



DEPOSIÇÕES ATMOSFÉRICAS E INTERCÂMBIO COM A COPA DA FLORESTA NO MACIÇO DO ITATIAIA, RJ, NA ESTAÇÃO DAS CHUVAS

C.M.P. da Costa & W.Z. de Mello

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química - UFF, CEP 24020-007, Niterói, RJ

Recebido em 04/97; aprovado para publicação em 03/98

ABSTRACT

The Itatiaia massif is located between the two largest metropolitan zones of the country, Rio de Janeiro and São Paulo, and most of it is occupied by the Atlantic Forest, the dominant forest type covering elevated areas of both serra do Mar and serra da Mantiqueira. This study was conducted to estimate the nutrient transfer rates from the atmosphere to forest canopy and from later to the soil surface in the Campo Belo river basin (Itatiaia massif). Nutrient transport was investigated based on bulk deposition, wet deposition and throughfall. Bulk deposition was sampled at 3 sites along an elevation gradient (760 m, 1950 m and 2400 m), wet deposition at 1 site (760 m) and throughfall at 2 sites (~760 m). Samples were collected during January-February 1995 and analyzed for electric conductivity, pH, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ and H₄SiO₄. Incident precipitation pH varied from 4,6 to 5,9. In the case of some constituents, concentrations were frequently below the analytical detection limit. For instance, the turbidimetric method applied for SO₄²⁻ analysis was not sensitive enough for the detection of this anion, in most of the samples. The greatest wet deposition rates were found for NO₃⁻, H⁺ and NH₄⁺. The most significant difference between bulk and wet deposition rates was verified for NO₃⁻, with a difference of ~ 22 μmol m⁻² day⁻¹ between the former and the latter. Throughfall deposition rates were greater than wet deposition rates (due to canopy leaching) for most of the dissolved constituents (mainly K⁺ and HCO₃⁻), except H⁺ and NO₃⁻.

RESUMO

Localizado entre as duas maiores zonas metropolitanas do país, São Paulo e Rio de Janeiro, o maciço do Itatiaia mantém preservada uma vasta área de Floresta Atlântica, característica das áreas de relevo elevado das Serras do Mar e Mantiqueira. Este estudo teve como objetivo principal estimar o aporte de nutrientes da atmosfera para a copa da floresta e desta para o solo, na bacia do rio Campo Belo, no maciço do Itatiaia. As formas de deposição investigadas foram a total, úmida e interna. A deposição total foi amostrada em 3 pontos ao longo de um gradiente topográfico (760 m, 1950 m e 2400 m), a deposição úmida em 1 ponto (760 m) e a deposição interna em 2 pontos (~760 m). As amostras foram coletadas no período de janeiro e fevereiro de 1995 e analisadas para condutividade elétrica, pH, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ e H₄SiO₄. Na precipitação incidente, o pH variou de 4,6 a 5,9. As baixas concentrações impuseram dificuldades à determinação analítica de algumas das substâncias dissolvidas. O método turbidimétrico, utilizado para análise de SO₄²⁻, por exemplo, não permitiu a detecção deste íon na maioria das amostras investigadas. As maiores taxas de deposição, via precipitação incidente, foram dos íons NO₃⁻, H⁺ e NH₄⁺. A diferença mais significativa entre a deposição total e a úmida foi para NO₃⁻, que apresentou uma diferença de ~22 μmol m⁻² dia⁻¹. A deposição interna apresentou maior enriquecimento em relação à deposição úmida para a maioria das substâncias dissolvidas (principalmente K⁺ e HCO₃⁻), exceto H⁺ e NO₃⁻.

INTRODUÇÃO

A deposição atmosférica tem participação nos processos químicos, físicos e biológicos dos solos, plantas e águas superficiais, bem como no ciclo de nutrientes em ecossistemas. A quantificação das taxas de transferência de elementos químicos essenciais entre os ecossistemas florestais e outros compartimentos (p. ex. atmosfera, litosfera e hidrosfera) é necessária para o conhecimento da dinâmica dessa inter-relação. Esse conhecimento é de fundamental importância para o controle das atividades humanas que, direta ou indiretamente, interferem nos ciclos biogeoquímicos desses sistemas.

A copa das florestas constitui um meio receptor de partículas atmosféricas e gases, em virtude de sua capacidade de retenção dessas substâncias e sua grande área superficial (muitas vezes superior à superfície plana compreendida pela copa). A deposição dessas substâncias pode ter efeito benéfico, como no aspecto nutricional das plantas, ou maléfico, quando ocorre a absorção de poluentes atmosféricos em níveis tóxicos à vegetação. A interação entre a deposição atmosférica e a copa da floresta tem sido abordada em diversos estudos realizados em regiões de clima temperado e que já sofrem os efeitos da poluição atmosférica (Lindberg *et al.*, 1984; Lindberg *et al.*, 1986; Krahl-Urban *et al.*, 1988; Lindberg *et al.*, 1990; Lindberg & Lovett, 1992; Duyzer *et al.*, 1992; Ferm, 1993; Duyzer *et al.*, 1994).

No Brasil, os ecossistemas florestais da Região Sudeste estão potencialmente sujeitos a sofrer os efeitos da poluição atmosférica, em virtude da cri-

ação de pólos industriais e do crescimento do número de veículos automotores. Estudos das deposições atmosféricas e sua interação com a copa da floresta na Região Sudeste do Brasil são escassos e restritos às áreas costeiras (Silva Filho, 1985; Lopes, 1994; Leitão Filho, 1993; Domingos *et al.*, 1995). Silva Filho (1985) estudou o intercâmbio dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^- , entre a precipitação incidente e o dossel da floresta, na bacia do Alto Rio Cachoeira (Parque Nacional da Tijuca, RJ). Na mesma bacia, Lopes (1994) efetuou estudo semelhante, incluindo os íons SO_4^{2-} e NO_3^- , além daqueles investigados por Silva Filho. Leitão Filho (1993) e Domingos *et al.* (1995) examinaram o intercâmbio de nutrientes e alguns micronutrientes, entre o material depositado da atmosfera e o dossel da floresta da Reserva Biológica de Paranapiacaba (SP), quando esta já vinha sofrendo os efeitos da poluição, oriunda do complexo industrial de Cubatão. Em florestas de encosta, a deposição atmosférica resultante do transporte advectivo de gases e partículas (naturais e poluentes) é facilitada pelo relevo, já que a deposição seca (principalmente aquela sob controle da força gravitacional) depende, essencialmente, de propriedades da superfície receptora. Sendo assim, a floresta, em si, contribui para o aumento da deposição seca, devido à grande área superficial constituída pelas folhas que compõem o dossel.

O objetivo deste estudo foi investigar o aporte atmosférico de espécies inorgânicas solúveis na bacia do rio Campo Belo, a principal do maciço do Itatiaia (RJ), através da quantificação da deposição úmida (transferência por meio

da chuva), da deposição total (transferência por meio da chuva e deposição seca combinadas) e da deposição interna (chuva recolhida sob o dossel da floresta). A bacia hidrográfica do rio Campo Belo oferece condições favoráveis para o desenvolvimento de um estudo dessa natureza, pois apesar da flora primitiva, de algumas áreas do maciço, ter sofrido bastante com a influência humana, durante as duas primeiras décadas deste século, decorrente do extrativismo madeireiro e das atividades agropecuárias, atualmente, esta encontra-se sob proteção de uma unidade de conservação ambiental de controle do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), o Parque Nacional do Itatiaia (PNI).

METODOLOGIA

Área de estudo

A bacia do rio Campo Belo está situada na vertente S-SE do maciço do Itatiaia, pertencente ao sistema montanhoso da serra da Mantiqueira. A bacia possui uma área de aproximadamente 60 km², estendendo-se desde as vertentes do planalto do Itatiaia (~2400-2600 m de altitude) até a margem esquerda do rio Paraíba do Sul (~400 m). Nesta vertente, acima de aproximadamente 600 m de altitude, a bacia encontra-se dentro dos limites do PNI. O maciço é um complexo alcalino formado por rochas do tipo nefelina-sienitos, foiaítos, pulaskitos, quartzo-sienitos, brechas e granitos alcalinos (Lamego, 1938; Ribeiro Filho, 1967). Os solos são constituídos, predominantemente, pelas classes latossolos, cambissolos e solos litólicos (Antonello,

1983). Devido às elevadas altitudes do maciço (máxima de 2787 m), as manifestações pluviométricas se dão, principalmente, através de chuvas orográficas. A precipitação anual é da ordem de 2400 mm no planalto e 1700 mm nas altitudes inferiores, com cerca de 72% da precipitação ocorrendo no período de novembro a março (Brade, 1956). A formação florestal do Itatiaia consiste em Floresta Ombrófila Densa de Montana (até ~1500 m) e Alto-Montana (Mata Nebular) (1500 até ~2100 m), e em Campo Altimontano (região do planalto). A constituição da cobertura vegetal do maciço do Itatiaia encontra-se detalhadamente descrita em Brade (1956).

Amostragem

Durante 45 dias do verão de 1995, o Abrigo 3 do PNI foi utilizado como local de apoio à execução das atividades de campo, referentes ao presente estudo. As formas de deposição atmosférica estudadas foram: deposição úmida, deposição total e deposição interna. Em inglês, estas designações correspondem, respectivamente, a *wet deposition*, *bulk deposition* e *throughfall*. A Figura 1 mostra a localização dos pontos de coleta na bacia do rio Campo Belo.

A amostragem de deposição úmida foi efetuada em um único local da bacia, na clareira em frente ao Abrigo 3 do PNI, a 760 m de altitude. Para a coleta de amostra de chuva foi utilizado um funil plástico, com 10 cm de diâmetro (área = 78,5 cm²), acoplado a um frasco de polietileno com capacidade para 500 cm³ (conjunto designado coletor DU). O coletor foi fixado, a 1,7 m do chão, na extremidade de um tubo de PVC rígido de 60 mm de diâmetro.

O procedimento de amostragem da deposição úmida consistiu na instalação do coletor, no início do evento, e sua remoção, no final do mesmo. Este coletor foi adequado para precipitações inferiores a 64 mm, devido à capacidade máxima do frasco, e superiores a 13 mm, devido ao volume mínimo necessário para todas as determinações físico-químicas (~100 cm³). As coletas de deposição úmida foram efetuadas no período de 13 de janeiro a 20 de fevereiro.

As amostras de deposição total foram recolhidas em coletores instalados em altitudes variadas na bacia do rio Campo Belo. Um, a 760 m (a uma distância de ~2 m do coletor DU), na clareira do Abrigo 3 (coletor DT1); um segundo, a 1950 m, numa clareira situada no ponto de maior elevação no caminho que conduz às torres de transmissão de televisão (coletor DT2); e um terceiro, a 2400 m, na estação de Furnas do planalto (coletor DT3). Estes coletores foram idênticos àquele utilizado para coleta da deposição úmida (DU). O período de exposição dos coletores de deposição total variou de 3 a 7 dias. No momento do recolhimento das amostras, as faces internas dos funis foram lavadas com água destilada/deionizada, que, por sua vez, foi incorporada à água de chuva acumulada no interior do frasco coletor. Este procedimento se deu sempre que houve ausência de chuva no momento do recolhimento da amostra, permitindo, assim, que todo o material acumulado na superfície interna do funil, oriundo da deposição seca, fosse transferido para o frasco coletor. As lavagens foram efetuadas em movimentos circulares, aplicando-se o mínimo necessário de água para evitar o excesso de diluição. As cole-

tas de deposição total nas 3 altitudes não foram efetuadas exatamente dentro do mesmo período, devido a dificuldades de caráter logístico, sendo assim, as amostragens dos coletores DT1 foram efetuadas de 12 de janeiro a 20 de fevereiro; as do DT2, de 13 de janeiro a 18 de fevereiro, e as do DT3, de 28 de janeiro a 17 de fevereiro.

A coleta de amostras de deposição interna foi efetuada em dois locais, no interior da mata (secundária), que circunda o Abrigo 3. Para isso, foram utilizados dois coletores (DI1 e DI2), distando, aproximadamente, 80 m entre eles. Estes coletores foram idênticos àqueles utilizados para deposição úmida e total. O período de amostragem de DI1 e DI2 seguiu em paralelo à amostragem dos coletores de deposição úmida (DU) e total (DT1 e DT1-B). O procedimento no recolhimento das amostras foi idêntico àquele aplicado para as amostras de deposição total. Folhas e galhos, que, ocasionalmente, caíram no interior dos funis, foram removidos com pinça, durante verificações diárias. As amostragens dos coletores DI1 e DI2 foram realizadas no período de 9 de janeiro a 20 de fevereiro.

As espécies arbóreas que formavam a cobertura vegetal sobre os coletores DI1 e DI2 encontram-se listadas na Tabela 1. A seqüência, por altura, das copas das espécies classificadas aparecem, na tabela, como inferior, média e superior. A classificação taxonômica foi realizada por Sebastião José da Silva Neto, do Jardim Botânico do Rio de Janeiro.

Análises

Logo após o recolhimento das amostras, foram efetuadas (no Abrigo 3) as

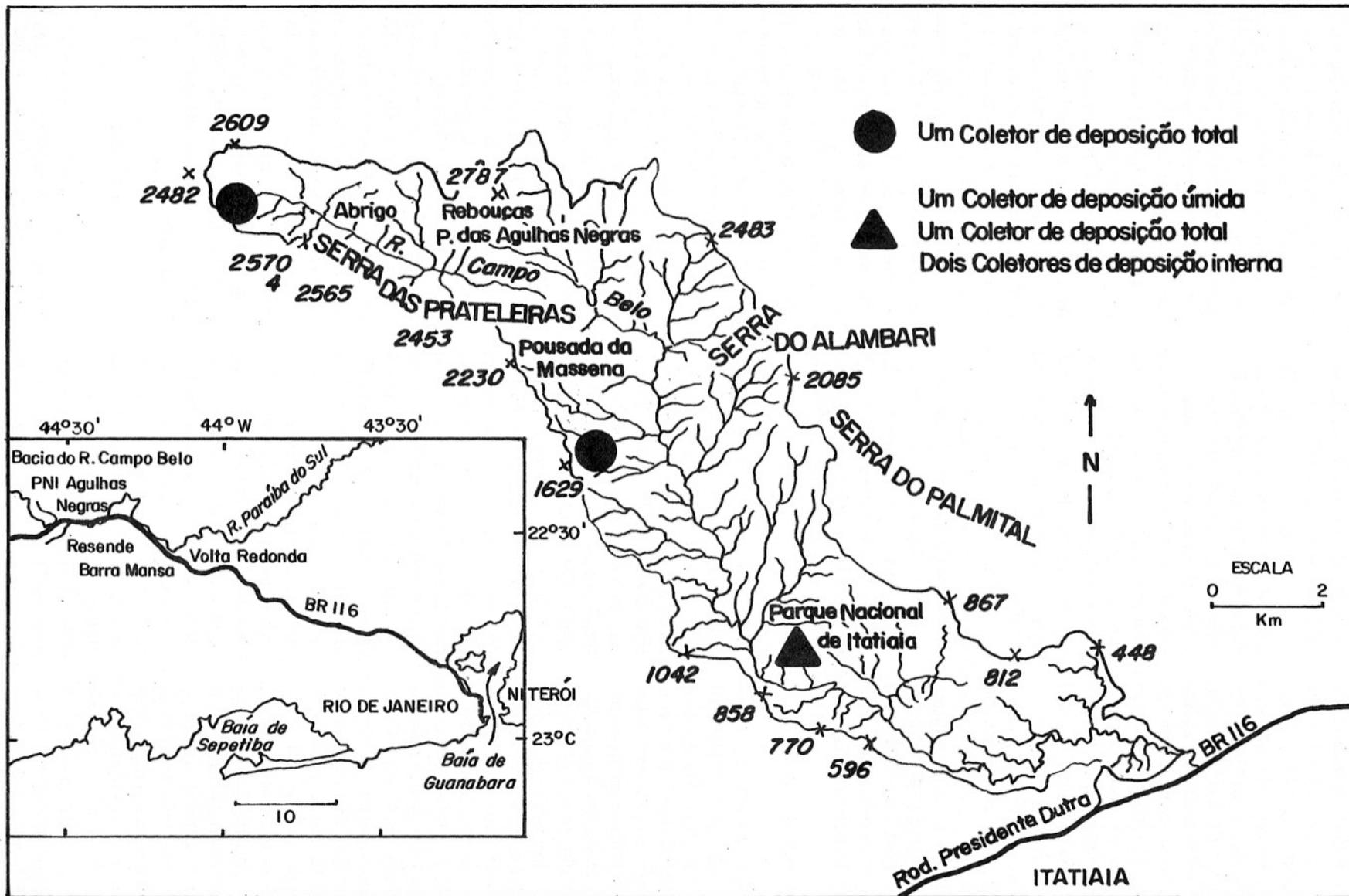


Figura 1 - Mapa de localização dos pontos de amostragem.

Tabela 1 - Espécies arbóreas formadoras da cobertura vegetal sobre os coletores de deposição interna (DI1 e DI2), instalados, a aproximadamente 760 m de altitude, numa área de mata secundária nas adjacências do Abrigo 3 do Parque Nacional do Itatiaia, RJ.

Coletor DI1	
Baixa:	NYCTAGINACEAE - <i>Guapira opposita</i> (Vell.) Reitz Nome vulgar: Maria-Mole ou Carne-de-Vaca
Alta:	SAPINDACEAE - <i>Cupania oblongifolia</i> Camb. Nome vulgar: Camboatá
Coletor DI2	
Baixa:	MELIACEAE - <i>Trichilia pallens</i> DC. Nome vulgar: não possui na região
Intermediária:	PALMEAE (ARECACEAE) - <i>Euterpe edulis</i> Mart. Nome vulgar: Jussara
Alta:	LEGUMINOSAE PAPILIONIDEAE - <i>Clitoria fairchildiana</i> Howard Nome vulgar: Sombreiro

medidas de condutividade, num condutivímetro Digimed modelo CD-2P, e pH, em pH-metros Digimed modelos DM-P e DMPH-2. Para calibração destes instrumentos, foram utilizadas soluções tampões de pH 4,00 e 7,42, e solução 10^{-4} N de KCl (condutividade = $14,9 \mu\text{S cm}^{-1}$) (APHA, 1985). A precisão das leituras de pH e condutividade foram de $\pm 0,02$ unidades de pH e $\pm 0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$. Logo após a medida de pH, foi determinada a alcalinidade, por meio de titulação potenciométrica, com solução de HCl $1,02 \times 10^{-3}$ N ($l_d = 8 \mu\text{M}$). O pH do ponto de inflexão foi de 4,5.

Os cátions Na^+ e K^+ foram analisados por espectrometria de emissão atômica, e Ca^{2+} e Mg^{2+} , por espectrometria de absorção atômica (Baird Atomic modelo A3400). Os limites de detecção (l_d) destes cátions foram inferiores a $0,5 \mu\text{M}$. Para determinação do NH_4^+ , foi aplicado o método da complexação da amônia com hipoclorito e fenol ($l_d = 0,2 \mu\text{M}$). O NO_3^- foi reduzido

a NO_2^- em coluna de Cd, e o NO_2^- , determinado através da formação do complexo diazotizado de coloração púrpura ($l_d = 0,2 \mu\text{M}$). O SO_4^{2-} foi determinado por turbidimetria ($l_d = 10 \mu\text{M}$), o Cl^- , pela formação do complexo do tiocianato férrico ($l_d = 1 \mu\text{M}$), o PO_4^{3-} , pela formação do complexo fosfo-molibdato de antimônio ($l_d = 0,2 \mu\text{M}$) e o H_4SiO_4 , pela formação do ácido molibdo-silícico ($l_d = 0,2 \mu\text{M}$). O espectrofotômetro utilizado nestas determinações foi um Micronal modelo B 342II. A precisão dos resultados das análises das espécies químicas estudadas esteve na faixa de $\pm 10\%$. As taxas de deposição mínima mensuráveis (TDMMs), expressas em $\mu\text{mol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, variaram de acordo com a substância em questão, a área do funil e o volume de água de chuva captado.

Análise dos dados

A mediana das concentrações (μM) de cada grupo de

dados foi utilizada como medida de tendência central e o primeiro e terceiro quartis (Q_1 e Q_3), como uma aproximação à distribuição de frequência. A opção pela aplicação de testes não-paramétricos ocorreu em virtude do número insuficiente de medidas que permitissem a utilização significativa de testes paramétricos. Para fins de comparação, os resultados das concentrações foram, também, normalizados em função dos volumes de chuva, correspondente a cada evento, através do cálculo da média ponderada pelo volume (MPV).

O teste de Wilcoxon foi aplicado aos pares de amostras relacionadas (Conover, 1980; Siegel, 1981), como no caso da comparação dos dados entre os coletores de deposição interna (DI1 e DI2) entre si, e entre estes (individualmente) e o de deposição total (DT1). Nesses casos, os pares de amostras estão relacionados pelos períodos coincidentes de coleta. No caso da comparação

entre os coletores de deposição total (DT1) e deposição úmida (DU), foi aplicado o teste U de Mann-Whitney (Conover, 1980), pois os períodos de coleta não coincidiram. Todos os resultados foram considerados estatisticamente diferentes, quando a hipótese da nulidade (H_0) foi rejeitada para um grau de significância de 5% ($p < 0,05$) para prova unilateral.

A mediana e média ponderada das concentrações (em μM) de cada grupo de dados foi transformada para unidade de fluxo (taxa de deposição, em $\mu\text{mol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$) através da multiplicação pela precipitação acumulada ao longo do período, que totalizou todas as coletas efetuadas em cada coletor. Para os coletores DU e DT1, foram utilizados os dados do pluviômetro de Furnas Centrais Elétricas S.A., localizado a, aproximadamente, 100 m destes coletores e numa altitude de ~ 800 m. No caso dos coletores de deposição interna (DI1 e DI2), foram utilizados os dados do mesmo pluviômetro, descontado o montante retido pela copa das árvores. Para os coletores DT2 e DT3, instalados nas proximidades do Abrigo das Macieiras (~ 1950 m) e no planalto do Itatiaia (~ 2400 m), respectivamente, foram utilizados os dados do pluviômetro de Furnas, localizado a poucos metros do coletor DT3. O elevado limite de detecção do método aplicado para a análise de SO_4^{2-} impôs uma taxa de deposição mínima mensurável (TDMM) em torno de $50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, inviabilizando qualquer discussão referente a esse íon, visto que, na maioria dos casos, as taxas de deposição foram consideradas inferiores a esse valor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Deposição úmida

As Figuras 2a e 2b apresentam as concentrações e as taxas de deposição das espécies químicas analisadas em 9 eventos de chuva (deposição úmida), captados a 760 m de altitude, no maciço do Itatiaia. Outras informações estatísticas, referentes a esses dados, estão

incluídas na Tabela 2. Na maioria dos casos, as médias ponderadas pelo volume (MPVs) das concentrações foram superiores às medianas. Isso se explica em virtude de um certo número de amostras, embora pequeno, ter apresentado concentrações elevadas e paralelamente associadas a pequenos volumes de chuva. As taxas de deposição foram calculadas a partir do produto das MPVs e das medianas das concentra-

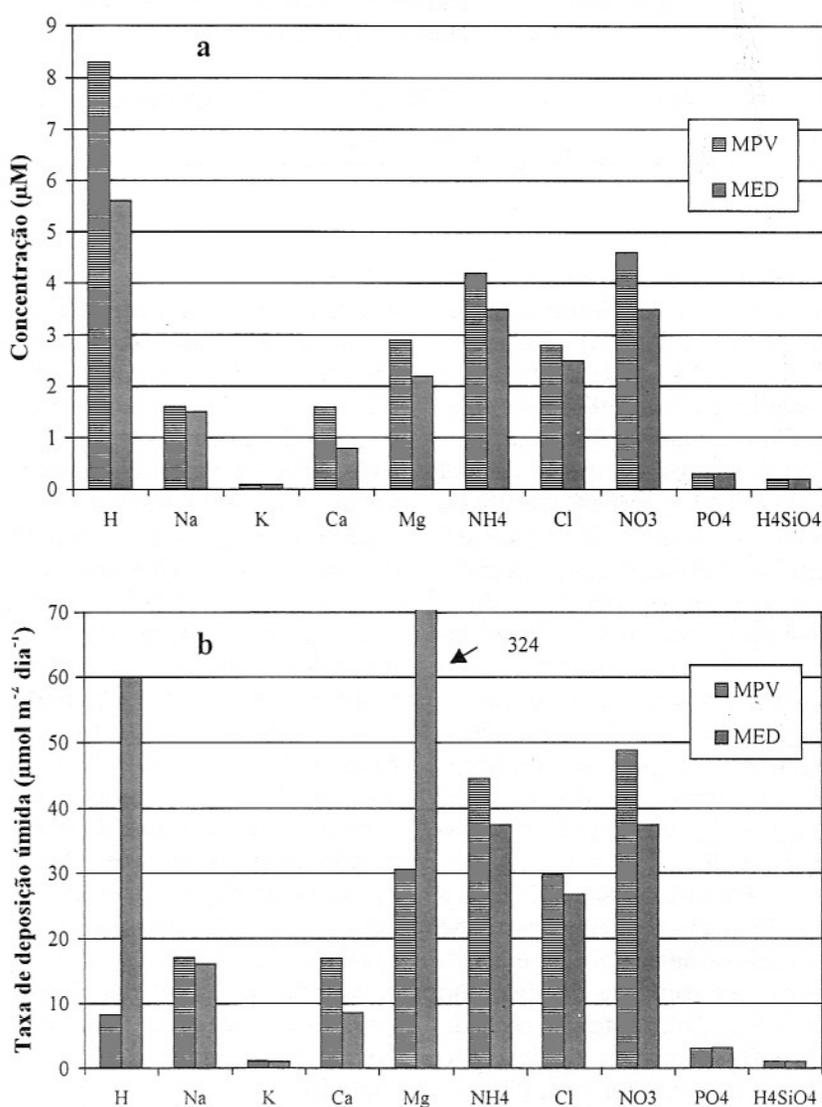


Figura 2 - Concentrações (a) e taxas de deposição úmida (b), a, aproximadamente, 760 m de altitude, em frente ao Abrigo 3 do Parque Nacional do Itatiaia, RJ. Valores calculados a partir das médias ponderadas pelo volume (MPV) e medianas (MED) das concentrações.

Tabela 2 - Valores de pH, concentrações (μM) e taxas de deposição úmida ($\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$) obtidos de um coletor de deposição úmida, instalado, a aproximadamente 760 m de altitude, ao lado do Abrigo 3 do Parque Nacional do Itatiaia, RJ.

	Concentração				Taxa de Deposição Úmida ^a		
	MPV	MED	Q ₁	Q ₃	MPV	MED	N* (N = 9)
pH	5,1	5,3	5,1	5,3	-	-	9
H ⁺ ^b	8,3	5,6	4,8	8,9	88,3	59,9	9
Na ⁺	1,6	1,5	0,2	2,9	17,1	16,1	7
K ⁺	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,2	<1,1	1
Ca ²⁺	1,6	0,8	0,4	1,3	17,0	8,6	7
Mg ²⁺	2,9	2,2	0,8	4,3	30,7	23,5	8
NH ₄ ⁺	4,2	3,5	1,2	4,6	44,5	37,5	7
Cl ⁻	2,8	2,5	0,5	3,4	29,7	26,8	5
NO ₃ ⁻	4,6	3,5	2,8	6,9	48,9	37,5	9
PO ₄ ³⁻	0,3	0,3	0,3	0,4	3,1	3,2	7
H ₄ SiO ₄	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1,1	<1,1	0

MPV média ponderada pelo volume

MED mediana

^a taxas de deposição calculadas para uma precipitação média diária de 10,7 mmdia⁻¹^b calculado a partir do pHQ₁, Q₃ primeiro e terceiro quartis

N número de amostras analisadas

N* número de amostras com concentrações superiores aos limites de detecção

ções pela precipitação média diária (10,7 mmdia⁻¹), representativa do total de dias amostrados para deposição úmida, obtida de um pluviômetro instalado próximo à sede do Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e cerca de 100 m do Abrigo 3.

As amostras de chuva apresentaram condutividade bastante baixa, variando de 1 a 15 μScm^{-1} (mediana = 2 μScm^{-1} ; Q₁ e Q₃ = 2 e 3 μScm^{-1}). O pH variou de 4,6 a 5,9 (mediana = 5,3), mostrando uma tendência à ocorrência de acidez inferior àquela do equilíbrio com o dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (pH = 5,6). Em regiões tropicais, os valores de pH de chuvas inferiores a 5,6 resultam da predominância de ácidos fortes, como o sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃), ou mesmo de ácidos orgânicos fracos, como o fórmico (HCOOH) e acético

(CH₃COOH), em relação às bases, como o amônio (NH₃) e carbonato de cálcio (CaCO₃) (Galloway *et al.*, 1982; Galloway & Gaudry, 1984; Andreae *et al.*, 1988; Andreae *et al.*, 1990; Sanhueza *et al.*, 1991).

Os valores de pH das chuvas no maciço do Itatiaia foram semelhantes àqueles observados em regiões remotas da Amazônia central, durante o período chuvoso (Andreae *et al.*, 1990). A variação entre pH mínimo e máximo foi, entretanto, bastante inferior àquelas observadas em chuvas de regiões de atmosfera poluída, como nos casos das cidades de São Paulo, onde há registros de valores de pH entre 2,7 e 6,3 (Forti *et al.*, 1990), e do Rio de Janeiro, com valores na faixa de 3,7 a 6,2 (de Mello *et al.*, 1995). O procedimento de coleta adotado nos trabalhos de Forti *et al.* (1990) e de Mello *et al.* (1995)

possibilita a comparação à deposição úmida de Itatiaia, visto que neles a influência da deposição seca foi minimizada.

As concentrações de NH₄⁺ na deposição úmida de Itatiaia foram bem inferiores às concentrações verificadas no centro urbano de São Paulo (38 μM) (Forti *et al.*, 1990), porém dentro da faixa de concentrações encontradas em amostras de chuva na Amazônia central (proximidades de Manaus) durante o período chuvoso (1,9 a 4,7 μM , correspondendo a taxas de deposição de 21,9 e 36,3 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$) (Andreae *et al.*, 1990). No centro da cidade de Niterói, a deposição média de NH₄⁺, no período entre setembro de 1988 e agosto de 1989, foi de 98 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (de Mello & Souza, 1993).

No maciço do Itatiaia, as medianas das taxas de deposição de Na⁺ e Cl⁻, íons de proce-

dência predominantemente marinha, foram respectivamente 16,1 e 26,8 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Na Amazônia central, Andreae *et al.* (1990) registraram, no período das chuvas, taxas de deposição úmida na faixa de 33,9 a 41,3 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Na^+ e de 30,8 a 45,5 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Cl^- . Para Andreae e colaboradores, esses valores foram surpreendentemente altos, considerando a distância entre a região de estudo (arredores de Manaus) e o mar. Eles atribuíram isso ao rápido transporte advectivo de massas de ar, de origem marinha, em direção ao continente. As baixas taxas de deposição de Na^+ e Cl^- , no maciço do Itatiaia, podem ser explicadas pela procedência continental das massas de ar que deram origem à precipitação e/ou, em se tratando de massas de ar de procedência oceânica, é possível que grande parte dos aerossóis marinhos tenham sido depositados nos contrafortes da serra do Mar. Todavia, estas hipóteses necessitam ser testadas.

A concentração de K^+ na água da chuva de Itatiaia ($<0,1 \mu\text{M}$) foi muitas vezes inferior à observada na cidade de São Paulo, $5 \mu\text{M}$ (Forti *et al.*, 1990), e Amazônia central, $1,6-1,8 \mu\text{M}$ (Andreae *et al.*, 1990). A parcela dessa concentração de K^+ originária do oceano (transportada pelo aerossol marinho) pode ser estimada com base na concentração de Na^+ , frequentemente utilizada como traçador para a estimativa, em águas de chuva e aerossóis, da fração iônica procedente do mar (Wagner & Steele, 1989). Esse cálculo conduz a uma concentração de K^+ de $0,03 \mu\text{M}$, valor 3 vezes menor que o limite de detecção analítico desse íon no presente trabalho. Isso sugere que, se houve enriquecimento

de K^+ , a razão molar K^+/Na^+ não foi 3 vezes superior a razão K^+/Na^+ no aerossol marinho (i.e. $3 \times 0,022$). A baixa taxa de transferência, da atmosfera para a superfície, de K^+ ($<1,1 \mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) pelas chuvas sugere que, no maciço do Itatiaia, a contribuição de origem continental, para a deposição desse íon, possa ser insignificante nesta época do ano.

A taxa de deposição úmida de Mg^{2+} superou a de Ca^{2+} no maciço Itatiaia. Fato semelhante a esse foi verificado em áreas mais próximas ao litoral, como Ubatuba, SP (Vieira *et al.*, 1988), e maciço da Tijuca, RJ (Silva Filho, 1985). Em áreas continentais, porém, as concentrações e fluxos de Ca^{2+} tendem a prevalecer sobre as de Mg^{2+} (Vieira *et al.*, 1988; Andreae *et al.*, 1990; Forti *et al.*, 1990). Usando as concentrações como MPV e mediana, as razões molares $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ nas chuvas do maciço do Itatiaia foram 1,8-1,5 e 1,0-0,5, respectivamente. Esses valores superaram, em mais de uma ordem de grandeza, as razões molares $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ na água do mar, cujos valores são, respectivamente, 0,113 e 0,022. Esse enriquecimento para Ca^{2+} e Mg^{2+} não ocorre em chuvas de regiões remotas oceânicas (Galloway *et al.*, 1982; Galloway & Gaudry, 1984), enquanto, na Amazônia, a ocorrência de elevadas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} em aerossóis atmosféricos durante o período das chuvas foi atribuída ao transporte a longa distância de partículas originárias do solo (Artaxo *et al.*, 1990).

As concentrações de NO_3^- nas chuvas do maciço do Itatiaia durante o verão, *a priori*, permitem classificá-las, no ponto de vista da influência antrópica, como pouco impac-

tadas, uma vez que as concentrações desse ânion assemelham-se àquelas verificadas em regiões remotas (continentais e oceânicas) do planeta, cujos valores, normalmente, situam-se entre 1 e $5 \mu\text{M}$ (Galloway *et al.*, 1982; Galloway & Gaudry, 1984; Andreae *et al.*, 1990). Em São Paulo, a MPV das concentrações de NO_3^- nas chuvas, que ocorrem no centro urbano, é da ordem de $30 \mu\text{M}$ (Forti *et al.*, 1990). Por outro lado, apesar das baixas concentrações de NO_3^- nas chuvas do maciço do Itatiaia, a elevada precipitação nos meses de verão torna os valores das taxas de deposição mais significativos. Em Niterói, foi verificada uma taxa de deposição de NO_3^- da ordem de $69 \mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (de Mello & Souza, 1993).

Deposição total

A deposição total representa a combinação da deposição úmida (substâncias dissolvidas na chuva), deposição seca (sedimentação e interceptação de partículas e absorção de gases) e deposição oculta (substâncias dissolvidas nas gotículas de neblina e nuvem).

As Figuras 3a e 3b apresentam os resultados das taxas de deposição dos coletores destinados à determinação da deposição total, instalados em 3 altitudes diferentes: clareira do Abrigo 3 (DT1; 760 m), platô pouco acima do Abrigo das Macieiras (DT2; 1950 m) e planalto do Itatiaia (DT3; 2400 m). Na Tabela 3, são apresentadas algumas informações relevantes à obtenção desses dados. A aplicação do teste U de Mann-Whitney mostrou não ter havido diferença entre as taxas de deposição total, medidas no coletor DT1, e as taxas de deposição úmida, medidas em

DU, exceto para NO_3^- e Cl^- . Isto sugere que, para a maioria das substâncias investigadas, a contribuição da deposição seca no maciço do Itatiaia foi insignificante durante o verão. Por outro lado, os dados de NO_3^- indicam uma influência significativa da deposição seca, que, por sua vez, pode ser estimada pela diferença entre a deposição total e a deposição úmida. Essa diferença, de $22 \mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, representa (com bases nas medianas) cerca de 37% da deposição total. Esse resultado parece consistente com as observações de Lindberg *et al.* (1986), que determinaram que 63% da deposição total de NO_3^- numa floresta decídua do Tennessee foi atribuída à deposição seca, sendo que 48%, como HNO_3 gasoso, e 15%, como partículas de tamanho superior a $2 \mu\text{m}$. No caso do Cl^- , as taxas de deposição total no coletor DT1 foram abaixo da TDMM desse íon ($5,5 \mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) e, por isso, menores que as taxas de deposição úmida. Isto é atribuído à diluição quando da lavagem do interior do funil (destinado à coleta da deposição total) com água destilada/deionizada, propiciando um aumento do número de amostras que apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do método aplicado para análise de Cl^- . Da mesma forma, isto explicaria os valores de deposição total inferiores aos de deposição úmida para os íons Na^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} , apesar de, ao contrário do Cl^- , não terem sido estatisticamente diferentes.

As medianas dos pHs dos coletores DT1, DT2 e DT3 (Q_1 , Q_3) foram, respectivamente, 5,2 (5,2, 5,4), 5,4 (5,3, 5,4) e 5,4 (5,4, 5,4). O grau de acidez foi semelhante nas três altitudes e ligeiramente maior do que o da

água em equilíbrio com o dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, que fornece pH 5,6 para uma concentração em torno de 360 ppmv. Apesar das medianas dos pHs terem sido semelhantes, as taxas de deposição de H^+ crescem com aumento da altitude, em função do aumento da pluviosidade. Nas altitudes de 1950 m e 2400 m, o número de amostras cujos constituintes inorgânicos dissolvidos apresentaram taxas de deposição superiores ao limite

mínimo detectável foi, em todos os casos, menor ou igual a 4 (para 5 amostras recolhidas). Nesse caso, não convém o uso da estatística (mesmo da não-paramétrica) para verificação de diferenças nas taxas de deposição entre as três altitudes. Nos três coletores, as taxas de deposição mais elevadas foram as de H^+ e NO_3^- . Nos coletores DT1 e DT3, as taxas de deposição de NH_4^+ chegaram a se equiparar às de NO_3^- . Os demais constituintes químicos apresentaram

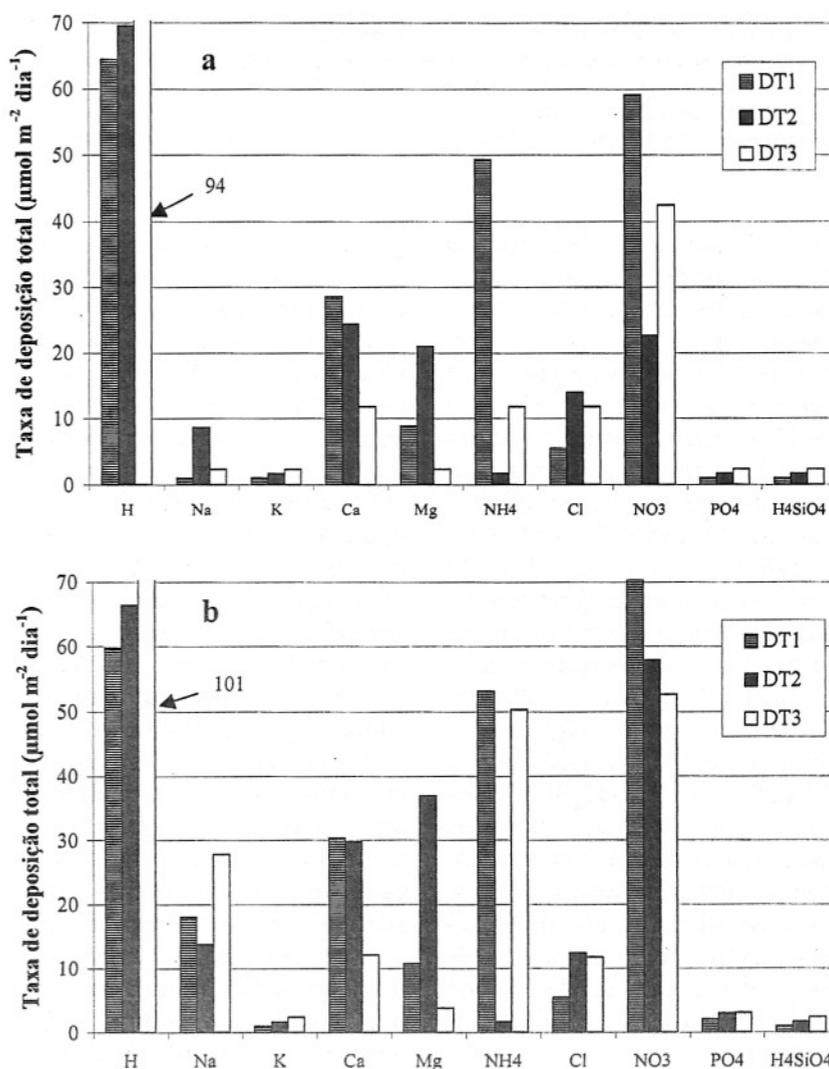


Figura 3 - Taxas de deposição total calculadas a partir das médias ponderadas pelo volume (a) e das medianas (b) das concentrações a aproximadamente 760 m, 1950 m e 2400 m de altitude, na bacia do rio Campo Belo, Parque Nacional do Itatiaia, RJ.

Tabela 3 - Taxas de deposição total ($\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$), calculadas a partir das médias ponderadas pelo volume (MPV) e medianas (MED) das concentrações, nas regiões de Floresta Ombrófila Densa de Montana (DT1) e Alto-Montana (DT2), e de Campo Altimontano (DT3), na bacia do rio Campo Belo, maciço do Itatiaia, RJ.

	DT1 [760 m] (N = 9)			DT2 [1950 m] (N = 5)			DT3 [2400 m] (N = 5)		
	MPV ^a	MED ^a	N*	MPV ^b	MED ^b	N*	MPV ^c	MED ^c	N*
H ⁺	59,7	64,4	9	66,4	69,5	5	100,5	93,8	5
Na ⁺	18,0	<1,0	3	13,8	8,7	3	27,8	<2,4	2
K ⁺	<1,0	<1,0	0	<1,7	<1,7	0	<2,4	<2,4	0
Ca ²⁺	30,3	28,6	8	29,7	24,4	4	12,1	11,8	3
Mg ²⁺	10,8	8,9	7	37,0	21,0	4	3,8	<2,4	2
NH ₄ ⁺	53,2	49,3	7	<1,7	<1,7	0	50,3	11,8	4
Cl ⁻	<5,5	<5,5	0	12,4	14,0	3	<11,8	<11,8	0
NO ₃ ⁻	71,5	59,1	8	57,9	22,7	3	52,7	42,4	4
PO ₄ ³⁻	2,1	<1,0	6	3,0	1,7	3	3,1	<2,4	2
H ₄ SiO ₄	<1,0	<1,0	0	<1,7	<1,7	0	<2,4	<2,4	0

^a taxas de deposição calculadas para uma precipitação média diária de 9,8 mmdia⁻¹

^b taxas de deposição calculadas para uma precipitação média diária de 17,5 mmdia⁻¹

^c taxas de deposição calculadas para uma precipitação média diária de 23,6 mmdia⁻¹

N número de amostras analisadas

N* número de amostras com concentrações superiores aos limites de detecção

taxas de deposição inferiores a $30 \mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (cujas bases de cálculo foram as MPVs das concentrações), exceto o Mg²⁺, cuja taxa de deposição em DT2 foi de $37 \mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. No caso do K⁺ e H₄SiO₄, as taxas de deposição foram, nas três altitudes, inferiores a $2,4 \mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Quando os dados dos coletores instalados nas 3 altitudes são combinados, as médias das taxas de deposição total são as seguintes (em $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$): 75,5 (H⁺), 19,9 (Na⁺), <1,7 (K⁺), 24,0 (Ca²⁺), 17,2 (Mg²⁺), 35,1 (NH₄⁺), 10,1 (Cl⁻), 60,7 (NO₃⁻), 2,7 (PO₄³⁻) e <1,6 (H₄SiO₄). Todavia, a obtenção de resultados mais apurados exigiria a coleta de um número maior de amostras, associada ao uso de técnicas analíticas mais sensíveis para determinação de alguns dos constituintes químicos investigados.

Deposição interna

Da água da chuva que atinge a copa da floresta, uma

parcela retorna para a atmosfera por evaporação, uma outra escoo pelos troncos e o restante atinge o solo após o escoamento sobre a superfície de folhas e ramos (precipitação interna). O contato da água da chuva com a copa promove a lavagem de substâncias procedentes da deposição seca (acúmulo ocorrido nos dias sem chuva), da exsudação de substâncias pela superfície foliar e de produtos da atividade de macro e microorganismos que habitam folhas e galhos. Por outro lado, as folhas e a microflora epífita também absorvem substâncias em contato com sua superfície. Por isso, a composição química da precipitação interna representa o produto da combinação de 3 processos: (1) composição da precipitação incidente, (2) deposição seca (partículas e gases) e (3) transferências na superfície foliar (liberação e absorção de substâncias).

As medianas da precipitação interna medida pelos coletores DI1 e DI2 representa-

ram, respectivamente, 78% e 74% (médias aritméticas = 77% e 78%, respectivamente, para N = 9) das medianas da precipitação incidente, obtida pelo coletor DT1. Esses percentuais variaram de 62% a 105%, no coletor DI1 (Q₁ = 69%, Q₃ = 82%), e de 56% a 132%, no coletor DI2 (Q₁ = 64%, Q₃ = 83%). Os valores abaixo ou acima de 100% indicam, respectivamente, que a precipitação interna, no ponto de amostragem, foi inferior ou superior à precipitação incidente. O caso da precipitação interna superar a incidente ocorreu somente uma vez em cada um dos coletores e em ocasiões distintas. O teste de Wilcoxon indicou que não houve distinção entre as precipitações internas determinadas pelos dois coletores.

O percentual da precipitação interna em relação à precipitação incidente verificada, durante o verão, no maciço do Itatiaia, foi bastante semelhante àquela observada por Franken *et al.* (1982) na flores-

ta amazônica de terra firme (77,7%). A constituição da cobertura florestal que compõe tanto a região estudada quanto as matas amazônicas de terra firme, Floresta Ombrófila Densa, associada à ocorrência de chuvas intensas e de curta duração (características do verão no maciço do Itatiaia e da Amazônia central), são fatores que, possivelmente, contribuem para esta semelhança.

As condutividades das amostras da deposição interna foram superiores a da deposição úmida e da deposição total. As medianas dos coletores DI1 e DI2 foram, respectivamente, $17 \mu\text{Scm}^{-1}$ (Q_1 e $Q_3 = 11$ e $25 \mu\text{Scm}^{-1}$) e $14 \mu\text{Scm}^{-1}$ (Q_1 e $Q_3 = 11$ e $21 \mu\text{Scm}^{-1}$). A acidez da precipitação incidente decresceu ao passar pela copa da floresta, visto que as medianas do pH para DI1 e DI2 foram 6,1 (Q_1 e $Q_3 = 6,0$ e $6,9$) e 6,6 (Q_1 e $Q_3 = 6,5$ e $6,7$), com MPVs de 5,9 e 6,5, respectivamente. O teste de Wilcoxon mostrou que não houve diferença entre os dois coletores, tanto para condutividade, quanto para pH. Três coletores de deposição interna, instalados na serra da Coroa Grande (Mangaratiba, RJ), apresentaram valores de pH (medianas) de 6,3 a 6,5, ao passo que, na chuva, o pH foi de 5,0 (MPV = 4,8) (de Mello, 1996).

As Figuras 4a e 4b mostram as taxas de deposição interna obtidas nos coletores DI1 e DI2. Na Tabela 4, são apresentados dados estatísticos e informações relevantes à obtenção dos valores das taxas de deposição interna. A comparação entre as taxas de deposição dos dois coletores aponta diferença significativa somente para os íons H^+ , Cl^- e HCO_3^- . Na maior parte dos casos, as taxas de deposição, calculadas a par-

tir das MPVs das concentrações, foram superiores às medianas, mostrando, nesse caso também, o efeito da diluição ocasionada pelas maiores precipitações. Os resultados mostram que a deposição interna é enriquecida em relação à deposição úmida para a maioria dos constituintes químicos. As exceções foram os íons H^+ (em DI1 e DI2) e NO_3^- (em DI2), cujas taxas de deposição inter-

na apresentaram déficit em relação à deposição úmida.

O fator de enriquecimento (FE), expresso em %, das substâncias na deposição interna em relação à deposição úmida foi calculado por meio da seguinte expressão:

$$\text{FE} = [(D_i/D_u) - 1] \times 100$$

onde D_i corresponde à taxa de deposição interna e D_u à taxa de deposição úmida.

Os fatores de enriqueci-

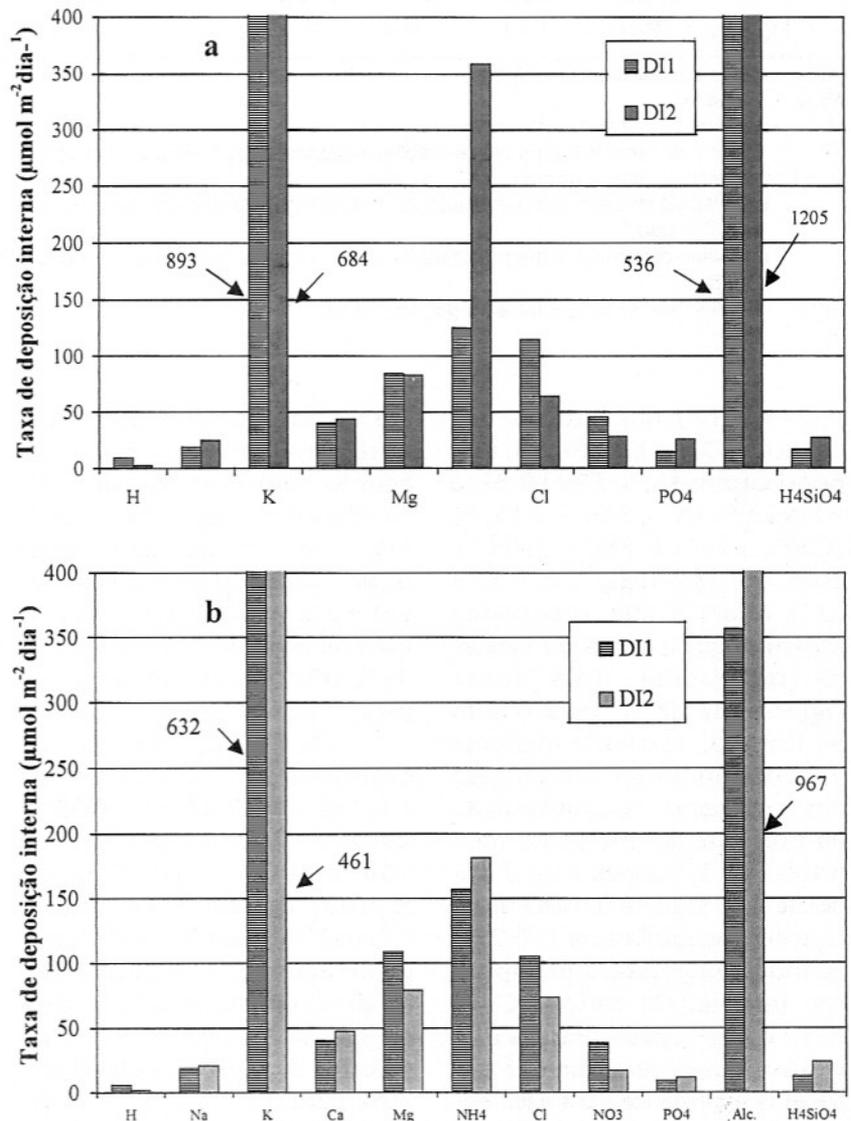


Figura 4 - Taxas de deposição interna calculadas a partir das médias ponderadas pelo volume (a) e das medianas (b) das concentrações, nas proximidades do Abrigo 3 (~760 m de altitude) do Parque Nacional do Itatiaia, RJ.

Tabela 4 - Taxas de deposição interna ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) na região de Floresta Ombrófila Densa de Montana, na bacia do rio Campo Belo, maciço do Itatiaia, RJ.

	DI1 (N = 9)					DI2 (N = 9)				
	MPV ^a	MED ^a	Q ₁	Q ₃	N*	MPV ^b	MED ^b	Q ₁	Q ₃	N*
H ⁺	9,3	5,9	1,1	7,4	9	2,2	2,0	1,6	2,4	9
Na ⁺	18,7	19,3	0,8	49,4	6	24,9	21,1	0,7	44,9	5
K ⁺	893,0	632,3	330,4	2231,1	9	684,0	461,1	419,4	969,9	8 ^c
Ca ²⁺	40,6	40,1	36,3	55,5	9	43,7	47,7	35,5	62,1	8 ^c
Mg ²⁺	84,3	108,9	22,4	145,1	8	83,4	79,5	60,9	107,1	7 ^c
NH ₄ ⁺	125,3	156,7	44,9	206,1	9	358,4	181,5	119,6	231,1	9
Cl ⁻	114,6	105,0	98,0	183,7	8	64,2	73,6	18,2	113,7	8
NO ₃ ⁻	45,7	38,6	13,9	81,1	8	28,2	17,5	2,9	35,7	8
PO ₄ ³⁻	14,9	9,3	7,7	30,0	8	25,8	11,7	5,1	24,1	3
Alc.	536,2	356,7	196,9	1635,9	9	1205,3	966,7	780,8	1635,9	9
H ₄ SiO ₄	16,7	13,1	6,2	23,9	8	27,2	24,1	12,4	36,5	9

MPV média ponderada pelo volume

MED mediana

N número de amostras analisadas

N* número de amostras com concentrações superiores aos limites de detecção

Q₁, Q₃ primeiro e terceiro quartis^a calculada com base numa precipitação interna (água de gotejamento) média diária de 7,7 mmdia⁻¹^b calculada com base numa precipitação interna (água de gotejamento) média diária de 7,3 mmdia⁻¹^c N = 8Alc. alcalinidade = HCO₃⁻ + bases orgânicas fracas

mento (FEs) dos cátions nos coletores DI1 e DI2 foram, respectivamente, $>57 \times 10^3\%$ e $>42 \times 10^3\%$ (K⁺), 366% e 455% (Ca²⁺), 318% e 384% (NH₄⁺), 363% e 238% (Mg²⁺), e 20% e 31% (Na⁺). Estes resultados mostram que a deposição interna representa uma fonte significativa de K⁺ para o solo da floresta, deixando evidente a importância da reciclagem deste nutriente. A contribuição da precipitação incidente para o total de K⁺ depositado à superfície do solo da floresta mostrou ser insignificante ($<0,2\%$) quando comparada à precipitação interna. Os cátions Ca²⁺, NH₄⁺ e Mg²⁺ apresentaram FEs relativamente semelhantes entre eles e cerca de 10 vezes superiores aos do Na⁺. A contribuição da precipitação incidente para o total de Ca²⁺, NH₄⁺ e Mg²⁺ depositado ao solo foi em torno de 20%, enquanto para o

Na⁺, essa contribuição foi de, aproximadamente, 80%. De acordo com Forti & Moreira-Nordemann (1991), na Amazônia, a contribuição da precipitação incidente (período chuvoso) para a deposição desses cátions ao solo foi 10% (K⁺), 51% (Ca²⁺), 65% (NH₄⁺), 8% (Mg²⁺) e 36% (Na⁺).

Os FEs dos ânions nos coletores DI1 e DI2 foram $>421\%$ e $>13 \times 10^2\%$ (HCO₃⁻), 292% e 175% (Cl⁻), e 191% e 266% (PO₄³⁻). Os FEs de H₄SiO₄ foram $>11 \times 10^2\%$ e $>21 \times 10^2\%$, para DI1 e DI2, respectivamente. A contribuição da precipitação incidente para deposição dessas substâncias ao solo foi de, aproximadamente, 30% para o Cl⁻ e PO₄³⁻ e $<6\%$, para H₄SiO₄. As taxas de deposição interna e os FEs do H₄SiO₄ foram ligeiramente superiores aos do PO₄³⁻ (macronutriente), sugerindo uma maior

ciclagem na planta do primeiro em relação ao segundo. Apesar da função do silício na planta ser ainda pouco conhecida, o elemento parece contribuir na resistência ao ataque de fungos e redução da perda de água (Lewin & Reimann, 1969).

A retenção de H⁺ pela copa da floresta foi de 54,0 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (DT1) e 57,8 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (DT2), correspondendo a 90% e 97% da taxa de deposição do hidrogênio livre através da precipitação incidente. Esta retenção pode ser atribuída à substituição por cátions como Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ e a reações com bases fracas na superfície foliar (Lindberg *et al.*, 1984). A protonação de íons HCO₃⁻ e bases orgânicas fracas pode levar a formação de H₂CO₃ (e CO₂ e H₂O) e ácidos carboxílicos que, por sua vez, podem volatilizar para a atmosfera. Na floresta

Amazônica, Talbot *et al.* (1990) observaram a perda por volatilização de ácidos orgânicos diretamente da folhagem da vegetação, com taxas de emissão de 6,3, 5,3 e 0,4 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para os ácidos fórmico, acético e pirúvico, respectivamente.

A retenção de NO_3^- , em relação à deposição úmida, fez-se notar somente no coletor DI2, com uma taxa de retenção de 20 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Já a retenção em relação à deposição total (deposição úmida e seca) foi de 21 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para DI1 e de 42 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para DI2, correspondendo, respectivamente, a 36% e 61% da deposição total. Na Reserva Biológica de Paranapiacaba, Domingos *et al.* (1995) verificaram reten-

ção de NO_3^- (em relação à deposição total) pela copa de floresta da Mata Atlântica, onde a retenção maior (56 $\mu\text{molm}^{-2}\text{dia}^{-1}$) deu-se na área menos afetada pela poluição atmosférica de Cubatão, ao passo que, na área mais afetada, a retenção foi 3 vezes menor. Numa floresta decídua do Tennessee (Waker Branch Watershed), Lindberg *et al.* (1986) observaram retenção de NO_3^- e NH_4^+ pela copa das árvores, durante a primavera. Eles observaram, também, que houve similaridade entre a taxa de NO_3^- retido pela vegetação e a taxa de deposição de NO_3^- sob a forma de HNO_3 gasoso, o que os levou a propor que a deposição seca de HNO_3 foi a forma, preferencialmente, retida pela vegetação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IBAMA; à administração e funcionários do Parque Nacional do Itatiaia, pelo acolhimento e apoio logístico; a Furnas Centrais Elétricas S.A., pelo fornecimento dos dados de pluviosidade; a Cássia de O. Farias, Marcia de S. Fernandes, Angélica R. Soares e Gláucia E. G. Vieira, pela colaboração nos trabalhos de campo e assistência no laboratório; ao CNPq, pelas bolsas de mestrado e iniciação científica; ao Unibanco, pelas bolsas de iniciação científica via PROPP-UFF; ao CNPq, Proj. 520194/94-2; ao FNMA, Proj. 1108/94, e ao Departamento de Meteorologia da UFRJ, pelo empréstimo de equipamentos e apoio logístico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONELLO, L.L. (1983) Gênese de uma seqüência de solos de rochas alcalinas do maciço do Itatiaia, RJ; mineralogia, geoquímica e micromorfologia. Tese de Doutorado. COG em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 260p.
- ANDREAE, M.O.; TALBOT, R.W.; ANDREAE, T.W.; HARRISS, R.C. (1988) Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J. Geophys. Res.*, **93**:1616-1624.
- ANDREAE, M.O.; TALBOT, R.W.; BERRESHEIM, H.; BEECHER, K.M. (1990) Precipitation chemistry in central Amazon. *J. Geophys. Res.*, **95**:16987-16999.
- APHA (American Public Health Association) (1985) Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC, 1268p.
- ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H.; VAN GRIEKEN, R. (1990) Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. *J. Geophys. Res.*, **95**:16971-16985.
- BRADE, A.C. (1956) A flora do Parque Nacional do Itatiaia. Ministério da Agricultura, Serviço Florestal, Parque Nacional do Itatiaia, Boletim nº 5, 85p.
- CONOVER, W.J. (1980) Practical nonparametric statistics. John Willey & Sons, New York, 493p.
- DE MELLO, W.Z. (1996) Bulk precipitation and throughfall chemistry in a coastal premontane wet forest in the western part of the Rio de Janeiro metropolitan region. *In: International symposium in environmental geochemistry in tropical countries, 2*, Cartagena. Colombia, p.115-118.
- DE MELLO, W.Z. & SOUZA, M.P. DE (1993) Fluxo atmosférico das espécies iônicas predominantes na chuva em Niterói. *In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 4*, Brasília, DF. Resumos Expandidos, p.290-291.
- DE MELLO, W.Z. & SOUZA, M.P. DE (1995) Acid rain in the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. *In: IUPAC Congress, 35*, Istambul, Turquia, p.169.
- DOMINGOS, M.; POGGIANI, F.; STRUFFALDI-DE VUONO, Y.; SILVEIRA LOPES, M.I.M. (1995) Precipitação pluvial e fluxo de nutrientes na floresta da Reserva Biológica de Paranapiacaba, sujeita aos poluentes atmosféricos de Cubatão, SP. *Rev. Brasil. Bot.*, **18**:119-131.
- DUYZER, J.H.; VERHAGEN, H.L.M.; WESTSTRADE, J.H. (1992) Measurements of the dry deposition flux of NH_3 on to coniferous forest. *Environ. Pollut.*, **75**:3-13.

- DUYZER, J.H.; VERHAGEN, H.L.M.; WESTSTRADE, J.H.; BOSVELD, F.C.; VERMETTEN, A.W.M. (1994) The dry deposition of ammonia onto a Douglas fir forest in the Netherlands. *Atmos. Environ.*, **28**:1241-1253.
- FERM, M. (1993) Throughfall measurements of nitrogen and sulfur compounds. *Intern. J. Anal. Chem.*, **50**:29-43.
- FORTI, M.C. & MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1991) Rainwater and throughfall chemistry in a "terra firme" rain forest: central Amazonia. *J. Geophys. Res.*, **96**:7415-7421.
- FORTI, M.C.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; ANDRADE, M.F.; ORSINI, C.Q. (1990) Elements in the precipitation of S. Paulo City (Brazil). *Atmos. Environ.*, **24**:355-360.
- FRANKEN, W.; LEOPOLDO, P.R.; MATSUI, E.; RIBEIRO, M.N.G. (1982) Interceptação das precipitações em floresta amazônica de terra firme. *Supl. Acta Amazonica*, **12**:15-22.
- GALLOWAY, J.N. & GAUDRY, A. (1984) The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean. *Atmos. Environ.*, **18**:2649-2656.
- GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C.; MILLER, J.M. (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, **87**:8771-8786.
- KRAHL-URBAN, B.; PAPKE, H.E.; PETERS, K.; SCHIMANSKY, CHR. (1988) Forest decline-cause-effect research in the United States of North America and Federal Republic of Germany. Jülich Nuclear Research Center for the U.S. Environmental Protection Agency and the German Ministry of Research and Technology. Jülich, 137p.
- LAMEGO, A.R. (1938) O maciço do Itatiaia e regiões circundantes. Ministério da Agricultura, DNPM, Serviço Geológico e Mineralógico, Boletim nº 88, 93p.
- LEITÃO FILHO, H. DE E. (1993) Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão (SP). UNESP, São Paulo, SP, 184p.
- LEWIN, J. & REIMANN, B.E.F. (1969) Silicon and plant growth. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **20**:289-304.
- LINDBERG, S.E. & LOVETT, G.M. (1992) Deposition and forest canopy interactions of airborne sulfur: results from the integrated forest study. *Atmos. Environ.*, **26**:1477-1492.
- LINDBERG, S.E.; LOVETT, G.M.; COE, J.M. (1984) Acid deposition/forest canopy interactions. Final report to the Electric Power Research Institute (Project RP 1907-1). Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 55p.
- LINDBERG, S.E.; LOVETT, G.M.; RICHTER, D.D.; JOHNSON, D.W. (1986) Atmospheric deposition and canopy interactions of major ions in a forest. *Science*, **231**:141-145.
- LINDBERG, S.E.; BREDEMEIER, M.; SCHAFFER, D.A.; QI, L. (1990) Atmospheric concentrations and deposition of nitrogen and major ions in conifer forests in the United States and Federal Republic of Germany. *Atmos. Environ.*, **24**:2207-2220.
- LOPES, M.L.C.S.P. (1994) Ciclo hidrogeoquímico na bacia do Alto Rio Cachoeira, Floresta da Tijuca - RJ. Dissertação de Mestrado. CPG em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 130p.
- RIBEIRO FILHO, E. (1967) Geologia e petrologia dos maciços alcalinos do Itatiaia e Passa Quatro. Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, São Paulo, Bol. nº 302, Geol. **22**:5-93.
- SANHUEZA, E.; FERRER, Z.; ROMERO, J.; SANTANA, M. (1991) HCHO and HCOOH in tropical rains. *Ambio*, **20**:3-4.
- SIEGEL, S. (1981) Estatística não-paramétrica para as ciências do comportamento. McGraw-Hill do Brasil Ltda., São Paulo, 350p.
- SILVA FILHO, E.V. (1985) Estudos de chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ. Dissertação de Mestrado. CPG em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 92p.
- TALBOT, R.W.; ANDREA, M.O.; BERRESHEIM, H.; JACOB, D.J.; BEECHER, K.M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia, 2, wet season. *J. Geophys. Res.*, **95**:16799-16811.
- VIEIRA, B.M.; FORTI, M.C.; TAVARES, M.F.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1988) Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.*, **6**:17-23.
- WAGNER, G.H. & STEELE, K.F. (1989) Na⁺/Cl⁻ ratios in rain across the USA, 1982-1986. *Atmos. Environ.*, **24**:355-360.