Artigo

Controle Hidrogeoquímico e Origem da Carga Dissolvida das Águas da Bacia do Rio São João: Abordagem sobre as Variações Sazonais

Marques, E. D.;* Silva-Filho, E. V.; Souza, G. V. C.; Gomes, O. V. O.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 2100-2120. Data de publicação na Web: 30 de outubro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Hydrogeochemical Control and Dissolved Load Origin of Surface Water from São João River Drainage Basin: Seasonal Variations Approach

Abstract: São João Drainage Basin is an important and strategic waterbody located in one of the most popular tourism region of Brazil. However, the fast economic and subsequent population growth in that region have created untreated wastes from several anthropogenic activities, which include the trace metals disposal in the surface water. This study aims to relate the major ions and trace metals behavior along one year sampling campaign, giving information about their source and chemical control in the three main fluvial compartments of the drainage basin. The chemical data reveals that the pluviosity is the main responsible for the physicochemical parameters and the water dissolved constituents' variations. The geological and anthropogenic contributions, which are the main sources of water constituents, were assessed by the Inorganic Chemical Index. Those data corroborates the great influence of pluviosity and reveal the anthropogenic contribution in some parts of the Juturnaíba Reservoir.

Keywords: Hydrogeochemistry; major ions; trace metals; water pollution.

Resumo

A bacia de drenagem do rio São João possui um papel importante e estratégico para a Região dos Lagos, Estado do Rio de Janeiro, uma das regiões turísticas mais importantes do Brasil. Entretanto, o rápido crescimento econômico e o subsequente crescimento populacional na região geram impactos através das atividades antropogênicas, os quais incluem a contaminação por metais traços na água superficial. O presente estudo tem por objetivo relatar o comportamento dos íons maiores e metais traços ao longo de uma campanha de amostragem de um ano, fornecendo informações sobre as suas principais fontes e controle geoquímico nos três principais compartimentos fluviais da bacia de drenagem. Os dados obtidos revelam que a pluviosidade é a principal responsável pela variação dos parâmetros químicos e dos constituintes dissolvidos da água. As contribuições geológicas e antropogênicas, as quais são as principais fontes para a carga dissolvida na água, foram analisadas pelo Índice de Química Inorgânica (IQI). Esses resultados corroboram a grande influência da pluviosidade e revela a contribuição antropogênica em algumas partes do reservatório de Juturnaíba.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica; íons maiores; metais-traço; poluição das águas.

* CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Divisão de Geoquímica, Superintendência Regional de Belo Horizonte, Av. Brasil, 1731, CEP 30140-002, Funcionários, Belo Horizonte-MG, Brasil.

eduardo.marques@cprm.gov.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170125](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170125)

Controle Hidrogeoquímico e Origem da Carga Dissolvida das Águas da Bacia do Rio São João: Abordagem sobre as Variações Sazonais

Eduardo Duarte Marques,^{a,*} Emmanoel V. Silva-Filho,^b Giovana V. C. Souza,^b Olga Venimar O. Gomes^c

^a CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Divisão de Geoquímica, Superintendência Regional de Belo Horizonte, Av. Brasil, 1731, CEP 30140-002, Funcionários, Belo Horizonte-MG, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Outeiro de São João Batista, s/n, CEP 24020-007, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto Três Rios, Departamento de Ciências Administrativas e do Ambiente, CEP 25802-210, Centro, Três Rios-RJ, Brasil.

* eduardo.marques@cprm.gov.br

Recebido em 29 de outubro de 2017. Aceito para publicação em 29 de outubro de 2017

1. Introdução
2. Área de estudo
3. Metodologia
4. Resultados e Discussão
5. Conclusão

1. Introdução

O constante uso dos recursos hídricos superficiais e a introdução de materiais tóxicos nos ecossistemas aquáticos se tornaram uma grande preocupação em escala global. As atividades antrópicas e a ocupação desordenada do solo modificam significativamente os processos biológicos, físicos e químicos dos mananciais hídricos, principalmente os superficiais.^{1,2} Estas modificações podem ser monitoradas através da qualidade das águas superficiais, uma vez que os rios recebem as descargas de esgotos e rejeitos industriais e da agricultura dos

municípios.^{3,4} A poluição das águas naturais afeta não somente a sua qualidade, mas também ameaça a saúde dos seres humanos, o desenvolvimento econômico e a prosperidade social.^{5,6}

Apesar de apresentar 13,7% da água doce do planeta, o Brasil mostra grande contraste em relação aos recursos hídricos devido a suas dimensões continentais, o que impacta diretamente em seu desenvolvimento econômico. Ao observar a distribuição da água doce no Brasil, percebe-se que 73% dos mananciais de superfície são concentrados na região amazônica, a qual possui menos de 5% da população brasileira. Em contrapartida,

27% dos mananciais de superfície se encontram em outras regiões do Brasil, onde vive 95% da população.^{6,7} Por esta razão, o Brasil está fortemente sujeito a padecer sob uma nova crise de abastecimento de água, mesmo com abundância de água doce.

Em algumas regiões de grande importância econômica do país, tais como as regiões metropolitanas de São Paulo e Rio de Janeiro, as águas superficiais se tornaram motivo de preocupação porque a alta demanda pela população supera a disponibilidade hídrica, além da qualidade da água ser influenciada pela urbanização descontrolada das cidades, o que leva a custos com tratamento de água fluvial e, consequentemente, ao seu racionamento.^{8,9}

As águas naturais fornecidas por uma bacia de drenagem pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles o clima, cobertura vegetal, topografia, geologia etc. Entretanto, o uso do solo pode ser considerado o mais impactante, afetando diretamente a qualidade da água. Bacias de drenagem são altamente susceptíveis ao processo de poluição devido a absorção e transporte de rejeitos industriais, domésticos e da agricultura.¹⁰

Possuindo uma área de 2.160 km², a bacia de drenagem do Rio São João abrange parte de sete municípios (Cachoeiras de Macacu, Rio Bonito, Araruama, São Pedro d'Aldeia, Cabo Frio e Rio das Ostras e integralmente o município de Casimiro de Abreu) (Figura 1). Esta bacia está localizada em uma importante área do Estado do Rio de Janeiro, a Região dos Lagos, considerada uma das mais importantes regiões turísticas do Brasil. A bacia do rio São João é composta por três tributários: os rios São João, Bacaxá e Capivari, os quais desembocam no reservatório de Juturnaíba, a principal fonte de abastecimento para a Região dos Lagos, fornecendo água para mais de 700.000 habitantes, que pode atingir 1,5 milhões de pessoas no período veraneio.¹¹

A principal atividade econômica na bacia do Rio São João até o século XIX era a agricultura baseada em gado de corte e plantações de cana-de-açúcar. Entretanto, a região sofreu grandes transformações devido à exploração do turismo e a crescente atividade minerária de agregados para a construção civil, destacando a mineração de areia (um dos maiores distritos areeiros do Estado do Rio de Janeiro; extração por meio de cavas em planície aluvionar), os quais levaram ao aumento da população ao longo do Rio São João e seus tributários. Apesar do impacto das atividades antropogênicas, esta bacia de drenagem apresenta 40% de sua área (63.367 ha) com cobertura vegetal (vegetação de Mata Atlântica).¹²

A rápida expansão econômica e subsequente aumento da população na área da bacia do Rio São João, muitas vezes sem infraestrutura adequada, têm como uma de suas consequências a geração de rejeitos de suas atividades, incluindo os metais-traços (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr entre outros). Estes metais podem ser derivados de fontes naturais, como rochas solos e sedimentos e sua concentração depende dos teores de *background* da geologia regional e fontes antropogênicas, tais como diversos tipos de pesticidas e rejeitos industriais.¹³ Em ecossistemas aquáticos, os metais podem se encontrar na fase dissolvida, coordenados à moléculas inorgânicas e orgânicas, assim como no material em suspensão, onde estes são incorporados e bioacumulados em organismos aquáticos.^{2,14,15} Os metais dissolvidos podem ser precipitados nos sedimentos de fundo ou serem adsorvidos a superfícies de materiais geológicos e matéria orgânica. Tais processos geoquímicos são controlados diretamente por parâmetros físico-químicos da água, tendo como os principais o pH e o Eh.¹⁶⁻¹⁹ Pelo fato dos metais-traço ocorrerem naturalmente com diferentes concentrações em diferentes tipos de rocha, podem se tornar disponíveis através do intemperismo sobre as mesmas, em solos e sedimentos.²⁰⁻²²

Figura 1. Localização da bacia de drenagem do rio São João

Portanto, o objetivo deste estudo é caracterizar o comportamento dos íons maiores e metais-traços durante um período sazonal completo (períodos seco e chuvoso) desta importante bacia de drenagem, a qual é responsável pelo abastecimento de quase todas as atividades humanas da região. Há uma grande probabilidade de que os impactos humanos na região teriam significativa contribuição para a carga de metais dissolvidos na água do rio. Contudo, a geologia regional e as variações sazonais da chuva poderiam influenciar diretamente em tais concentrações. Para tanto, será utilizada

abordagem hidrogeoquímica dos íons maiores, menores e metais-traço perante a pluviosidade regional, além da utilização de ferramentas para inferir a influência de processos naturais e antrópicos, tais como o índice de química inorgânica (IQI) e razões entre os íons analisados.

2. Área de estudo

Desde a década de 50, o rio São João e seus tributários sofreram diversas

retificações em seus canais para a drenagem de sua planície de inundação, a qual formava um ambiente de pântano (aumento de casos de malária e febre amarela na região), para a introdução de plantações irrigadas e a construção da BR-101. Durante as décadas de 70 e 80, a retificação dos canais foi intensificada para a instalação do reservatório de Juturnaíba e hoje o rio São João é 52% menor em extensão do que sua forma original.²³

A vazão do rio São João é estimada em função do posicionamento do reservatório de Juturnaíba, ou seja, a montante e a jusante do reservatório, respectivamente 64,4 e 39,3 m³ s⁻¹.¹¹ Em sua porção a montante, o rio São João é caracterizado por vales com escarpas verticais, atingindo a planície aluvial, onde se situa o reservatório de Juturnaíba. Tal represa está localizada no município de Silva Jardim, atingindo uma área de 32 km² e profundidade máxima de 11 m. Antes da construção da barragem, Juturnaíba era uma lagoa com um espelho d'água de 6 km² (atingindo 8 km² em períodos chuvosos) e profundidade máxima de 4 m.²⁴

O clima da região de estudo é úmido, com médias anuais de temperatura variando entre 21,1 e 22,9°C e um regime pluviométrico definido por chuvas concentradas no primavera/verão (de outubro a março, atingindo 1.560 mm na média pluviométrica acumulada entre 2007 e 2014) e seco no período de outono/inverno, com a classificação de Koppen considerada Aw (de abril a setembro, atingindo 469 mm na média pluviométrica acumulada entre 2007 e 2014).²⁴

A geomorfologia da área de estudo é localizada na Planície Fluminense, apresentando três principais características morfológicas: 1) platôs e falésias, representados pela Formação Barreiras, onde as altitudes variam entre o nível do mar e 80 m de altitude; 2) morros arredondados, esculpidos em rochas gnáissicas (Complexo Região dos Lagos), com altitudes variando entre 10 e 100 m; e 3) bancos de areia e planícies aluvionares do Rio São João e seus

tributários, variando entre o nível do mar e 10 metros de altitude.^{25,26} Estas planícies possuem superfícies de baixo gradiente deposicional, formadas por sedimentação costeira-marinha.²⁷ Os solos da área estudada são condicionados ao clima, apresentando perfis rasos próximos a linha de costa, que possui clima seco (solos coluvionares e aluvionares), e perfis profundos entre a transição das montanhas escarpadas e a planície, que possui um clima úmido (latossolos e argissolos).²⁶

Em relação à geologia regional (Figura 2), a área apresenta depósitos aluvionares quaternários (depósitos fluvial-lacustrino) inseridos entre três complexos geológicos: Complexo Região dos Lagos,²⁸ Complexo Paraíba do Sul,^{29,30} e Complexo Búzios.³¹ O Complexo Região dos Lagos (Paleoproterozóico, ~1.98 Ga) é formado por granitos e granodioritos, constituindo a principal parte do embasamento cristalino da área de estudo. O Complexo Paraíba do Sul (Neoproterozóico, ~ 1 Ga) o qual é predominante ao norte e oeste da área de estudo, apresenta unidades supracrustais (metassedimentos siliciclásticos e carbonáticos), variando de moderado a alto grau metamórfico (paragneisses, xisto e mármore). O Complexo Búzios (Neoproterozóico, ~1 Ga) mostra a mesma disposição espacial do Complexo Paraíba do Sul (norte e oeste da área de estudo), entretanto, apresenta somente num trecho estreito da área; representa unidades supracrustais associadas a rochas máficas/ultramáficas (principalmente anfibolitos). Todas as unidades geológicas aqui descritas possuem arranjo preferencial na direção NE-SE, evidenciando fases deformacionais relacionados ao Ciclo Brasileiro (do Neoproterozóico tardio ao Cambriano, de 605 a 540 Ma).³¹ Outras unidades geológicas importantes são encontradas na área de estudo, destacando o granito Silva Jardim (granito cambriano tipo-I, 505 Ma),³² e o Complexo Alcalino São João (Cretáceo, ~ 65 Ma), composto por fácies nefelina-sienito, gabro e fonolito.³³

Figura 2. Características geológicas da bacia do rio São João

A sedimentação costeira quaternária da região de Cabo Frio é representada pela planície de inundação do rio São João e seus tributários. Depósitos quaternários (Pleistoceno e Holoceno) são compostos por sedimentos continentais (ambientes fluvial e pantanoso); sedimentos arenosos de paleocanais (ambiente fluvial); sedimentos lacustrinos e de fundo de baía (sedimentos argilosos e orgânicos) e sedimentos costeiros-marinhos arenosos. Este último tipo de unidade quaternária mostra morfologia de campo de dunas.³⁴

Os sedimentos quaternários compõem também o principal sistema aquífero da região de estudo, e secundariamente por aquíferos fraturados, os quais são representados pelo embasamento cristalino. O sistema aquífero poroso é formado por sedimentos aluviais e costeiros heterogêneos, os quais são constituídos

principalmente por areia média a fina (composição quartzosa) e uma menor percentagem de areia siltosa e argilosa. Além disso, o aquífero poroso é caracterizado como livre, com o lençol freático variando conforme o regime de chuvas, entre 5 e 10 metros (respectivamente, períodos chuvoso e seco). O sistema fraturado funciona como um aquífero semi-confinado na maior parte da área de estudo, apresentando pouca conexão com o aquífero poroso.^{35,36}

3. Metodologia

Este estudo foi realizado pelo monitoramento de sete estações de amostragem, a saber: três estações nos três rios antes do deságue no reservatório de Juturnaíba (P1, P2 e P3); três no reservatório

de Juturnaíba (P4, P5 e P6); e uma no rio São João após a saída do reservatório de Juturnaíba (P7), durante o período entre março de 2010 e maio de 2011 (Figura 3).

Nas estações de amostragem localizadas no reservatório de Juturnaíba (P4, P5 e P6), o procedimento foi amostragem na superfície, no meio da coluna d'água e no fundo.

Figura 3. Distribuição das estações de amostragem, caracterizando os três compartimentos fluviais

As amostras foram filtradas com películas de 0,45 μm e divididas em duas alíquotas: uma para os íons maiores e outra para os elementos-traço, sendo esta última acidificada com ácido nítrico (MERCK® supra puro, 20 ml). A determinação dos íons maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- e PO_4^{3-}) foi realizada por cromatografia iônica, utilizando-se o modelo compacto 850 Professional IC (Metrohm), acoplado ao amostrador automático 858 Professional Sample Processor. Para a aquisição dos dados, foi empregado o software MagIC Net. O método utilizado está de acordo com o descrito no método 9056A Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Para a determinação da alcalinidade (HCO_3^-), um litro de água foi amostrado sem filtração ou acidificação e as concentrações obtidas por titulação com ácido sulfúrico (MERCK®

supra puro); os elementos menores e traço (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V e Zn) foram determinados por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) de baixa resolução (quadrupolo, Thermo Fisher Scientific), modelo XSERIES 2, equipado com câmara cônica e nebulizador concêntrico Meinhard®. O método utilizado está de acordo com o descrito no método US EPA 6020. O material particulado em suspensão (MPS) foi quantificado por metodologia gravimétrica, onde as amostras foram filtradas *in situ* com filtros de acetato de celulose de 0,45 μm previamente pesados. No laboratório, tais filtros foram totalmente secos e novamente pesados, expressando o resultado em mg L^{-1} . As determinações dos parâmetros físico-químicos pH, temperatura e condutividade elétrica (CE) da água foram realizados *in situ*

por sonda multiparâmetros (HI9828, Hanna Instruments) no mesmo momento da amostragem da água.

A precisão analítica para amostras de água foram calculadas pelos coeficientes de variação de duplicatas analíticas, as quais apresentaram abaixo de 15% para todos os metais analisados. Os brancos analíticos foram usados em cada seis amostras. A acurácia foi determinada pelo material de referência SPS-SW1, certificado pelo laboratório LGC (Reino Unido), com os resultados apontando uma recuperação satisfatória entre 80 e 90%.

4. Resultados e Discussão

Para uma melhor compreensão da dinâmica de controle hidrogeoquímico da bacia do rio São João, o sistema fluvial será dividido em três compartimentos fluviais (Figura 3): 1) as estações de amostragem dos rios São João (P1), Capivari (P2) e Bacaxá (P3); 2) as estações de amostragem do reservatório de Juturnaíba, próximas as desembocaduras dos rios três rios (P4, P5 e P6); 3) a saída da água do reservatório de Juturnaíba (P7). A Tabela 1 apresenta os dados físico-químicos e químicos das águas nos três compartimentos fluviais no período seco e chuvoso e as Figuras 4, 5 e 6 apresentam as variações dos parâmetros físico-químicos dos íons maiores e metais-traços ao longo do período amostrado nos três compartimentos. É importante frisar que os valores dos parâmetros físico-químicos e as concentrações dos íons e metais traços para as estações do compartimento do reservatório de Juturnaíba encontrados na Tabela 1 são os valores medianos entre os valores de superfície, meio da coluna d'água e fundo.

Entre os parâmetros físico-químicos, nota-se que no compartimento dos rios o comportamento do pH possui poucas variações entre os três rios e é quase similar às estações de amostragem do

compartimento do reservatório de Juturnaíba, assim como no compartimento de saída do reservatório de Juturnaíba. Em todos os três compartimentos, existe uma súbita diminuição nos valores de pH em março de 2011, o que pode estar associado à alta pluviosidade daquele mês. Entretanto, nas estações de amostragem dos compartimentos de Juturnaíba e a saída do reservatório há um abrupto aumento dos valores de pH (atingindo 8,9) em junho de 2010, o que pode ser explicado pela influência do despejo do esgoto doméstico, representado pelas altas concentrações de PO_3^{3-} e NO_3^- naquele mês (proveniente principalmente do rio São João, P1), aliado a baixa pluviosidade e a alta evapotranspiração da região.²⁴ Os valores de condutividade elétrica (CE) para todos os compartimentos são baixos, geralmente menor que $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. As principais nuances deste parâmetro são encontradas na transição do verão para o inverno de 2010, quando os valores se estabilizam. Os maiores valores de CE ($>100 \mu\text{S cm}^{-1}$) são encontrados no compartimento do reservatório de Juturnaíba, onde os componentes dissolvidos da água são devido ao ambiente mais calmo e fechado do reservatório.

O material particulado em suspensão (MPS) mostra um comportamento esperado para o compartimento dos rios, com maior carga no período chuvoso e menor no período seco. Contudo, seu comportamento no compartimento de Juturnaíba se torna randômico, o que sugere que o reservatório tem contribuição de MPS de outras fontes. As margens do reservatório de Juturnaíba são constituídas por perfis de solo expostos e o processo erosional no reservatório pode ser menos dependente do regime pluvial, o que pode ser observado no comportamento do MPS no compartimento de saída de Juturnaíba.

Tabela 1. Valores medianos, máximo e mínimo dos parâmetros físico-químicos e concentração dos constituintes da água nos três compartimentos fluviais

	Compartimento dos Rios						Compartimento de Juturnaíba						Compartimento da saída de Juturnaíba					
	Período Seco (n=24)			Período Chuvoso (n=18)			Período Seco (n=24)			Período Chuvoso (n=18)			Período Seco (n=24)			Período Chuvoso (n=18)		
	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.
pH	6,39	5,55	6,81	6,20	5,30	6,69	6,80	6,02	8,90	6,41	5,41	7,14	6,87	6,39	7,95	6,48	5,50	6,71
CE ¹ (μS.cm ⁻¹)	44,50	19,00	96,00	50,50	21,00	105,00	48,99	16,00	103,0	60,00	23,00	127	38,50	27,00	45,00	37,50	35,00	45,00
Temp. (°C)	21,05	17,34	25,00	25,25	20,97	28,92	23,33	20,07	26,30	28,76	25,30	31,40	23,15	20,17	26,40	28,47	24,90	30,00
MPS ² (mg.l ⁻¹)	18,42	3,50	79,57	30,25	11,25	97,00	12,13	3,00	44,40	20,47	5,88	50,25	15,56	4,25	21,20	10,35	5,70	20,71
Na (mg.l ⁻¹)	3,59	0,07	18,50	6,77	0,05	22,19	5,00	0,07	14,00	7,17	0,05	21,26	3,81	0,05	5,16	5,90	3,14	8,46
K (mg.l ⁻¹)	1,94	0,22	6,02	4,60	0,26	17,32	2,34	0,52	5,04	5,74	1,55	26,64	1,40	0,27	3,64	3,04	0,13	7,52
Ca (mg.l ⁻¹)	3,43	0,81	12,08	5,10	0,27	21,92	2,83	0,54	10,91	7,98	0,15	17,52	2,87	0,24	8,15	5,22	1,28	9,36
Mg (mg.l ⁻¹)	1,52	0,18	8,55	1,64	0,08	3,65	1,27	0,28	2,72	1,13	0,12	3,69	0,83	0,17	2,26	0,69	0,03	1,06
Cl (mg.l ⁻¹)	3,78	0,24	23,41	3,79	0,36	16,49	3,18	0,04	11,55	3,65	0,23	14,57	3,61	0,50	4,32	3,52	0,43	4,92
SO ₄ (mg.l ⁻¹)	4,03	0,98	11,87	5,18	0,17	15,07	5,40	0,91	10,17	5,52	1,03	12,99	3,62	1,85	6,07	3,55	1,76	4,30
HCO ₃ (mg.l ⁻¹)	7,00	1,49	18,25	15,30	1,46	41,79	6,15	1,70	18,67	16,52	2,44	38,42	4,51	1,39	11,62	11,55	2,62	20,13
NO ₃ (mg.l ⁻¹)	0,019	0,008	0,03	0,016	0,008	0,130	0,01	0,00	2,64	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03
NH ₄ (mg.l ⁻¹)	0,27	0,04	3,48	2,10	0,10	8,69	0,90	0,02	2,72	2,58	0,90	12,83	0,73	0,05	1,77	2,03	0,15	3,45
F (mg.l ⁻¹)	0,09	0,02	0,15	0,09	0,02	0,14	0,09	0,03	0,15	0,08	0,02	0,15	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04	0,07
PO ₄ (mg.l ⁻¹)	0,11	0,01	0,47	0,20	0,05	0,42	0,15	0,05	0,71	0,23	0,06	0,39	0,13	0,06	0,20	0,10	0,01	0,25
Al (μg.l ⁻¹)	34,19	6,22	1280	16,24	4,81	223,2	81,03	10,31	4033	38,05	5,64	4617	40,06	14,24	2239	22,17	2,13	575,00
V (μg.l ⁻¹)	0,39	0,01	2,16	1,08	0,01	2,52	0,55	0,01	2,74	1,85	0,01	3,57	0,51	0,01	1,99	1,40	0,01	2,34
Cr (μg.l ⁻¹)	0,21	0,01	0,58	0,78	0,04	2,05	0,23	0,01	1,21	1,02	0,01	2,03	0,19	0,01	0,60	0,85	0,19	1,86
Mn (μg.l ⁻¹)	36,57	12,69	275,90	44,13	12,45	269,2	14,58	0,53	51,08	42,51	12,83	216	14,77	9,21	55,08	33,45	12,98	54,16
Fe (μg.l ⁻¹)	184,56	27,54	1078	132,28	45,85	484,9	243,12	24,31	1640	267,83	44,65	1824	203,72	26,85	945	210,63	42,26	597,70
Co (μg.l ⁻¹)	0,54	0,03	2,17	2,04	0,15	3,47	0,36	0,01	1,77	1,87	0,02	3,47	0,16	0,01	1,66	1,78	0,17	3,12
Ni (μg.l ⁻¹)	4,67	0,57	41,85	7,40	2,65	27,81	1,94	0,56	11,43	3,80	0,60	15,31	1,23	0,80	2,90	2,68	1,49	7,63
Cu (μg.l ⁻¹)	5,86	1,34	17,33	9,83	2,66	38,15	5,61	0,84	15,27	6,25	0,58	19,38	2,82	0,95	14,24	4,46	1,61	22,45
Zn (μg.l ⁻¹)	39,86	13,89	282,00	80,50	30,09	513,8	26,42	7,80	95,36	45,52	12,60	118,2	17,74	8,48	30,01	22,12	15,56	111,70
Sr (μg.l ⁻¹)	22,78	7,07	52,64	31,03	8,42	44,57	19,34	9,71	45,16	23,27	4,70	56,05	16,77	10,31	21,26	13,23	10,72	14,97
Cd (μg.l ⁻¹)	0,12	0,01	0,41	0,48	0,01	0,88	0,10	0,01	0,28	0,42	0,01	0,59	0,03	0,01	0,23	0,41	0,01	0,56
Sb (μg.l ⁻¹)	0,39	0,01	12,06	0,35	0,01	0,72	0,29	0,01	23,56	0,35	0,01	0,72	0,29	0,01	6,33	0,34	0,00	0,68
Ba (μg.l ⁻¹)	51,77	12,69	122,50	38,04	12,74	65,85	44,02	11,94	129,1	39,43	14,83	287,4	27,22	18,31	82,13	21,58	13,18	27,57
Pb (μg.l ⁻¹)	2,40	0,31	8,42	5,81	2,18	15,12	2,98	0,01	6,26	4,81	2,31	12,47	1,52	0,01	3,23	3,99	1,52	7,52

1 – Condutividade Elétrica; 2 – Material Particulado em Suspensão

Figura 4. Variações dos parâmetros físico-químicos, material particulado em suspensão (MPS), Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻ ao longo da campanha de amostragem nos três compartimentos fluviais

Figura 5. Variações dos parâmetros físico-químicos, material particulado em suspensão (MPS), HCO_3^- , NO_3^- , NH_4^+ , F^- , PO_4^{3-} , Al, Fe, Mn e Cr ao longo da campanha de amostragem nos três compartimentos fluviais

Em relação aos íons maiores, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e HCO_3^- apresentam quase o mesmo comportamento até janeiro de 2011 nos compartimentos dos rios e de Juturnaíba, enquanto o Mg^{2+} mostra variações consideráveis ao longo deste período para os mesmos compartimentos fluviais, principalmente para a estação P3. Por outro lado, Cl^- e SO_4^{2-} apresentam variações significantes de suas concentrações para o compartimento dos rios até janeiro de 2011, e comportamento similar entre as estações de amostragem nos compartimentos de Juturnaíba e da saída do reservatório. A maioria destes íons apresentou uma diminuição notável em suas concentrações de fevereiro 2011 seguido de um rápido aumento em março 2011, principalmente no compartimento dos rios. Isso sugere grande influência do regime pluvial, o qual faz com que a concentração destes íons diminua em períodos de estiagem e se concentrem em períodos chuvosos, devido à “lavagem” de toda a bacia de drenagem. Outro fato notável é a diminuição brusca das concentrações de K^+ , Mg^{2+} e HCO_3^- em julho de 2010 no rio Bacaxá (P3), sugere-se um evento de troca iônica entre os sedimentos de fundo, além do próprio MPS. O íon F^- apresenta o comportamento mais diferenciado entre os íons analisados, o qual se mostra estável para todo o período na estação P3, porém, com variações significantes para a estação P1 no compartimento dos rios. Tal comportamento é invertido no compartimento de Juturnaíba, onde as maiores concentrações de F^- são encontradas na estação P4 (desembocadura do rio São João em Juturnaíba) e menores para o P6 (desembocadura do rio Bacaxá em Juturnaíba). Esta inversão de comportamento

do F^- pode ser atribuída a fontes antropogênicas (esgoto doméstico) de algumas comunidades localizadas próximas ao reservatório de Juturnaíba.

Entre os macronutrientes, as concentrações de NH_4^+ se mostram similares nos três compartimentos fluviais: a concentração aumenta conforme a proximidade do período chuvoso de 2011, mostrando a influência do regime pluviométrico sobre seu comportamento. As altas concentrações de NH_4^+ em março de 2010 no compartimento de Juturnaíba podem estar relacionadas à sua acumulação no reservatório, onde o NH_4^+ é proveniente dos rios e do despejo de esgoto doméstico. O NO_3^- possui comportamento quase similar entre as estações de amostragem do compartimento dos rios, enquanto que no compartimento de Juturnaíba este íon apresenta dois picos de concentração na estação P4 (desembocadura do Rio São João) em junho e setembro de 2010. Isto pode se dever ao despejo de esgoto doméstico aliado ao processo de oxidação de NH_4^+ . Ainda sobre a estação P4, assim como em muitas partes do reservatório, possui uma grande quantidade de plantas aquáticas, o que pode estar diretamente relacionado às concentrações dos macronutrientes. O PO_4^{3-} mostra um comportamento que parece ter influência direta da pluviosidade no compartimento dos rios, enquanto que nas estações do compartimento de Juturnaíba, este íon mostra suas maiores concentrações provavelmente devido aos mesmos fatores que influenciam as espécies de N: acumulação pela descarga dos rios e do despejo de esgoto doméstico no reservatório.

Figura 6. Variações dos parâmetros físico-químicos, material particulado em suspensão (MPS), Ni, V, Co, Ba, Sr, Cu, Zn, Pb, Cd e Sb ao longo da campanha de amostragem nos três compartimentos fluviais

Quanto aos metais-traço, Al e Fe também possuem comportamento similar nos três compartimentos. Em águas naturais o Al e Fe têm sua disponibilidade controlada pelo pH da água (reações de hidrólise) e o comportamento do pH nas águas estudadas corroboram parcialmente com esta hipótese. Outros fatores importantes de controle da disponibilidade do Al e do Fe é a pluviosidade, onde estes elementos apresentam maiores concentrações no período seco e menores no período chuvoso, considerando, então, o fator diluição imposto pelo regime de chuvas. As maiores concentrações de Al e Fe se apresentam no compartimento de Juturnaíba, o que poderia estar relacionado à acumulação pela descarga dos rios no reservatório. Entretanto, para o Al há outra fonte no reservatório: o descarte de Al pela estação de tratamento de água (que serve como agente coagulante do particulado em suspensão), a qual despeja diretamente nas águas do reservatório, fazendo com que suas concentrações aumentem, principalmente no período de estiagem. O Mn mostra comportamento similar ao MPS e, conseqüentemente, é controlado pela pluviosidade, o que é observado no compartimento dos rios, enquanto no compartimento de Juturnaíba suas concentrações não possuem variações significativas, com a estação P6 (desembocadura do rio Bacaxá) apresentando as maiores concentrações.

Os metais Cr, V e Co apresentam comportamentos similares nos compartimentos dos rios e de Juturnaíba, além de mostrar similaridade entre os próprios elementos em tais compartimentos. As variações de concentrações observadas para estes metais entre março e novembro de 2010 podem estar relacionadas também a pluviosidade assim como a um evento de troca iônica com sedimentos de fundo e o MPS. O comportamento similar dos elementos entre si pode estar ligado às características geológicas da área de estudo, sugerindo a influência de rochas máficas/ultramáficas (concentrações de *background* naturalmente elevadas para

estes elementos) ou a presença de algum mineral que contenha estes elementos, como ilmenita e magnetita. Em contrapartida, o Ni, o qual também é relacionado a rochas máficas/ultramáficas, possui comportamento oposto de Cr, V e Co, mostrando suas maiores concentrações entre março e novembro de 2010, e uma diminuição dos teores entre dezembro e maio de 2011, nos compartimentos dos rios e Juturnaíba. Tal fato sugere uma outra fonte para o Ni, como a aplicação de pesticidas em diversos tipos de plantações ao longo da bacia do Rio São João. O Cu e Zn também possuem comportamentos semelhantes ao Ni nos compartimentos dos rios e de Juturnaíba, mas o Zn apresenta suas maiores concentrações em março de 2011 (P1 e P2, no período de maior pluviosidade) no compartimento dos rios. Apesar do Pb também apresentar comportamento similar a Cu, Zn e Ni no compartimento dos rios, há uma mudança nos compartimentos de Juturnaíba e de saída do reservatório, destacando a diminuição súbita das concentrações em março e setembro de 2010 (P4 e P6) e coincidindo com os dois maiores picos positivos de concentração de NO_3^- . Este fato sugere que o Pb poderia ser carregado pelo NO_3^- , formando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, o qual poderia ser de grande preocupação para a biota aquática, principalmente os peixes.³⁷ Na região de estudo, há uma grande probabilidade do Pb ter como principal fonte os pesticidas.

Para Ba e Sr era esperado que tivessem comportamentos similares devido a suas afinidades geoquímicas e, possivelmente, a mesma origem (rochas granitóides ou carbonatos). Entretanto, estes elementos apresentam comportamentos distintos nos três compartimentos fluviais, sugerindo processos geoquímicos supergênicos (intemperismo das rochas regionais), além de fontes antropogênicas (pesticidas). Ao analisar cada elemento separadamente, seus comportamentos também diferem entre os três compartimentos fluviais, onde, por exemplo, as maiores concentrações de Sr no compartimento dos rios no período seco,

enquanto as maiores concentrações deste elemento no compartimento de Juturnaíba se estabelecem no período chuvoso; comportamento inverso com Ba nos mesmos compartimentos fluviais.

A afinidade geoquímica entre os metais-traço é bem representado pelos elementos Cd e Sb, os quais possuem quase o mesmo comportamento nos três compartimentos fluviais, o que pode indicar a mesma origem, como minerais sulfetados. Contudo, também há probabilidade de tais metais provirem de pesticidas. As variações de concentração de Cd e Sb ao longo do regime pluvial implica em algum evento na bacia de drenagem no período seco de 2010, mais especificamente uma diminuição das concentrações em maio, setembro e novembro. Este evento pode estar relacionado algumas atividades antropogênicas na bacia de drenagem do rio São João, assim como para a maioria dos metais analisados nesse estudo.

Portanto, o sistema fluvial na bacia do rio São João apresenta influência do regime de chuvas, como visto pelo comportamento dos íons maiores e os parâmetros físico-químicos. Entretanto, os mecanismos de controle da disponibilidade dos metais-traço pode ser o principal fator para estes mostrarem comportamentos diversificados. Uma grande parte dos íons maiores também é influenciada por atividades antropogênicas, tais como mineração de areia e processos erosivos das margens dos rios alavancado pela atividade agropecuária (gado de corte e diversos tipos de plantações). O mesmo é sugerido para os metais-traço, os quais possuem forte relação com pesticidas nos diversos tipos de plantações o longo da bacia de drenagem. A mudança no comportamento de alguns metais-traço e parâmetros físico-químicos entre o compartimento dos rios e o reservatório de Juturnaíba é devido à mudança do ambiente limnológico (de ambiente de rio para ambiente de lagoa), além de atividades antrópicas que impactam o comportamento dos metais, especialmente a introdução de espécies nitrogenadas e PO_4^{3-} , principalmente por despejo de esgoto doméstico. Por outro lado, as amostras do

compartimento de saída do reservatório de Juturnaíba (P7) mostram quase o mesmo comportamento da maioria dos íons analisados no compartimento de Juturnaíba. As estações de amostragem P3 e P6, respectivamente pontos no rio Bacaxá e desembocadura deste rio na represa de Juturnaíba, mostram para alguns íons e elementos (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Al, Fe, Ni e Co) uma discrepância de concentração entre dois compartimentos fluviais, com altas concentrações no compartimento dos rios e menores no compartimento de Juturnaíba. Isso sugere que o rio Bacaxá contribui com grande carga iônica proveniente do intemperismo das rochas regionais e atividades antropogênicas. Todavia, no reservatório de Juturnaíba, essa carga iônica poderia ser diluída e boa parte poderia ser adsorvida em sítios de troca e/ou precipitada nos sedimentos, uma vez que muitos elementos, principalmente os metais traços, atingem o pH de hidrólise (maiores valores de pH no compartimento de Juturnaíba).

Avaliação das principais influências sobre a química da água superficial na bacia de drenagem do rio São João.

Como antes elucidado, as características da química da água na região estudada é influenciada por três fatores: 1) o regime pluvial; 2) influência da geologia regional e 3) contribuição antropogênica. A pluviosidade da região estudada é um importante fator de controle dos constituintes da água fluvial devido ao grande volume de água introduzido na bacia aliada a altas médias de temperatura e forte processo de evapotranspiração no período de estiagem. Estas características poderiam exercer controle sobre o comportamento dos íons pelo processo de concentração e diluição. Já a geologia regional, esta exerce influência direta sobre as águas fluviais através do intemperismo das rochas (solos) e subsequente deposição nas drenagens (sedimentos de corrente), além da influência da descarga de água subterrânea nas

mesmas drenagens.^{38,39} Por outro lado, as principais contribuições antropogênicas para a química da água superficial seriam as atividades agrícolas, com vários tipos de plantações utilizando diversos tipos de pesticidas e fertilizantes; esgoto doméstico e industrial despejado diretamente nas drenagens pelos municípios que ocupam a bacia. Esses três principais fatores de influências controlariam diretamente as variações de pH e Eh do ambiente aquático, os quais controlam o comportamento dos íons dissolvidos na água. Este controle permite diversos processos geoquímicos sejam desencadeados na água, tais como adsorção e dessorção em sítios de troca (em argilominerais, óxidos/hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica); co-precipitação de metais junto aos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn; complexação de metais com diversos constituintes da água, formando fases coloidais.^{20,40-42}

A influência das chuvas pode ser entendida ao se observar o diagrama de Gibbs (Figura 7), onde este mostra a grande o predomínio da pluviosidade, apresentando a maior parte das amostras no domínio da diluição e algumas poucas amostras no domínio do intemperismo, tanto para o período de estiagem quanto para o chuvoso. Apesar das amostras representativas do período de estiagem (principalmente dos compartimentos dos rios e de Juturnaíba) se concentrarem no campo de domínio da diluição, estas apresentam amostras significantes no campo de domínio do intemperismo, o que coincide com seu

comportamento; enquanto amostras do período chuvoso mostram uma pequena tendência em direção ao campo de domínio do intemperismo, além de apresentar um número significativo de amostras neste campo. Portanto, nota-se que mesmo no período chuvoso, onde o processo de diluição é dominante, as amostras apresentam influência de materiais geológicos e este comportamento é comparável com o comportamento dos íons maiores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e HCO_3^-), corroborando a hipótese de “lavagem” da bacia de drenagem pela chuva, a qual concentra a carga de íons provindos do intemperismo nos compartimentos fluviais.

As contribuições geológicas e antropogênicas podem ser avaliadas e discutidas pelo uso do Índice de Química Inorgânica (IQI). Originalmente proposto por Pacheco e Van der Weijden como “Índice de Poluição” e modificado por Huizenga,^{43,44} o IQI determina a porcentagem de todos os principais componentes inorgânicos que são derivados de todas as fontes.^{43,45} Este índice leva em consideração os principais ânions relacionados a diversas fontes antropogênicas, a saber, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , principalmente da agricultura e do esgoto doméstico e industrial, e o HCO_3^- , o qual é considerado produto do intemperismo das rochas. A equação, com a concentração de carga corrigida, é dado por:

$$\text{IQI (\%)} = ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) / ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HCO}_3^-])$$

Por exemplo, um valor de IQI de 30% significa que 70% da carga iônica é derivada do intemperismo químico e o restante (30%) de fontes difusas.⁴⁵ Logo, se nesse caso a contribuição antropogênica aumentar (aumento de NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}), provavelmente aumentará o IQI. Os valores máximo e mínimo de IQI que caracterizam

respectivamente rios com predominância de fontes difusas e rios com predominância do processo intempérico foi calculado baseado em dados do estudo realizado por Gaillardet et al.,⁴⁶ onde 62 rios de grande ordem foram avaliados. Desses rios, 53 possuem predomínio do intemperismo, tendo média de IQI de 30%, e 9 possuem predomínio de

fontes difusas, com média de IQI de 70%. Para este estudo, foi considerado o ambiente aquático com predomínio do intemperismo

com valor de IQI de $\leq 40\%$ e predomínio de fontes difusas com $\text{IQI} \geq 70\%$.

Figura 7. Diagrama de Gibbs mostrando a plotagem das amostras no período de estiagem e de chuva

A Figura 8 apresenta as variações dos valores IQI ao longo do período de amostragem nos três compartimentos fluviais. Observa-se uma tendência geral: altos valores de IQI no final do período chuvoso de 2010; diminuição desses valores no período de estiagem de 2010, seguido de um novo aumento dos valores no período chuvoso de 2011. Esta informação corrobora, mais uma vez, a hipótese de “lavagem” da bacia de drenagem pela chuva, a qual aumenta a concentração da carga iônica da água superficial. A pluviosidade poderia

também ser o principal fator pelo qual os valores de IQI da bacia do rio São João não atinjam valores muito baixos. Outro fator que pode explicar os altos valores de IQI é a geologia regional, onde há a predominância de rochas granitóides/gnáissicas, com pequena contribuição de rochas carbonáticas. Isto significa que as rochas granitóides/gnáissicas possuem baixa taxa de dissolução de seus minerais pelo intemperismo químico comparado aos carbonatos e, com isso, pouco tempo para atingir concentrações significativas de HCO_3^- .

Figura 8. Variações dos valores de IQI ao longo do período de amostragem nos três compartimentos fluviais

Outra característica interessante observada é variação de valores de IQI entre os compartimentos dos rios e de Juturnaíba, respectivamente nos pontos P3 e P6. Como antes exposto, estas estações têm grandes diferenças nas concentrações dos íons maiores e dos metais traços devido a alguns processos hidrogeoquímicos, o que pode influenciar os valores de IQI nestes pontos. Por outro lado, os valores de IQI podem revelar uma contribuição antropogênica em algumas partes do reservatório de Juturnaíba. Comparando as três estações de amostragem do compartimento de Juturnaíba, era esperado o mesmo comportamento do IQI. Entretanto, as estações P4 e P5 mantêm altos valores de IQI, sugerindo influência antropogênica, com principalmente esgoto doméstico, além do descarte do lodo de rejeito, enriquecido em Al, pela estação de tratamento de água.

Ainda sobre a avaliação das contribuições da geologia e das atividades antropogênicas, a Figura 9 mostra o diagrama das razões $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Na}^+]$ vs. $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$ também reportado por Gaillardet et al.,⁴⁵ apresentando diferentes campos para os principais grupos de rochas, a saber, rochas silicáticas, carbonáticas e evaporíticas. É

observado que amostras dos três compartimentos fluviais dominados por processos intempéricos ($\text{IQI} \leq 40\%$) estão localizadas no campo das rochas silicáticas, as quais são os principais litotipos (rochas granitóides/gnáissicas). A maioria das amostras dos três compartimentos fluviais dominados por fontes antropogênicas ($\text{IQI} \geq 70\%$) está concentrada próxima ao campo das rochas evaporíticas e este comportamento é explicado por concentrações elevadas de alguns íons, tais como Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ e NO_3^- , fornecidos pelo despejo de esgoto e atividades agrícolas. As amostras com valor de IQI entre 40 e 50%, as quais ainda representam o domínio de processos intempéricos, possuem quase o mesmo comportamento das amostras com $\text{IQI} \geq 70\%$, com a maioria das amostras próximas ao campo das rochas silicáticas. Todavia, as amostras com IQI entre 50 e 70% possuem um comportamento aleatório, atingindo os três campos de predomínio das rochas, com destaque para as amostras dos compartimentos dos rios e de Juturnaíba. Este comportamento pode ser resultado da influência do período de alta pluviosidade, onde haveria a mistura diversas fontes da carga iônica nos três compartimentos fluviais.

Figura 9. Diagrama das razões $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Na}^+]$ vs. $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$ para os quatro grupos de valores IQI indicados para os três compartimentos fluviais

5. Conclusão

A bacia de drenagem do rio São João apresenta grande diversidade de atividades antropogênicas, as quais impactam diretamente na qualidade da água, como visto pelas concentrações de alguns metais traços. O principal fator de controle da química da água é a pluviosidade regional, podendo concentrar ou diluir os constituintes da água, dependendo do íon e da predominância da atividade antrópica. Apesar dos três compartimentos fluviais mostrarem diferentes características, como vazão, geologia e atividades humanas, estes apresentam similaridades quanto ao

comportamento de alguns íons ao longo do período amostrado, principalmente os metais traços. Os valores de IQI corroboram a grande influência da pluviosidade através da “lavagem” da bacia pelas chuvas (altas vazões para este período). Entretanto, o uso do IQI para alguns propósitos, tal como relacionar a química da água com a composição da rocha, pode levar a interpretações errôneas, como visto para valores de IQI > 70% nos diagramas de mistura (razões $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Na}^+]$ vs. $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$).

Referências Bibliográficas

- ¹ Falkenmark, M. *Macro-scale water supply/demand comparison on the global scene*. Stockholm, 1986.
- ² Foster, R. B.; Charlesworth, S. M. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. *Hydrological Processes* **1996**, *10*, 227. [CrossRef]
- ³ Chapman, D. *Water quality assessments - A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, 2a. ed.. Chapman and Hall: New York, NY, 1996.
- ⁴ Ongley, E. *Modernization of water quality programs in developing countries: issues of relevancy and cost efficiency*. Water Quality International, 1998.
- ⁵ Pesce, S. F.; Wunderlin, D. A. Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City (Argentina) on Suquia River. *Water Research* **2000**, *34*, 2915. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Rebouças, A. C.; Braga, B.; Tundisi, J. G. *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 2a. ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2002.
- ⁷ Lima, J. E. F. W.; Ferreira, R. S. A.; Christofidis, D. *O uso da irrigação no Brasil. Em: Estado das águas no Brasil: Perspectivas de gestão e informação de recursos hídricos*. SIH/ANEEL/MME; SRH/MMA, 1999.
- ⁸ ANA - Agência Nacional de Águas. *A evolução da gestão dos recursos hídricos no Brasil*, 2002.
- ⁹ ANA - Agência Nacional de Águas. *Caderno de recursos hídricos: Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil*. Ministério do Meio Ambiente. Brasília – DF, 2005.
- ¹⁰ UNESCO - International Hydrological Programme. *World water resources at the beginning of the 21st Century*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- ¹¹ INEA. *Elaboração do plano estadual de recursos hídricos do Estado do Rio de Janeiro. Estudos Hidrológicos e Vazões Extremas*. Relatório técnico, 2014.
- ¹² Brasil. Ministério do Meio Ambiente. *Plano de manejo da área de proteção ambiental da bacia do rio São João/Mico Leão-Dourado*. Brasília, 2008.
- ¹³ Baird, C. *Environmental Chemistry*. 2a.ed. Bookman: Ontario, 1998.
- ¹⁴ Forstner, U.; Wittman, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer Verlag: Berlin, 1983.
- ¹⁵ Boniforti, R.; Bacciola, D.; Niccolai, I.; Ruggiero, R. Selective extraction as estimate of bioavailability of As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in marine sediments collected from the Central Adriatic Sea. *Environmental Technology Letters* **1988**, *9*, 117. [CrossRef]
- ¹⁶ Carballeira, A.; Carral, E.; Puente, X.; Villares, R. Regional-scale monitoring of coastal contamination, nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (Northwest Spain). *International Journal of Environmental Pollution* **2000**, *13*, 1. [CrossRef]
- ¹⁷ Arias, M.; Perez-Novo, C.; Osorio, F.; Lopez, E.; Soto, B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal Colloidal Interface Science* **2005**, *288*, 21. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Marques, E. D.; Sella, S. M.; Bidone, E. D.; Silva-Filho E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil. *Journal of South American Earth Science* **2010**, *30*, 176. [CrossRef]
- ¹⁹ Marques E. D.; Tubbs D.; Gomes O. V. O.; Silva-Filho E. V. Influence of acid sand pit lakes in surrounding groundwater chemistry, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* **2012**, *112*, 306. [CrossRef]
- ²⁰ Rose, A. W.; Hawkes, H. E.; Webb, J. S. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press: London, 1979.
- ²¹ Licht, O. A. B. *Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos*. CPRM: Rio de Janeiro, 1998.
- ²² Silva-Filho, E. V.; Marques, E. D.; Vilaça, M. Gomes, O. V. O.; Sanders, C. J.; Kutter, V. T. Distribution of trace metals in stream sediments along the Trans-Amazonian Federal Highway, Pará State, Brazil. *South American Earth Sciences* **2014**, *54*, 182. [CrossRef]

- ²³ Cunha, S. B. *Impactos das Obras de Engenharia sobre o Ambiente Biofísico da Bacia do Rio São João (Rio de Janeiro - Brasil)*. Rio de Janeiro: Relatório técnico, 1995.
- ²⁴ INEA. Instituto Estadual do Ambiente. *Relatório de Situação, Ano II (2011-2012) Região hidrográfica VI (Lagos/São João)*. Planejamento e Gestão: Relatório técnico, 2012.
- ²⁵ Reis, A. P. *Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Folhas: Morro De São João e Barra De São João*. Escala: 1:50.000. Niterói: DRM, 1998.
- ²⁶ Coe, H. H. G.; Carvalho, C. N.; Souza, L. O. F. & Soares, A. Peculiaridades Ecológicas da Região de Cabo Frio, RJ. *Revista Tamoios* **2007**, 3, 1. [\[Link\]](#)
- ²⁷ Suguio, K. *Tópicos de Geociências para o Desenvolvimento Sustentável: as Regiões Litorâneas*. Revista do Instituto de Geociências. USP: Série Didática, 2003.
- ²⁸ Fonseca, A. C. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1993.
- ²⁹ Campos Neto, M. C.; Figueiredo, M. C. H. *Resumos do 36º Congresso Brasileiro de Geologia*, Natal, 1993.
- ³⁰ Valladares, C. S. 1996. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1996.
- ³¹ Schmitt, R. S. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- ³² Moraes, J. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.
- ³³ Mota, C. E. M.; Geraldês, M. C.; Almeida, J. C. H.; Vargas, T.; Souza, D. M.; Loureiro R. O.; Silva, A. P. Características Isotópicas (Nd e Sr), Geoquímicas e Petrográficas da Intrusão Alcalina do Morro do São João: Implicações Geodinâmicas e Sobre a Composição do Manto Sublitosférico. *Revista do Instituto de Geociências* **2009**, 9, 89. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ Martin, L.; Suguio, K.; Dominguez, J. M. L.; Flexor, J. M.. *Geologia do Quaternário Costeiro do litoral norte do Rio de Janeiro e do Espírito Santo*. São Paulo: FAPESP/CPRM, 1997.
- ³⁵ Almeida, R. M. R.; Lauria, D. C., Ferreira, A. C.; Sracek O. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* **2004**, 73, 323. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- ³⁶ Silva Jr., G.C. ACOST-RIO: *Estudo da Intrusão Marinha em Aquíferos Costeiros entre os Municípios de Niterói e Rio das Ostras* – RJ. PADCT-FINEP. Relatório técnico. UFRJ: Rio de Janeiro, 2005.
- ³⁷ Mohanambal R.; Puvaneswari, S. A study on the acute toxicity of lead nitrate ($Pb(NO_3)_2$) on the freshwater fish *Catla catla*. *International Journal of Current Research* **2013**, 8, 2151. [\[Link\]](#)
- ³⁸ Hem, J. D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. US Geological Survey. Water Supply Paper: New York, 1985.
- ³⁹ Faure, G. *Principles and Applications of Geochemistry*. Prentice Hall: New Jerewy, 1998.
- ⁴⁰ Krauskopf, K. B., Bird, D. K. *Introduction to Geochemistry*. WCB McGraw-Hill: Boston, 1995.
- ⁴¹ Drever, J. I. *The geochemistry of natural waters*. USA: Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1998.
- ⁴² McSween, H. Y.; Richardson, S. M.; Uhle, M. E. *Geochemistry: Pathways and Processes*. Columbia University Press: New York, 2003.
- ⁴³ Pacheco, F. A. L.; Weijden C. A. Contributions from water-rock interactions to the composition of groundwater in areas with sizeable anthropogenic input. A case study of the Fundão area, central Portugal. *Water Resource Research* **1996**, 32, 3553. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁴ Huizenga, J. M. Characterisation of the inorganic chemistry of surface waters in South Africa. *Water SA* **2011**, 37, 401. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁵ Van der Weijden, C. H.; Pacheco, F. A. L. Hydrochemistry in the Vouga River basin (central Portugal): Pollution and chemical weathering. *Applied Geochemistry* **2006**, 21, 580. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁶ Gaillardet, J.; Dupré, B.; Louvat, P.; Ilège C. J. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **1999**, 159, 3. [\[CrossRef\]](#)