331
BsR, GrS	4,759	0,048	21
BsR, BsS	3,62	0,329	3
BsR, BiS	2,8872	0,356	3
BsR, NoS	3,4087	0,098	10
BsR, SgS	4,3847	0,097	10
BsR, GnS	2,1685	0,352	3
BsR, Foz_seco	11,488	0,021	55
BsR, Concflu_Seco	12,43	0,016	119
BsR, PM_seco	10,978	0,003	391
BsR, Foz_chuva	4,6356	0,012	91
BsR, Conflu_chuva	9,5016	0,01	120
BsR, PA_chuva	9,4094	0,008	120
BsR, PM_chuva	5,6786	0,01	120
GbS, GrS	3,0231	0,005	995
GbS, BsS	1,5406	0,097	329
GbS, BiS	1,9842	0,058	329
GbS, NoS	2,9722	0,018	862
GbS, SgS	3,6896	0,002	856
GbS, GnS	1,2724	0,183	330

Continuação do anexo 5

GbS, Foz_seco	7,074	0,001	999
GbS, Conclu_Seco	8,0661	0,001	998
GbS, PM_seco	8,3295	0,001	998
GbS, Foz_chuva	4,5501	0,001	997
GbS, Conclu_chuva	7,392	0,001	999
GbS, PA_chuva	6,9963	0,001	999
GbS, PM_chuva	5,3488	0,001	999
GrS, BsS	1,0043	0,393	21
GrS, BiS	0,74402	0,75	21
GrS, NoS	1,1736	0,262	56
GrS, SgS	1,6004	0,066	56
GrS, GnS	0,43692	0,867	21
GrS, Foz_seco	6,0732	0,001	782
GrS, Conclu_Seco	6,7915	0,001	954
GrS, PM_seco	6,5634	0,001	997
GrS, Foz_chuva	3,0698	0,001	916
GrS, Conclu_chuva	5,6923	0,001	959
GrS, PA_chuva	5,4765	0,001	960
GrS, PM_chuva	3,6664	0,001	960
BsS, BiS	0,85355	1	3
BsS, NoS	1,193	0,307	10
BsS, SgS	1,894	0,205	10
BsS, GnS	0,41641	1	3
BsS, Foz_seco	6,2189	0,012	55
BsS, Conclu_Seco	5,1004	0,008	120
BsS, PM_seco	3,5909	0,003	394
BsS, Foz_chuva	1,5878	0,152	91
BsS, Conclu_chuva	3,4825	0,009	120
BsS, PA_chuva	3,3024	0,007	120
BsS, PM_chuva	1,9398	0,041	120
BiS, NoS	0,26786	0,899	10
BiS, SgS	0,53705	0,714	10
BiS, GnS	0,25884	1	3
BiS, Foz_seco	4,0864	0,025	55
BiS, Conclu_Seco	4,4778	0,007	120
BiS, PM_seco	4,1115	0,002	391
BiS, Foz_chuva	1,8747	0,151	91
BiS, Conclu_chuva	3,63	0,009	120
BiS, PA_chuva	3,4841	0,01	120
BiS, PM_chuva	2,2592	0,04	120
NoS, SgS	0,46894	0,583	10
NoS, GnS	0,49539	1	10
NoS, Foz_seco	4,3521	0,004	219

Continuação do anexo 5

NoS, Concflu_Seco	5,03	0,001	525
NoS, PM_seco	5,141	0,001	888
NoS, Foz_chuva	2,4338	0,008	401
NoS, Concflu_chuva	4,3397	0,002	533
NoS, PA_chuva	4,1939	0,002	522
NoS, PM_chuva	2,9027	0,003	532
SgS, GnS	0,70373	0,817	10
SgS, Foz_seco	6,4465	0,005	218
SgS, Concflu_Seco	6,6642	0,001	530
SgS, PM_seco	5,6853	0,001	901
SgS, Foz_chuva	2,5216	0,005	410
SgS, Concflu_chuva	5,1542	0,003	516
SgS, PA_chuva	4,9152	0,001	513
SgS, PM_chuva	3,0441	0,002	544
GnS, Foz_seco	2,5712	0,207	55
GnS, Concflu_Seco	3,0526	0,136	120
GnS, PM_seco	3,2511	0,068	387
GnS, Foz_chuva	1,5772	0,219	91
GnS, Concflu_chuva	2,678	0,084	120
GnS, PA_chuva	2,6115	0,111	120
GnS, PM_chuva	1,8817	0,131	120
Foz_seco, Concflu_Seco	0,39074	0,91	999
Foz_seco, PM_seco	0,16494	0,988	998
Foz_seco, Foz_chuva	1,1645	0,265	996
Foz_seco, Concflu_chuva	1,3816	0,17	998
Foz_seco, PA_chuva	0,77483	0,512	999
Foz_seco, PM_chuva	1,3875	0,181	996
Concflu_Seco, PM_seco	0,46295	0,907	997
Concflu_Seco, Foz_chuva	1,4159	0,127	999
Concflu_Seco, Conflu_chuva	1,584	0,097	999
Concflu_Seco, PA_chuva	0,74489	0,533	998
Concflu_Seco, PM_chuva	1,6464	0,095	997
PM_seco, Foz_chuva	1,7546	0,038	999
PM_seco, Concflu_chuva	1,4429	0,103	999
PM_seco, PA_chuva	0,85765	0,554	999
PM_seco, PM_chuva	2,025	0,021	999
Foz_chuva, Concflu_chuva	0,67192	0,6	998
Foz_chuva, PA_chuva	1,0409	0,345	998
Foz_chuva, PM_chuva	0,18347	0,904	998
Conflu_chuva, PA_chuva	0,88362	0,398	999
Conflu_chuva, PM_chuva	0,82734	0,443	998
PA_chuva, PM_chuva	1,1569	0,259	999

Anexo 6: Correlações de Pearson

Piraquê-açu - Junho													
Variáveis	%º	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
%º	1,00												
pH	0,86	1,00											
eh	0,55	0,46	1,00										
od	-0,02	0,06	-0,12	1,00									
Al	0,15	0,10	0,36	0,15	1,00								
Fe	0,03	0,03	-0,17	-0,13	-0,64	1,00							
Mn	-0,46	-0,42	-0,57	-0,36	-0,27	0,36	1,00						
Zn	-0,17	-0,33	-0,16	-0,15	-0,05	0,51	0,10	1,00					
Cr	0,11	0,11	-0,14	-0,39	-0,46	0,70	0,68	0,15	1,00				
Cd	-0,30	-0,21	-0,18	-0,33	0,08	0,02	0,52	0,08	0,06	1,00			
As	0,36	0,51	0,32	-0,37	-0,01	0,06	0,30	-0,39	0,56	0,30	1,00		
Pb	-0,06	-0,23	0,03	-0,19	0,25	-0,57	-0,09	-0,27	-0,53	0,40	-0,21	1,00	
Ni	-0,16	-0,13	-0,28	-0,29	-0,52	0,75	0,64	0,30	0,89	-0,06	0,23	-0,61	1,00

Continuação anexo 6

Piraquê-açu - Dezembro													
Variáveis	% ^o	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
% ^o	1,00												
pH	0,85	1,00											
eh	0,63	0,60	1,00										
od	-0,30	-0,35	-0,09	1,00									
Al	0,68	0,74	0,33	-0,03	1,00								
Fe	-0,03	-0,27	0,02	0,11	-0,03	1,00							
Mn	0,54	0,65	-0,02	-0,17	0,67	-0,23	1,00						
Zn	0,15	-0,08	0,01	0,67	0,27	0,29	0,26	1,00					
Cr	0,75	0,57	0,18	-0,35	0,59	0,23	0,77	0,30	1,00				
Cd	-0,29	-0,23	0,01	0,67	0,17	0,37	-0,21	0,35	-0,22	1,00			
As	0,46	0,11	0,34	-0,26	0,08	0,58	-0,16	0,03	0,44	-0,01	1,00		
Pb	-0,23	-0,30	0,01	0,79	0,13	0,37	-0,26	0,62	-0,22	0,88	0,08	1,00	
Ni	0,62	0,35	0,11	-0,05	0,60	0,31	0,66	0,60	0,91	-0,02	0,39	0,07	1,00

Continuação anexo 6

Piraquê-mirim - Junho													
Variáveis	%°	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
%°	1,00												
pH	0,28	1,00											
eh	-0,03	-0,44	1,00										
od	0,09	0,84	-0,30	1,00									
Al	0,37	0,29	-0,58	0,27	1,00								
Fe	0,20	0,32	0,04	0,22	0,33	1,00							
Mn	-0,41	-0,57	0,04	-0,62	-0,01	0,27	1,00						
Zn	0,13	0,06	-0,05	-0,03	0,67	0,48	0,29	1,00					
Cr	0,12	0,34	-0,48	0,31	0,55	0,72	0,30	0,34	1,00				
Cd	0,26	0,17	-0,33	0,18	0,82	0,42	0,05	0,76	0,57	1,00			
As	0,24	0,53	-0,54	0,47	0,63	0,69	0,06	0,36	0,95	0,61	1,00		
Pb	0,54	0,38	-0,05	0,34	0,33	0,40	-0,11	0,30	0,21	0,33	0,25	1,00	
Ni	-0,10	-0,09	-0,17	-0,14	0,30	0,69	0,70	0,40	0,78	0,42	0,57	0,13	1,00

Continuação anexo 6

Piraquê-mirim - Dezembro													
Variáveis	%º	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
%º	1,00												
pH	0,96	1,00											
eh	0,53	0,30	1,00										
od	0,79	0,74	0,55	1,00									
Al	0,02	0,18	-0,36	-0,01	1,00								
Fe	-0,01	0,12	-0,40	0,00	0,58	1,00							
Mn	-0,79	-0,82	-0,25	-0,49	-0,08	0,21	1,00						
Zn	-0,09	-0,08	0,02	-0,22	0,19	0,61	0,23	1,00					
Cr	0,29	0,38	-0,21	-0,04	0,33	0,38	-0,24	0,26	1,00				
Cd	0,12	0,32	-0,45	-0,03	0,40	0,53	-0,29	0,31	0,59	1,00			
As	0,47	0,59	-0,25	0,11	0,42	0,41	-0,41	0,13	0,86	0,65	1,00		
Pb	0,05	0,20	-0,37	-0,05	0,97	0,52	-0,18	0,19	0,47	0,50	0,52	1,00	
Ni	-0,16	-0,06	-0,30	-0,14	0,22	0,84	0,33	0,80	0,31	0,52	0,19	0,17	1,00

Continuação anexo 6

Confluência - Junho													
Variáveis	%º	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
%º	1,00												
pH	0,27	1,00											
eh	0,20	0,41	1,00										
od	-0,11	0,53	0,41	1,00									
Al	-0,11	-0,08	-0,10	-0,20	1,00								
Fe	0,01	-0,04	-0,03	-0,25	-0,47	1,00							
Mn	-0,52	-0,31	-0,28	-0,26	-0,26	0,67	1,00						
Zn	0,20	-0,06	-0,13	-0,35	0,57	0,21	-0,06	1,00					
Cr	0,12	-0,03	0,02	-0,44	-0,11	0,63	0,41	0,17	1,00				
Cd	0,13	-0,38	0,04	-0,13	0,38	-0,35	-0,28	0,42	-0,42	1,00			
As	0,10	0,00	0,13	-0,23	0,33	-0,18	-0,14	0,01	0,61	-0,20	1,00		
Pb	-0,03	-0,24	-0,01	-0,01	0,50	-0,56	-0,35	0,35	-0,46	0,81	-0,10	1,00	
Ni	0,16	-0,15	0,14	-0,44	-0,36	0,84	0,49	0,25	0,82	-0,28	0,20	-0,45	1,00

Continuação anexo 6

Confluência - Dezembro													
Variáveis	%º	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
%º	1,00												
pH	0,87	1,00											
eh	-0,49	-0,41	1,00										
od	0,70	0,76	-0,57	1,00									
Al	0,12	0,21	0,09	0,17	1,00								
Fe	0,42	0,43	-0,11	0,50	0,14	1,00							
Mn	-0,55	-0,41	0,18	-0,08	0,40	-0,22	1,00						
Zn	0,19	0,19	0,24	-0,01	0,37	0,60	-0,08	1,00					
Cr	0,48	0,51	-0,49	0,55	0,30	0,74	0,00	0,32	1,00				
Cd	0,02	0,05	-0,01	0,21	0,02	0,80	-0,08	0,44	0,50	1,00			
As	0,53	0,39	-0,53	0,50	0,06	0,32	-0,11	-0,23	0,67	0,15	1,00		
Pb	0,13	0,00	-0,05	0,29	-0,16	0,56	-0,06	0,09	0,38	0,78	0,41	1,00	
Ni	0,44	0,54	-0,58	0,42	0,10	0,18	-0,31	-0,12	0,49	-0,05	0,42	-0,04	1,00

Continuação anexo 6

Foz - Junho													
Variáveis	% ^o	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
% ^o	1,0												
pH	0,3	1,0											
eh	0,8	-0,1	1,0										
od	-0,1	0,0	-0,4	1,0									
Al	0,6	-0,2	0,8	-0,3	1,0								
Fe	-0,3	0,6	-0,5	-0,2	-0,5	1,0							
Mn	0,1	-0,1	0,5	-0,5	0,8	-0,2	1,0						
Zn	-0,2	0,2	-0,3	-0,3	-0,4	0,6	-0,4	1,0					
Cr	-0,2	-0,4	0,2	-0,2	0,6	-0,4	0,8	-0,5	1,0				
Cd	-0,2	0,2	-0,2	-0,3	-0,4	0,5	-0,4	1,0	-0,5	1,0			
As	-0,4	-0,8	0,0	0,1	0,2	-0,5	0,1	-0,4	0,5	-0,4	1,0		
Pb	-0,8	-0,1	-0,7	0,3	-0,5	0,3	0,1	-0,1	0,3	-0,2	0,3	1,0	
Ni													

Continuação anexo 6

Foz - Dezembro													
Variáveis	% ^o	pH	eh	od	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Cd	As	Pb	Ni
% ^o	1,00												
pH	0,87	1,00											
eh	-0,64	-0,57	1,00										
od	0,70	0,57	-0,61	1,00									
Al	-0,16	-0,30	0,49	-0,11	1,00								
Fe	-0,26	-0,11	0,27	-0,53	0,29	1,00							
Mn	-0,24	-0,08	0,25	-0,53	0,25	1,00	1,00						
Zn	-0,28	-0,12	0,31	-0,50	0,42	0,97	0,96	1,00					
Cr	0,26	0,27	-0,21	-0,01	-0,02	0,08	0,12	0,13	1,00				
Cd	0,08	-0,05	0,52	-0,18	0,37	0,09	0,07	0,03	-0,20	1,00			
As	0,00	-0,13	-0,10	-0,13	0,20	0,21	0,19	0,18	0,55	0,03	1,00		
Pb	0,01	-0,07	0,52	-0,30	0,32	0,24	0,22	0,18	-0,04	0,95	0,25	1,00	
Ni	-0,05	-0,17	0,38	0,13	0,89	0,02	0,00	0,18	0,12	0,21	0,04	0,11	1,00