

GEOQUÍMICA E FLUXOS DE NUTRIENTES, FERRO E MANGANÊS PARA A COSTA LESTE DO BRASIL

SOUZA¹, W.F.L.; KNOPPERS¹, B.; BALZER², W; LEIPE³, T.

¹Departamento de Geoquímica, UFF. Morro do Valonguinho s/n 24020-007 Niterói-RJ, geowfls@vm.uff.br; ²Meereskemie – Naturwissenschaften 2 - Universität Bremen; ³ Institut für Ostseeforschung Warnemünde

ABSTRACT

Geochemistry and fluxes of nutrient, iron and manganese to the east coast of Brazil

A first geochemical fingerprint on riverine material fluxes of nutrients (dissolved inorganic nitrogen - DIN, phosphorus - DIP and silica - DSi), dissolved metals (iron and manganese) and mineralogy was conducted in the East Brazil Coast. Results from wet and dry season campaigns are presented and reveal the different mechanisms controlling the material fluxes to East Brazil Shelf. Northern basins subjected to at least partially semi-arid conditions, presents the lower fluxes. DIN concentrations behave in a dilution effect during wet season; in contrast to DIP concentrations, which exhibits similar, lower concentrations (0.1 to 1.0 μM). Higher DSi fluxes were observed in rainy season, revealing the poor land cover and the tropical climate as driven forces to an intense weathering. This is also observed by the high concentrations of dissolved iron during the rainy season (129 to 1192 $\mu\text{g/l}$). The riverine loads to the East Brazil Coast was governed by the rivers (Paraíba do Sul, Doce, Jequitinhonha) and reveal the whole contribution of the small and medium size rivers as an important fertilization potential to coast, higher than those of unique basins of larger magnitude.

RESUMO

Uma primeira varredura geoquímica dos fluxos fluviais de nutrientes (nitrogênio inorgânico dissolvido - DIN, fósforo - DIP, e sílica - DSi), metais dissolvidos (ferro e manganês) e mineralogia foi realizada na Zona Costeira Leste do Brasil. Os resultados das campanhas de amostragem, nas estações chuvosa e seca revelam que diferentes mecanismos controlam os fluxos materiais a Costa Leste do Brasil. Sedimentos em suspensão são principalmente controlados pela presença de represas e o potencial de recarga das bacias a jusante dos barramentos. As bacias do setor norte da área de estudos, sujeitas ao menos em parte a condições semi-áridas, apresentam os mais baixos fluxos. As concentrações de DIN revelam um processo de diluição de suas concentrações durante estação chuvosa, em contraste com concentrações de DIP que exibem baixas concentrações em ambos os períodos (0.1 a 1.0 μM). Maiores fluxos de DSi foram observadas no período chuvoso, revelando a baixa preservação dos solos e o clima tropical como os principais responsáveis por um intenso intemperismo. O que é também observado pelas elevadas concentrações de ferro dissolvido durante a temporada chuvosa (129 to 1192 $\mu\text{g/l}$). O aporte dos rios da Costa Leste Brasileira foi, em geral, governado pelos rios de pequeno-médio porte (Paraíba do Sul, Doce, Jequitinhonha) e revelam o aporte somatório como um importante potencial de fertilização à costa, superior a bacias únicas de maior porte.

INTRODUÇÃO

A Zona Costeira representa um dos sítios principais que controlam o fluxo e o destino de água e matéria do ciclo global. Inclui o sistema de drenagem fluvial e a margem oceânica, com os estuários, as águas costeiras, e as frentes

oceânicas sobre a plataforma e/ou talude continental (IGBP,1990; Mantoura *et al.*,1991; LOICZ,1994). As margens oceânicas compreendem aproximadamente 10% da superfície e 0.5% do volume dos oceanos (Walsh,1988). Entretanto, sustentam de 25 a 30% da produção primária marinha global como

resultado da fertilização de nutrientes por diversas fontes (atmosfera, rios, aquíferos, e ressurgências costeiras), e das interações entre o sistema pelágico e bêntico na plataforma continental (Costlow,1967; Blackburn,1991; Billen *et al.*,1991; Nixon *et al.*,1996).

O impacto quantitativo e qualitativo, dos rios de médio e pequeno porte sobre a costa, depende de sua densidade regional, geometria e origem das suas bacias de drenagem. O aporte somatório pode, em algumas regiões, atingir impacto semelhante aos dos grandes rios, como é o caso do Sudeste da Ásia e da Oceania. Os rios com pequenas bacias de drenagem, de regiões montanhosas situadas próximas à costa, geralmente apresentam maior rendimento. A falta de amplas planícies ao longo do curso dos mesmos, diminui a capacidade de retenção e transformação da matéria e da água e o material é eficientemente transportado à região jusante ao mar (Milliman, 1991; Milliman,1992). O autor ressalta ainda, que nas estimativas dos aportes fluviais para a zona costeira, cerca de 20.000 rios de pequeno e médio porte tem a sua contribuição negligenciada, sendo a costa leste brasileira um exemplo de um grande ecossistema, que tem a sua contribuição fluvial pouco estudada (Knoppers *et al.* 1999).

Impactos sobre a Zona Costeira

Diversas atividades antrópicas nas bacias de drenagem e nos rios alteram a pulsação, magnitude, e a natureza do aporte de água e material transportado aos estuários (Hopkinson & Vallino, 1995; Odum *et al.* 1995). Entretanto, as conseqüências sobre a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas da margem oceânica, são pouco compreendidas. O desmatamento, a agricultura, e a agropecuária, aumentam o escoamento superficial e o transporte de nutrientes. Quando acoplado ao uso de fertilizantes, o impacto nos rios e nos estuários é multiplicado. Estimativas revelaram, que teores de carbono e nutrientes em rios de regiões com uso intensivo do solo, desmatamento e expansão demográfica, aumentaram por um fator de 4 a 10 (Billen, & Garnier, 1997; Billen *et al.* 1999, Fraser *et al.*, 1999). A eutrofização das águas costeiras e dos mares enclausurados, é fato consumado em grande parte do mundo, resultado

da fertilização de nutrientes pela descarga excessiva de efluentes domésticos e fertilizantes (Lancelot *et al.*,1990; Bricker & Stevenson,1996). Em torno de 28% da fixação total de nitrogênio pela biosfera atribui-se aos fertilizantes (Walsh,1988).

Outras atividades que infringem grande impacto são obras de drenagem e barragens (Halim,1991). A canalização e dragagem de rios aumentam a amplitude e o aporte de água, sedimentos, e nutrientes. Ao contrário, barragens retêm e transformam o material, e modificam a pulsação natural do fluxo de água e material associado, alterando a capacidade de transporte dos mesmos e podendo ainda provocar erosão à jusante. O metabolismo das comunidades estuarinas, e o padrão de migração de diversas espécies que utilizam estuários como berçários, é sensivelmente alterado. Os rios Nilo e Ganges são exemplos clássicos, com grande perda de recursos pesqueiros, decaimento da produtividade primária, desestabilização da costa, e intrusão de água marinha nos seus deltas, após a construção de barragens (Halim,1991; Sinha *et al.*,1996; Stanley, 1996; WCD, 2000). Nas décadas de cinquenta, sessenta e setenta houve grande estímulo da construção de barragens, hoje em dia os reservatórios apresentam uma expansão de $\pm 3.5\%$ por ano (Milliman,1991; Billen *et al.*,1991; Halim,1991; Hopkinson & Vallino,1995).

No Brasil, a construção de barragens foi iniciada no século passado, e teve seu pico durante o milagre econômico brasileiro, décadas de 60-80, e embora de documentação muito dispersa chega a contabilizar, para a área de estudo, centenas de pequenas, médias e grandes barragens. Estas estimativas podem representar um número de 2 a 3 vezes superiores aos relatados, considerando-se os reservatórios de pequeno porte e irregulares, em geral não computados nas estimativa oficiais, e de que cerca de metade dos rios analisados possuem algum tipo de represamento que não é relatado na literatura (Souza *et al.*, 2004; Souza, 2002). A recente crise energética do ano de 2000/2001 e a crescente demanda de recursos hídricos, em especial no semi-árido nordestino, deve promover maiores investimentos no setor, que no ano de 2000 contabilizava 622 grandes

barragens (de altura maior que 15 m) em todo o território nacional, com 24 novas grandes barragens em construção no período 99-00 (ICOLD, 2000).

ÁREA DE ESTUDO

Costa Leste Brasileira

A Zona Costeira Leste do Brasil, definida neste estudo entre a foz do rio São Francisco (10,3 °S) e o cabo de São Tomé (22 °S), abrange a costa dos estados do Sergipe, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro (parte) com um comprimento aproximado de 2.000 Km (ANEEL, 1999). Nela drenam os rios da bacia hidrográfica do Atlântico Leste ($A_B = 0,55 \times 10^6$ km²) que representam 6,4 % do território nacional e contribuem com descargas da ordem de 5.000 m³/s (ANA, 2002). Sobre o continente, remanescentes do escudo brasileiro de idade Pré-cambriana, são responsáveis pela distinção da bacia hidrográfica do Atlântico Leste da bacia do rio São Francisco, com seus cursos drenando de forma perpendicular a costa. Ao leste-sudeste as formações graníticas cristalinas, de maior magnitude, Serra do Mar, Vale do Paraíba e Serra da Mantiqueira, se afastam da costa e vão dando lugar aos Planaltos do Sul de Minas e da Zona da Mata enquanto na faixa litorânea surgem os depósitos terciário-quadernários, em especial a formação do grupo Barreiras, que em geral é estreito com poucos quilômetros de largura (Figura 1; Guerra, 1962; ANEEL, 1999). As formações características ao longo da costa vão

dos estuários do tipo rias com manguezais (Herz, 1991), recifes de arenitos marginais à costa e bancos de recifes de corais, incluindo-se nestes os de Abrolhos (Leão 1996; Wells 1988).

A diversidade climática encontradas nas bacias do Atlântico Leste ocorre em função de seu posicionamento em relação aos sistemas de circulação atmosférica, anticiclone tropical do Atlântico Sul e o anticiclone polar. A bacia do Atlântico leste apresenta um grande gradiente climático, se estendendo em zonas de clima tropical quente, úmido, semi-úmido e semi-árido, no sentido Sul-Norte. Em virtude de sua topografia, e posicionamento em relação às frentes polares, as bacias do extremo sul da área de estudo apresentam precipitações na ordem de 1500 mm/ano em suas cabeceiras (rios com cabeceiras nesta região: Paraíba do Sul, Itabapoana, Itapemirim, Doce e Jequitinhonha). No litoral mais ao sul (rios Paraíba do Sul, Itabapoana, Itapemirim) e em direção noroeste (médio curso dos rios Doce e Jequitinhonha) o clima tropical úmido (Aw) predomina. Já o baixo curso, rios Doce, Jequitinhonha e pequenos rios da região central da área de estudo, estão sujeitos a um clima de temperatura mais elevada e sem estação seca (Af). Mais ao Norte os rios de maior área de drenagem, i.e. Contas, Paraguaçu, estão sujeitos ao clima semi-árido de temperaturas mais altas e chuvas escassas no inverno (BSh), onde as precipitações são da ordem de 600 mm, e seus baixo curso e pequenos rios da costa mais ao norte da área de estudo apresentam um clima de chuvas de inverno e outono com temperaturas elevadas (As), Figura 1 (ANEEL, 1999; Knoppers et al. 1999).

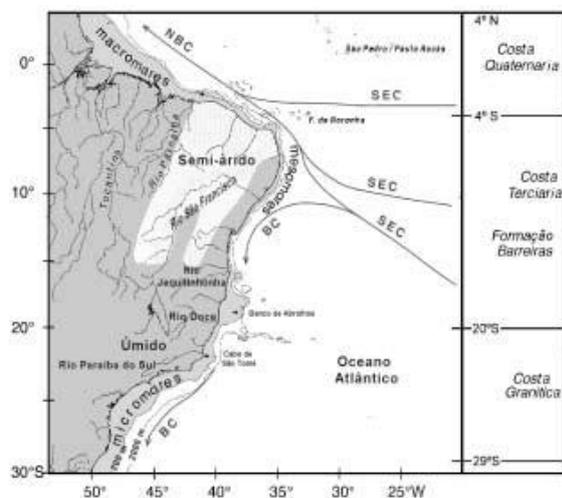


Figura 1 – Características geológicas, climáticas e oceanográficas da área de estudo. Adaptado de Knoppers et al., 1999.

Dentre os principais impactos antrópicos a que as bacias estão sujeitas, a construção de barragens parece alterar de forma mais significativa os fluxos de materiais para a zona costeira Leste Brasileira (Souza et al., 2004; Souza, 2002). Um elevado número de reservatórios para a produção de energia hidroelétrica e inúmeras barragens de pequeno e grande porte para o abastecimento das populações estão presentes nestas bacias e devido as crescentes necessidades de recursos hídrico e energéticos, a construção de barragens se encontra em um processo de contínua expansão (Souza, 2002). Outros impactos importantes

sobre as bacias de drenagem incluem os desmatamentos, as técnicas inadequadas de conservação do solo e a ausência de saneamento básico que levam a alterações nas condições naturais dos fluxos de materiais para a plataforma continental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste artigo são apresentados os resultados de duas campanhas de amostragem, que tiveram o objetivo de realizar uma primeira varredura em escala regional sobre as características geoquímicas de 24 rios (Tabela 1) que aportam a Zona Costeira Leste do Brasil durante os meses de setembro e dezembro de 2000, períodos de menor e maior precipitação, respectivamente. Com o objetivo principal de obter-se uma primeira impressão das

concentrações encontradas nos diferentes rios da costa leste e uma ordem de grandeza dos fluxos de materiais, foram analisados as concentrações e fluxos de sedimentos em suspensão, nutrientes inorgânicos dissolvidos (amônia, nitrito, nitrato, fosfato e sílica), metais (ferro e manganês dissolvidos) além de amostras mineralógicas.

As vazões de água foram obtidas junto a ANA e as coletas realizadas com um amostrador de água (Lab-Line Instruments Water Sampler). Após a coleta, as amostras foram analisadas in situ para a temperatura, condutividade e pH e refrigeradas, até o processamento no laboratório de campo, onde foram filtradas e congeladas. Filtros de fibra de vidro, Whatman GF/C, foram utilizados para a determinação do total de sólidos em suspensão e o filtrado para a análise de nutrientes dissolvidos. Filtros de membrana,

Tabela 1 – Localização, código, área da bacia de drenagem e vazão nos meses de setembro e dezembro de 2000 dos pontos de amostragem nos rios analisados.

Rio	Código	Área (Km ²)	Vazão		Latitude	Longitude
			Set	Dez		
Vaza Barris	1	15740	0,001	4,5	10° 59.741'	37° 18.075'
Piauitinga	2	440	5,6	5,4	11° 16.940'	37° 26.989'
Real	3	4320	5	96,5	11° 32.337'	37° 34.058'
Itapicuru	4	35150	13,9	20,8	11° 48.306'	37° 37.828'
Inhambupe	5	4140	9,3	10	12° 03.745'	37° 44.674'
Jaguaripe	6	1480	3,4	22,3	12° 59.814'	39° 06.500'
Jiquiriça	7	5970	10,9	60,8	13° 10.415'	39° 19.024'
Almas	8	2830	32,9	96,7	13° 36.109'	39° 29.497'
Contas	9	56290	59,2	194,3	14° 19.024'	39° 18.831'
Cachoeira	10	3695	15,3	39,3	14° 47.724'	39° 12.106'
Pardo	11	30360	21,1	205,4	15° 34.712'	39° 24.549'
Jequitinhonha	12	67769	89,6	1148,7	15° 57.095'	39° 33.514'
Buranhem	13	2324		54,7	16° 24.754'	39° 35.184'
Frade	14				16° 37.000'	39° 32.483'
Jucuruçu B. Norte	15	3048	18,2	59,6	17° 02.584'	39° 32.705'
Jucuruçu B. Sul	16	1186	19	67,8	17° 14.853'	39° 37.265'
Itanhem	17	5084	25,1	205,3	17° 30.704'	39° 42.269'
Meio	18	500	3,5	8,3	17° 48.714'	39° 47.224'
Mucuri	19	12799	68	279,1	18° 05.943'	39° 53.560'
São Mateus	20	11973	24,7	264,5	18° 42.510'	39° 52.627'
Doce	21	75800	489,6	1862	19° 24.781'	40° 03.987'
Itapemirim	22	4601	50,9	192,3	20° 53.081'	41° 04.511'
Itabapoana	23	3781	36,3	114,2	21° 3.277'	41° 18.509'
Paraíba do Sul	24	55500	724,3	867,1	21° 45.073'	41° 19.588'

Coletas realizadas em ponte sobre a BR-101, exceto rios Inhambupe a Vaza Barris, coletas em pontes sobre a linha verde (BA-SE)

Tabela 2 – Parâmetros analisados nas campanhas de amostragem.

Parâmetro			Método	Referência
Localização			GPS	<i>In situ</i>
Temperatura	°C	T	Termômetro	<i>In situ</i>
pH		pH	pHmetro portátil	<i>In situ</i>
Condutividade	mS/cm	C	Condutivímetro portátil	<i>In situ</i>
Total de Sólidos em Suspensão	mg/l	TSS	Gravimétrico	Lenz, 1972
Fósforo Inorgânico dissolvido (Ortofosfato)	μmol/l	PO ₄ ⁻³	Espectrofotometria de Absorção Molecular no visível Espectrofotômetro UV/VIS de duplo feixe	Grasshoff <i>et al.</i> , 2000
Nitrito		NO ₂ ⁻		
Nitrato		NO ₃ ⁻		
Amônia		NH ₄ ⁺		
Silicato		Si(OH) ₄		
Ferro e Manganês	μg/l		Espectrofotometria de Absorção Atômica GF AAS corretor Zeeman	Grasshoff <i>et al.</i> , 2000
Mineralogia	%		SEM/EDX	Leipe <i>et al.</i> , 1999

Millipore HAWP 047 00, foram empregados na determinação da composição mineralógica e o filtrado recolhido para determinação de metais. Filtros e filtrados foram preservados em dissecador e congelados, respectivamente, até posterior análise no laboratório. Um resumo das metodologias empregadas na análise das amostras dissolvidas e particuladas é apresentado na Tabela 2.

Nutrientes

As determinações de nutrientes foram conduzidas no laboratório de Biogeoquímica Marinha da Universidade Federal Fluminense. Os nutrientes fosfato, nitrito, nitrato, amônia e silicato foram determinados segundo Grasshoff *et al.* (2000). O TSS (total de sólidos em suspensão) foi determinado segundo Lenz (1972). O pH (Digimed Dm-PV), a condutividade (Corning CD-55) foram determinadas no campo através de equipamentos portáteis.

Metais

As determinações de metais dissolvidos (Fe e Mn) foram realizadas no laboratório de química marinha da Universidade de Bremen, por GF AAS com corretor Zeeman (Perkin Elmer). Devido a porosidade média do filtro utilizado (HAWP 047 00; 0,45 mm), parte das concentrações observadas, especialmente para Fe, podem englobar a fração coloidal.

Mineralogia

As análises mineralógicas foram efetuadas no Departamento de geologia marinha do instituto oceanográfico de Warnemunde. Na técnica que acopla o microscópio eletrônico de varredura (SEM – CamScan 44) e a micro-análise da energia dispersiva de raios x (EDX; Siemens) (Leipe *et al.*, 1999). O material particulado foi colocado em um suporte e recoberto com carbono elementar para garantir a condutividade elétrica. Um sistema automático é utilizado para distinguir as partículas sobre o filtro por processamento de imagens e análise da composição de 500-1000 partículas por filtro. Esta metodologia é adequada às investigações sobre a composição mineralógica e geoquímica do material particulado, mesmo em um pequeno volume, por analisar cada partícula individualmente. A análise automática para os 10 elementos maiores (Si, Al, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti, P, S) e para determinados parâmetros morfológicos (tamanho, esfericidade, etc..) resulta em uma base de dados que é estatisticamente trabalhada para identificar e quantificar os mais importantes minerais. As partículas e as listas de elementos sofrem os seguintes procedimentos estatísticos: remoção dos erros, cálculo dos óxidos dos elementos, normalização da soma dos óxidos a 100 %, calculo dos valores médios, desvios padrão e razões elementares. Por comparações com diferentes amostras minerais de referência é possível identificar entre 10 e 15 dos mais

importantes minerais e grupos de partículas para caracterizar o material inorgânico particulado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variabilidade espacial e temporal

A variabilidade espacial e temporal observada nos resultados deste estudo, podem ser consideradas como o somatório das alterações sofridas pelas bacias de drenagem, da variação climática, e da geologia regional. Em um exemplo das incertezas associadas a caracterização do funcionamento das bacias hidrográficas, as atividades antropogênicas podem alterar, tanto positivamente quanto negativamente, a pulsação, magnitude, e a natureza do aporte de água e material transportado.

O resultados de pH para as campanhas de amostragem apresentam valores entre 6,3 a 8,3. Os maiores valores podem ser visualizados nas bacias mais ao norte da área de estudo (Figura 2a) revelando uma maior contribuição de rochas carbonáticas nas bacias de drenagem e uma maior intensidade do intemperismo nestas bacias o que levaria a maiores concentrações de bicarbonato, formando um sistema tampão e resultando em maiores valores de pH. Evidências da geologia mais carbonática nas bacias de drenagem ao norte, são fornecidas pelos diversos jazimentos de minerais carbonáticos, grupos Vaza Barris, Miaba, Estância, Bambuí, Una e Rio Pardo (Moraes Filho et al., 2001) Os valores de condutividade elétrica apresentam um extrema variação entre as bacias, com uma faixa de 42 a 3030 mS/cm, e até mesmo entre as estações secas e chuvosas, médias de 676 e 328 mS/cm, respectivamente, com maiores contribuições dos rios Pardo e Itapemirim na temporada seca de setembro de 2000 (Figura 2b; n^{os} 11 e 22 respectivamente). A condutividade elétrica é diretamente relacionada ao total de sólidos dissolvidos e por conseqüência as taxas de intemperismo químico nas bacias de drenagem, os resultados das bacias da Costa Leste Brasileira revelam desta forma a sua suscetibilidade ao intemperismo que tende a aumentar com as maiores vazões (Holand, 1978; Meybeck, 1980; Berner & Berner, 1987).

Sedimentos em Suspensão

A distribuição das concentrações de sedimentos em suspensão nas duas campanhas de amostragem (Figura 2c), revela de uma forma geral baixos valores (média de 13 mg/l) durante o regime seco (setembro de 2000), e valores de uma a duas ordens de grandeza superiores (média de 90 mg/l) no regime chuvoso (dezembro de 2000). Notadamente as bacias dos rios Doce, Jequitinhonha, Pardo e Real, entre outros, mostraram uma elevada capacidade de transporte e suscetibilidade aos processos erosivos, revelando o estado de degradação de suas bacias de drenagem. Embora as concentrações dos sólidos em suspensão, nos regimes seco e chuvoso (Figura 2c) também evidenciem a fragilidade das bacias de drenagem aos processos erosivos, estes podem estar extremamente influenciados pela presença de reservatórios, sua forma de operação e principalmente quanto ao percentual da bacia controlada pelo barramento (Souza, 2002; Souza et al. 2004).

Nutrientes

A distribuição das concentrações de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) nas duas campanhas de amostragem (Figura 2d), revelam altas concentrações de NID (médias, 09/2000 = 21,5 e 12/2000 = 11,5 mM) e um padrão característico da diluição do elemento com a maior vazão, campanha de dezembro de 2000. Isto foi melhor observado entre os rios Paraíba do Sul até o rio Cachoeira (Figura 2d n^{os} 24 e 10 respectivamente) onde a diferença entre as vazões dos meses de setembro e dezembro, foi mais significativa. Isto pode revelar que a origem deste NID esteja relacionada aos aportes antrópicos gerados pelo uso de fertilizantes nitrogenados e pelos despejos de esgotos domésticos, que apresentam os processo de lavagem da bacia e diluição de suas concentrações, intensificados durante o período chuvoso.

A distribuição das concentrações de fósforo inorgânico dissolvido (PID) nas duas campanhas de amostragem, Figura 2e, mostra de uma forma geral baixos valores de PID, com nítidas exceções para o rio Cachoeira nas duas

campanhas e para os rios Jequitinhonha, Pardo, de Contas e Jaguaripe para a de dezembro de 2000, sugerindo uma maior contribuição da rede de drenagem antrópica para estes rios (Figura 2e n^{os} 10, 12, 11, 9 e 6, respectivamente). De uma forma geral, maiores concentrações são observadas durante a maior vazão em dezembro de 2000 (média ± Desvio padrão: 09/2000 = 0,7 ± 1,7 e 12/2000 = 1,4 ± 1,8) sugerindo que processos de intemperismo/lixiviação da bacia

de drenagem possam ser mais significativos para o PID em relação ao NID.

Os mesmos processos de intemperismo/lixiviação da bacia de drenagem também seriam responsáveis pelas elevadas concentrações de silicato dissolvido, DSi, Figura 2f, na campanha de maior vazão, dezembro de 2000. Assim como em relação aos resultados das concentrações de PID, a magnitude das diferenças dos valores de

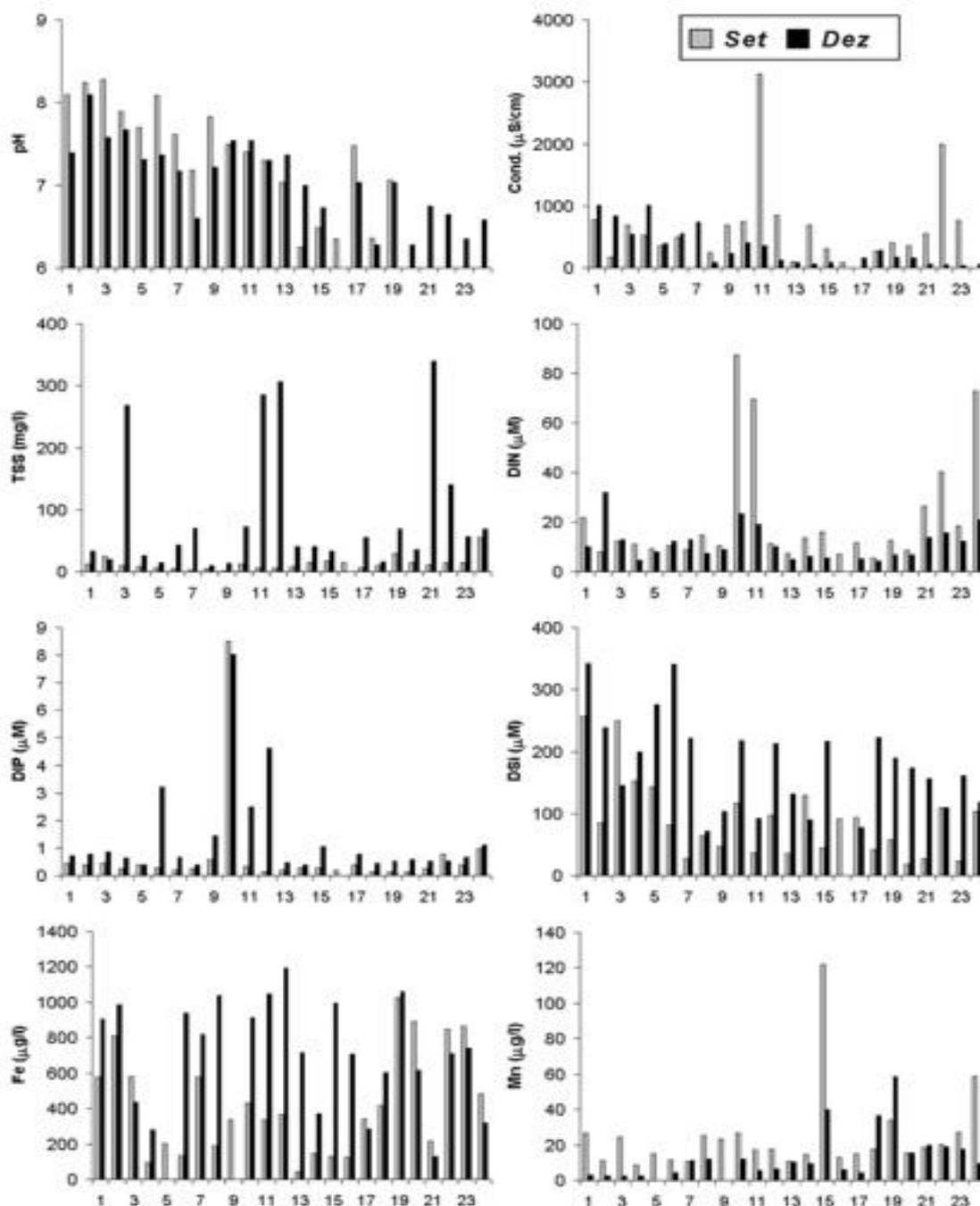
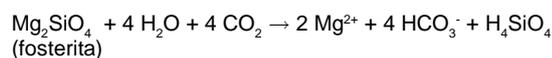
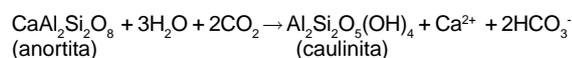


Figura 2 – Distribuição dos valores de pH, condutividade, total de sólidos em suspensão (TSS), nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN), fósforo inorgânico dissolvido (PID), sílica dissolvida (DSi), ferro e manganês dissolvidos nas campanhas de amostragem de setembro e dezembro de 2000. Obs. O número dos rios amostrados se refere à Tabela 1.

silicato entre o regime seco e chuvoso pode revelar a fragilidade das bacias de drenagem a diferentes graus de intemperismo. Evidências deste maior intemperismo, em especial dos carbonatos presentes nestas bacias de drenagem, ao norte da área de estudo também são obtidas pelos valores de pH (Figura 2a). Isto se justificaria devido ao intemperismo contribuir com significativas quantidades de bicarbonato (HCO_3^-), que embora seja liberado nas reações do intemperismo em minerais siliclasticos e carbonáticos, somente nestes últimos devido ao potencial de tamponizar o CO_2 dissolvido, elevando os valores de pH (Berner & Berner, 1987; Krauskopf & Bird, 1995; Barth et al., 2003):



Ferro e Manganês

Os resultados das determinações de metais revelam elevadas concentrações de Fe dissolvido (Figura 2g), que em geral são superiores durante o período de maior vazão (dezembro de 2000). A origem destes elevados valores é função da drenagem predominante do grupo Barreiras, ricos em latossolos, que justificariam a presença das altas concentrações de Fe e, em parte, das baixas para os demais metais, que são mais característicos de complexos cristalinos. É importante ressaltar que devido a faixa de pH (6,3 e 8,3) e o limite operacional de 0,45 mm na definição das frações dissolvidas e particuladas, é esperado que uma considerável fração do Fe e do Mn dissolvido estejam em formas coloidais e complexas. As diferenças observadas entre as concentrações dos períodos chuvosos e secos podem indicar diferentes condições no uso do solo/ cobertura vegetal de cada bacia de drenagem.

As concentrações de Mn dissolvido (Figura 2h) são ao menos uma ordem de grandeza inferiores as observadas para o Fe dissolvido, e

de comportamento diferenciado. Os resultados parecem revelar um acoplamento inverso do Mn dissolvido com a vazão onde os resultados do período chuvoso (dezembro/2000) representam a diluição dos valores observados durante o período mais seco. Esta tendência parece ir se alterando mais ao norte da área de estudo onde em alguns rios as concentrações de estiagem são semelhantes ou até superiores ao período chuvoso.

Embora o comportamento químico do ferro e do manganês sejam bastante semelhantes, o comportamento diferenciado observado nas amostragens pode ser explicado em uma análise dos diagramas Eh x pH do ferro e do manganês. Na faixa de pH verificada nas amostragens, e em condições óxicas, de maior Eh, ocorre a formação de complexos, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, e principalmente hidróxido de ferro (III) que embora insolúvel pode apresentar formas coloidais de tamanho de partículas inferior a definição operacional de 0,45 mm. O manganês por sua vez, tende à formação de carbonatos insolúveis, além de seus hidróxidos precipitaram seletivamente, em relação ao ferro, em soluções mais eletrolíticas (Rankama & Sahama, 1950; Krauskopf & Bird, 1995; Matsunaga et al., 2003) Estes resultados parecem revelar a menor mobilidade do manganês na fração dissolvida devido a presença de uma geologia mais carbonática (Moraes Filho et al., 2001), as condições óxicas e as altas condutividades nas bacias de drenagem estudadas.

Mineralogia

Oito rios representativos dos diferentes tipos de drenagem da costa leste brasileira foram analisados quanto a composição mineralógica de seu material particulado. Os resultados revelam a importância dos diferentes grupos de partículas minerais nas bacias de drenagem, especialmente da caulinita (15-63 %), opala (2-21%), alumino-silicatos recobertos de óxidos de Fe (1-50%), quartzo (1-18 %), óxidos de Fe (1-18 %) e clorita (1-17 %). Outros minerais também são observados em menor proporção, smectita e ilita (1-12%), com ligeira tendência a um enriquecimento nos rios mais ao norte da área de estudo. Os baixos valores de minerais de Ti e feldspato-K (1-4 %) demonstram a pequena

influência de complexos cristalinos na drenagem dos rios da costa leste brasileira.

A análise mineralógica parece indicar dois grupamentos distintos, rio Paraíba do Sul até o Jequitinhonha e Pardo até o Vaza-Barris, em relação à composição de kaolinita, aluminosilicatos recobertos de óxidos de Fe (Si-Al-Fe) e opala, Figura 3. Nos rios de drenagem mais ao sul da área de estudo as maiores concentrações de partículas intemperizadas (Si-Al-Fe) se justificariam devido ao clima mais úmido e bacias mais extensas. No entanto os resultados da kaolinita e da opala parecem indicar a importância das barragens, mais próximas da costa e dos pontos de coleta especialmente para os rios de Contas e Vaza-Barris, para as drenagens mais ao norte da área de estudo que justificariam em especial o enriquecimento de opala biogênica nos mesmos.

Impactos

As variações sazonais e espaciais observadas nas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos podem ser diretamente

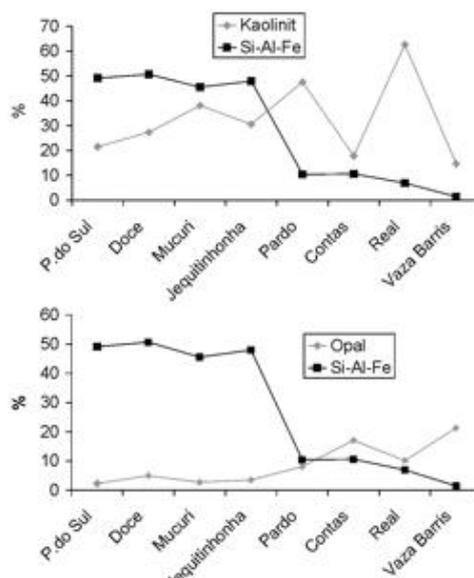


Figura 3 – Razão N/P e distribuição NID versus PID dos rios da costa leste brasileira nas amostragens de setembro e dezembro de 2000. Retângulo: bacias não poluídas Meybeck, 1993.

relacionadas aos aportes da bacia de drenagem. Em bacias afetadas pelas atividades humanas, as relações entre a vazão e as concentrações de nutrientes estão intimamente relacionadas as fontes destes nutrientes. Dentre as diversas abordagens para a determinação/classificação

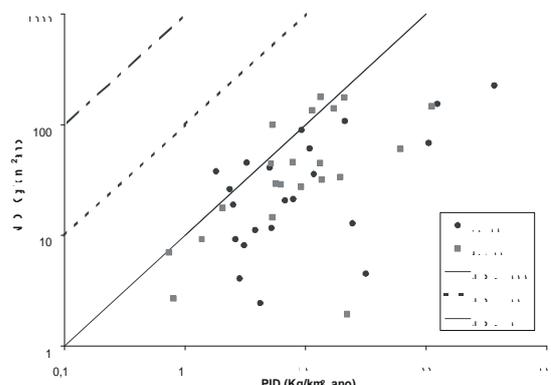
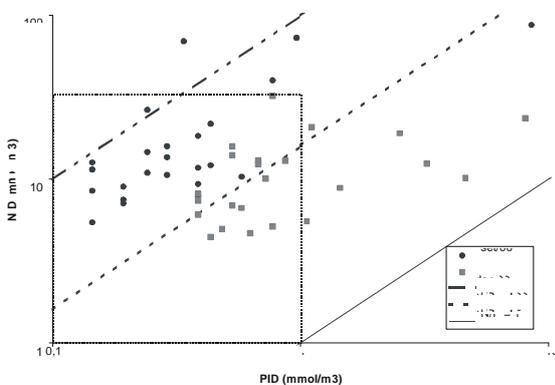
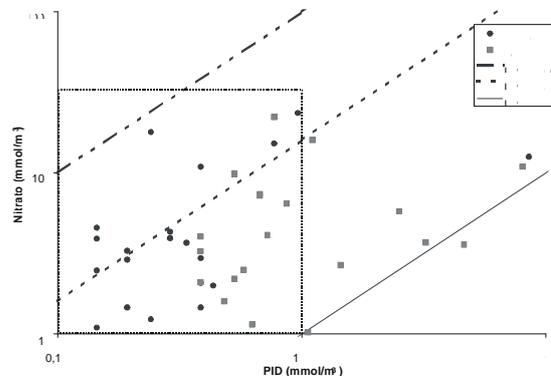
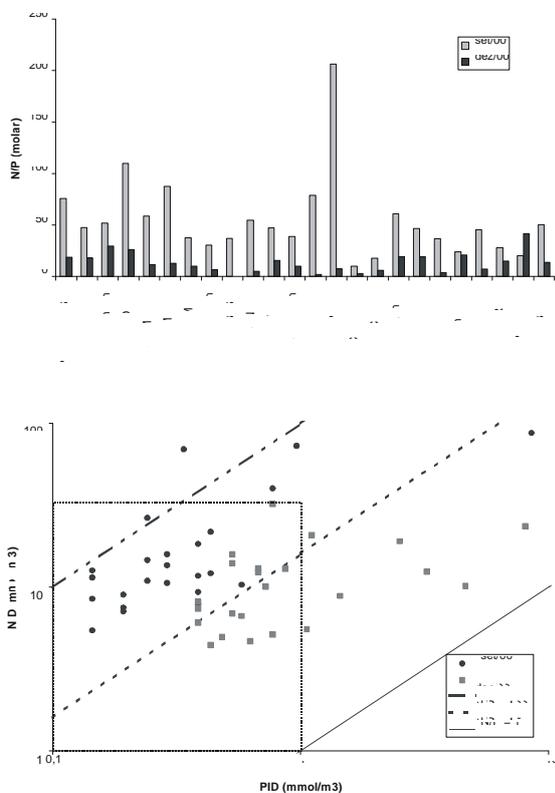


Figura 4 – Distribuição de Kaolinita e opala contra aluminosilicatos recobertos de óxidos de Fe (Si-Al-Fe) nos rios da costa leste brasileira, valores normalizados a 100%.

das fontes dos nutrientes para os rios, se encontram as relações gráficas entre as concentrações, descargas específicas (normalizadas pelas bacias de drenagem), e as razões entre as concentrações de nitrogênio e fósforo (Billen et al. 1991; Billen, 1993; Meybeck, 1993). As diferentes origens de fósforo e nitrogênio para as bacias são também observadas nas razões N:P (Figura 4). Embora grande parte dos rios possa estar em concordância com a distribuição de Kempe (1984, apud Meybeck, 1993) para bacias não poluídas, esta não parece ser a realidade para os rios estudados. Quando comparados às médias de cursos poluídos e não poluídos (Tabela 3),

observa-se que os valores de nitrato em ambas as campanhas podem ser considerados como de bacias não poluídas e mesmo as concentrações de PID durante a campanha de estiagem, setembro de 2000, podem se encaixar nesta classificação. No entanto os elevados teores de amônia e de fósforo, durante a campanha de dezembro de 2000, revelam não somente uma diluição das concentrações de amônia e uma lavagem do fósforo retido na bacia durante a estiagem, mas também concentrações elevadas destas espécies que estão intimamente associadas ao impacto de esgotos domésticos. Quando consideradas as relações das descargas específicas de PID e NID (Figura 4), observa-se

Tabela 3 – Fluxos do total de sólidos em suspensão (TSS), nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN), fósforo inorgânico dissolvido (PID), sílica dissolvida (DSi), ferro e manganês dissolvidos nas campanhas de amostragem de setembro e dezembro de 2000.

Rio	Área km ²	TSS		DIP		DIN		DSi		Fe		Mn	
		t/d		10 ³ mol/d									
		Set	Dez	Set	Dez	Set	Dez	Set	Dez	Set	Dez	Set	Dez
Paraíba do Sul	55500	3451	5162	60,2	82,9	4572,3	1556,2	6453,6	8825,8	648,8	1211,3	30,3	4,0
Itabapoana	3781	44	555	1,2	6,6	57,7	121,2	73,9	1585,6	45,7	174,2	0,6	0,5
Itapemirim	4601	66	2324	3,4	8,8	176,7	263,0	483,2	1823,4	45,9	130,0	2,0	0,8
Doce	75800	487	54602	10,2	85,1	1119,8	2251,0	1165,9	25131,4	73,3	802,0	6,6	7,6
São Mateus	11973	30	827	0,3	13,2	18,2	152,4	39,4	3967,9	7,7		0,6	
Mucuri	12799	173	1674	0,8	12,8	74,1	166,6	341,0	4582,1	13,9	405,8	1,2	1,8
Meio	500	3	12	0,04	0,3	1,6	3,2	12,5	159,8	3,1	10,5	0,06	0,1
Itanhem	5084	15	986	0,8	13,6	25,5	90,9	203,7	1365,1	7,3	329,6	1,0	4,0
Jucuruçu Sul	1186	23		0,3		11,7		149,6		9,9		0,7	
Jucuruçu Norte	3048	26	174	0,5	5,4	25,0	28,4	70,0	1114,5	12,2	84,0	0,8	1,1
Buranhem	2324		192		2,3		23,4		622,8		100,9		0,6
Jequitinhonha	67769	47	30359	1,1	458,3	88,4	1007,6	756,0	21132,3	5,9	1271,5	1,5	18,4
Pardo	30360	11	5077	0,6	44,4	126,8	338,3	68,4	1632,4	4,7	117,5	0,5	3,1
Cachoeira	3695	16	245	11,2	27,2	115,5	79,8	154,1	737,5	3,1	60,4	2,9	2,5
Contas	56290	9	233	2,9	24,2	52,8	148,4	240,1	1728,8	11,6	212,8	1,2	1,9
Almas	2830	13	78	0,7	3,2	41,5	61,8	180,1	599,0	17,3	42,5	0,8	0,7
Jiquiriça	5970	3	368	0,2	3,5	8,5	68,3	25,7	1163,3	7,0	56,6	0,4	3,5
Jaguaripe	1480	1	82	0,08	6,2	3,1	23,9	23,5	658,1	5,4	36,6	0,2	2,0
Inhambupe	4140	5	13	0,3	0,3	7,5	7,1	114,5	238,9	12,8	9,6	0,2	0,2
Itapicuru	35150	11	46	0,3	1,1	13,1	8,4	183,0	356,9	4,6	4,1	0,4	0,6
Real	4320	4	2233	0,2	7,2	5,2	107,7	106,9	1208,8	6,5	106,3	0,2	2,9
Piauitinga	440	12	9	0,2	0,4	3,8	15,0	41,5	111,1	7,6	6,2	0,2	0,1
Vaza Barris	15740	0,001	13	0	0,3	0	3,9	0,02	133,8	0	2,2	0	0,07
MÉDIA		202	4785	4,4	36,7	297,7	296,7	494,8	3585,4	43,4	246,4	2,4	2,7
SD		733	12849	12,8	97,2	983,1	572,2	1359,2	6652,4	136,4	378,8	6,4	4,0
MÍNIMO		0,001	9	0	0,3	0	3,2	0,02	111,1	0	2,2	0	0,07
MÁXIMO		3451	54602	60,2	458,3	4572,3	2251,0	6453,6	25131,4	648,8	1271,5	30,3	18,4
TOTAL	404780	4450	105264	95,5	807,3	6548,8	6526,5	10886,6	78879,3	954,3	5174,6	52,36	56,47

que as razões N/P são condizentes com bacias urbanizadas e industrializadas (N/P = 10; Billen et al., 1991; Billen, 1993) onde o fósforo é liberado em quantidades relativamente superiores as de nitrogênio.

Fluxos à Costa Leste Brasileira

Os fluxos estimados para as bacias de drenagem analisadas podem ser visualizados na Tabela 3, e evidenciam uma grande variabilidade espacial e sazonal. Os rios Paraíba do Sul, Doce, Jequitinhonha e de Contas respondem por cerca de 65 % da área de drenagem total ($255 \times 10^3 \text{ Km}^2$), mas no entanto os fluxos de material em suspensão em setembro de 2000 são governados pelo rio Paraíba do Sul (3451 t/d; 78 %) e Doce (487 t/d; 10 %), na amostragem de dezembro de 2000 a contribuição do rio Paraíba do Sul é restrita a menos do que 5% (5162 t/d) enquanto os rios Doce (54602 t/d; 52%) e Jequitinhonha (30359 t/d; 29%) carreiam a maior parte dos sedimentos para a costa leste do Brasil.

Comportamento semelhante são observados para os demais fluxos de nutrientes e metais, Tabela 3, sendo notáveis a variabilidade sazonal do rio Jequitinhonha no transporte de materiais, com contribuições para todos os parâmetros inferiores a 2% do total (com exceção da sílica dissolvida; 7%) durante a coleta de setembro de 2000. Em sua alta vazão, dezembro de 2000, as contribuições representaram 57% ($458 \times 10^3 \text{ mol P/d}$), 15% ($1008 \times 10^3 \text{ mol N/d}$), 27% ($21132 \times 10^3 \text{ mol Si/d}$), 25% ($1272 \times 10^3 \text{ mol Fe/d}$) e 33% ($18 \times 10^3 \text{ mol Mn/d}$) dos fluxos totais de fósforo inorgânico dissolvido,

nitrogênio inorgânico dissolvido, sílica dissolvida, ferro e manganês dissolvidos, respectivamente. Notáveis são também as contribuições de fósforo inorgânico dissolvido do rio Cachoeira, 12% ($11 \times 10^3 \text{ mol P/d}$) e 3% ($27 \times 10^3 \text{ mol P/d}$), em setembro e dezembro respectivamente, que contribui com apenas 0,9% da bacia de drenagem total, evidenciando a importância das contribuições antrópicas, pelo despejo de esgotos domésticos, no potencial de fertilização da zona costeira. Os resultados da Tabela evidenciam apenas os rios Paraíba do Sul, Doce e Jequitinhonha, este último durante a estação chuvosa, como significativas fontes pontuais de materiais para a Costa Leste Brasileira (CLB). Embora de quase uma ordem de grandeza inferiores as contribuições de fósforo inorgânico dissolvido dos rios, em especial na temporada chuvosa, Itapemirim, São Mateus, Mucuri, Itanhem, Pardo, Cachoeira e Contas podem ser consideradas significativas.

A carga de matéria em suspensão total das bacias analisadas ($A_B = 405 \times 10^3 \text{ Km}^2$), Tabela 4, variou entre 4450 a 105264 t/d, valores médios das temporadas seca e chuvosa respectivamente, e revelam uma consistência com séries temporais mais consistentes para 14 rios (52247 t/d ; $A_B = 345 \times 10^3 \text{ Km}^2$) da Costa Leste Brasileira (Souza, 2002; Souza et al., 2003; Souza et al., 2004). Ao comparar-se o aporte somatório das 24 fontes difusas da CLB ao aporte pontual da bacia do Rio São Francisco (RSF; Souza, 2002; Medeiros, 2003; Medeiros et al., 2003; Souza et al., 2004), observa-se que mesmo na temporada seca os valores de matéria em suspensão (TSS) da CLB são bastante superiores aos do RSF.

Tabela 4 – Comparação dos fluxos e rendimentos do total de sólidos em suspensão (TSS), nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN), fósforo inorgânico dissolvido (PID), sílica dissolvida (DSi), na Costa Leste Brasileira (CLB) e no Rio São Francisco (RSF). Referências: 1-este estudo, período seco e chuvoso; 2-Souza, 2002; 3-Souza et al., 2004; 4-Medeiros, 2003; 5-Medeiros et al., 2003.

Bacia A_B 10^6 Km^2	TSS		DIP		DIN		DSi	
	t/d	t/Km ² .d	10^3 mol/d	mol/Km ² .d	10^3 mol/d	mol/Km ² .d	10^3 mol/d	mol/Km ² .d
CLB ¹ 0,405	4450 105264	0,011 0,260	96 807	0,236 1,944	6549 6526	16,2 16,1	10887 78879	26,9 194,9
CLB ^{2,3} 0,345	54247	0,157						
RSF ^{2,3} 0,623	1780	0,003						
RSF ^{4,5} 0,624	728	0,001	53	0,084	719	1,2	48685	78,1

Nos fluxos dos nutrientes inorgânicos dissolvidos, Tabela 4, observa-se também um maior potencial de fertilização da zona costeira pelo aporte somatório dos rios da CLB. As descargas de fósforo inorgânico dissolvido (DIP = 96 e 807 x 10³ mol P/d), nitrogênio inorgânico dissolvido (DIN = 6549 e 6526 x 10³ mol N/d) foram em muito superiores aos do RSF. A exceção a este comportamento é visualizada para a sílica dissolvida (CLB; DSi = 10887 e 78879 x 10³ mol Si/d) que podem ser considerados como em uma mesma ordem de grandeza aos fluxos do Rio São Francisco (RSF: DSi; 48685 x 10³ mol Si/d), e devido a sua magnitude não fornecem evidências de um pronunciado impacto da sedimentação nas barragens, como evidenciados em outros estudos (Humborg et al., 1997; Ittekkot et al., 2000). Tais resultados revelam a importância dos aportes somatórios dos rios de pequeno e médio porte que em geral são negligenciados em estimativas de aporte à zona costeira.

Os fluxos quando normalizados pelas diferentes áreas de drenagem (rendimentos; Tabela 4) apresentam resultados de uma a duas ordens de grandeza superiores (CLB; TSS = 0,011 – 0,260 t/Km².d) aos fluxos de matéria em suspensão observados para a bacia do Rio São Francisco (RSF; TSS = 0,001 – 0,003 t/Km².d). Resultados semelhantes também são observados para os rendimentos de fósforo e nitrogênio inorgânicos dissolvidos, Tabela 4, e revelam o intenso impacto antrópico sobre a bacia do Rio São Francisco, oriundo das barragens em cascata, sobre a transferência de materiais dissolvidos e particulados para a zona costeira (Souza, 2002; Medeiros, 2003). Esta intensa redução nos fluxos de materiais é governada principalmente pelo percentual da bacia controlado pelas barragens, que no rio São Francisco alcança 96% da bacia, o que praticamente elimina a capacidade da bacia a jusante do barramento recompor os fluxos (Brandt, 2000; Souza, 2002; Medeiros, 2003; Knoppers et al., 2004; Souza et al., 2004). Somente quando de eventos climáticos extremos como o ocorrido no verão de 2004, a capacidade de retenção pelas barragens é minimizada e a contribuição da bacia à jusante é maximizada, levando a fluxos da ordem de 40.000 t/d para o Rio São Francisco (Souza, WFL; Medeiros, PRP – dados não publicados).

CONCLUSÕES

Diferentes origens geoquímicas e antrópicas foram identificadas nos parâmetros analisados. As concentrações de sílica, ferro e manganês apresentam sua origem principalmente nos processos de intemperismo, devido ao clima tropical/semi-árido que compõe parte das bacias analisadas e magnificadas, provavelmente, pela baixa cobertura do solo. Embora cerca de uma centena de barragens estejam presentes nas bacias, não há evidências de estas possam estar retendo significativamente a sílica. As concentrações e fluxos de fósforo e nitrogênio são relativamente baixas quando comparadas a bacias industrializadas ou com alta densidade populacional, este comportamento se deve principalmente a ausência de fontes pontuais significativas, grandes centros urbanos, nos rios analisados, o que possibilita maiores retenções em barragens e interações com o material particulado, metabolização pela biota em uma certa capacidade de recuperação dos cursos que necessita de estudos mais aprofundados. Os impactos do despejo de rejeitos domésticos estão presentes nos rios com maiores centros urbanos e são evidenciados pelas baixas razões N:P características do esgoto doméstico.

Os dados obtidos neste estudo, embora careçam de uma maior frequência amostral, representam um avanço nas estimativas dos aportes regionais da costa leste brasileira, até a presente data ausentes. O aporte dos rios da Costa Leste Brasileira foi, em geral, governado pelos rios de pequeno-médio porte (Paraíba do Sul, Doce, Jequitinhonha) e revelam o aporte somatório com um importante potencial de fertilização à costa, superior a bacias únicas de maior porte.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo CNPq através de bolsa de doutorado, processo nº 141030/1998-4, a W. F. L. Souza e pelos auxílios, processo nº 521816/1994-7, a B. Knoppers e PRONEX-FAPERJ/CNPq E-26/171.175/2003. Os autores agradecem a U. Schüßler (Universität Bremen) pelo auxílio nas análises de Fe e Mn, e em especial as agências nacionais DNAEE, ANEEL, ANA e CPRM pelo fornecimento das informações hidrológicas pretéritas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA – Agência Nacional de Águas (2002). <http://www.ana.gov.br>. Capturado em 01/2002.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. (1999) Série Estudos e Informações Hidrológicas e Energéticas – Água – Atlas Hidrológico do Brasil. CD-ROM.
- BARTH, J.A.C.; CRONIN, A.A.; DUNLOP, J. KALIN, R.M. (2003) Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan river (N. Ireland). *Chem. Geo.* 200:203-216
- BERNER, E.K. & BERNER, R.A. (1987) *The global waters cycle: geochemistry and environment*. Prentice Hall, 397p.
- BILLEN, G. (1993) The Phison river system: A conceptual model of C, N, and P transformations in the aquatic continuum from land to sea. *In: R. WOLLAST; F.T. MACKENZIE; L. CHOU (Eds) Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change. NATO ASI Series n.14, 591 p.*
- BILLEN, G. & GARNIER, J. (1997) The Phison river plume: coastal eutrophication in response to changes in land use and water management in the watershed. *Aquatic Microb. Ecol.*, 13:3-17.
- BILLEN, G.; GARNIER, J.; CHLOÉ, D. AND BILLEN, C. (1999) Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication. *Sci. Total Environ.* 243/244:43-52.
- BILLEN, G.; LANCELOT, C.; MEYBECK, M. (1991) N, P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. *In: R.F.C. MANTOURA; J.-M. MARTIN; R. WOLLAST (Eds.) Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons, p.19-44.*
- BLACKBURN, T.H. (1991) Accumulation and regeneration: processes at the benthic boundary layer. *In: R.F.C. MANTOURA; J.-M. MARTIN; R. WOLLAST (Eds.) Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons, p.181-196.*
- BRANDT, S.A. (2000) Classification of geomorphological effects downstream of dams. *Catena*, 40:375-401.
- BRICKER, S.B. & STEVENSON, J.C. (1996) Nutrients in coastal waters: a chronology and synopsis of research. *Estuaries*, 19:337-341.
- COSTLOW, J.D. (1967). *Fertility of the Sea. Vols. 1 & 2.*, Gordon & Breach.
- FRASER, A.I.; HARROD, T.R.; HAYGARTH, P.M. (1999) The effect of rainfall intensity on soil erosion and particulate phosphorus transfer from arable soils. *Water Sci. Tech.*, 39(12):41-45.
- GRASSHOFF, K.; EHRARDT, M.; KREMLING, K. (2000) *Methods of Seawater Analysis. 3rd edition.* Verlag Chemie, 600 p.
- GUERRA, H.T. (1982) *O litoral Atlântico. Paisagens do Brasil.* Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 456 p.
- HALIM, Y. (1991) The impact of human alterations of the hydrological cycle on ocean margins. *In: R.F.C. MANTOURA; J.-M. MARTIN; R. WOLLAST (Eds.) Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons, p.301-328.*
- HERZ, R. (1991) *Manguezais do Brasil.* Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 227 p.
- HOLLAND, H.D. (1978) *The chemistry of the atmosphere and oceans. 2nd ed.* Wiley, 351p.
- HOPKINSON, C.S.JR. & VALLINO, J.J. (1995) The relationships among man's activities in watersheds and estuaries: a model of runoff effects on patterns of estuarine community metabolism. *Estuaries*, 18:598-621.
- HUMBORG, C.; ITTEKKOT, V.; COCIASU, A.; VON BODUNGEN, B. (1997) Effect of the Danube river dam on the Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature* 386:385-388.
- ICOLD–International Commission on Large Dams.(2000) <http://genepi.louis-jean.com/cigb/index.html>. Capturado em 03/2000.
- IGBP. (1990) *Coastal Ocean Fluxes and Resources.* Holligan, P. (Ed.) IGBP Report 14.
- ITTEKKOT, V.; HUMBORG, C.; SCHÄFER, P. (2000) Hydrological alterations and marine biogeochemistry: a silicate issue? *Bioscience* 50(9): 776-782.

- KEMPE, S. (1984) Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.*, 89/D3,4657-76.
- KNOPPERS, B.; MEDEIROS, P.R.P.; SOUZA, W.F.L.; JENNERJAHN, T. The São Francisco estuary, Brazil. *In: WANGERSKY P. (ed.) The handbook of environmental chemistry*, 5 Water pollution:Estuaries. Springer, no prelo.
- KNOPPERS, B.; EKAU, W. & FIGUEIREDO, A.G. (1999) The coast and Shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Mar. Lett.*,19(3):171-178.
- KRAUSKOPF, K.B. & BIRD, D.K. (1995) Introduction to geochemistry. 3rd ed. McGraw-Hill, 647 p.
- LANCELOT,C.; BILLEN,G. & BARTH,H. (Eds.) (1990) Eutrophication and algal blooms in North Sea coastal zones, the Baltic and adjacent areas: Prediction and assessment of preventive actions. Commission of the European Communities, Water Pollution Research Report 12,281 p.
- LEÃO Z.M.A.N. (1996) The coral reefs of Bahia: Morphology, destruction and the major environmental impacts. *An. Acad. Bras. Ciên.*, 68:439-452.
- LEIPE, T.; LÖFFLER, A.; BAHLO, R.; ZAHN, W. (1999) Automatisierte partikelanalyse von gewässerproben mittels raster-elektronenmikroskopie und röntgen-mikroanalytik. *Von Wasser* 93:21-37.
- LENZ, J. (1972) Zur Methode der Sestonbestimmung. *Kieler Meeresforschung*, 27:180-193.
- LOICZ. (1994)The LOICZ implementation plan. IGBP Report 33.
- MANTOURA,R.F.C.; MARTIN,J.-M. & WOLLAST,R. (Eds.) (1991). Ocean margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons, 469p.
- MATSUNAGA, T.; KARAMETAXAS, G.; VON GUTEN, H.R.; LICHTNER, P.C. (1993) Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: a model interpretation of a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57:1691-1704.
- MEDEIROS, P.R.P. (2003) Aporte fluvial, transformação e dispersão do material biogênico no estuário do rio São Francisco, após a construção da usina hidroeétrica do Xingó (AL/SE). Dissertação de Doutorado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 227 p.
- MEDEIROS, P.R.P.; KNOPPERS, B.; SANTOS JUNIOR, R. C.; SOUZA, W.F.L. (2003)Aporte anual do material em suspensão do rio São Francisco e sua dispersão na zona costeira adjacente a foz. *In: IX Congr. ABEQUA, ABEQUA*, cd-rom.
- MEYBECK, M. (1980) Pathways of major elements from land to oceans through rivers. *In: UNESCO/ENEP (Eds.) Proceedings of the review and workshop on river inputs to ocean systems*, Rome. FAO, p. 18-30.
- MEYBECK, M. (1993) C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs. *In: R. WOLLAST; F.T. MACKENZIE; L. CHOU (Eds) Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*. NATO ASI Series, n. 14, p. 163-193.
- MILLIMAN,J.D.(1991) Flux and fate of fluvial sediment and water in coastal seas. *In: R.F.C MANTOURA.; J.-M. MARTIN & R. WOLLAST (Eds.) Ocean Margin Processes in Global Change*. John Wiley & Sons, p.60-90.
- MILLIMAN,J.D. (1992) River sediment discharge to the sea: new analysis of old data. *Unesco Tech. Papers Mar. Sci.*, 64:56-66.
- MORAES FILHO,O.; LEAL,R.A.; BRAZ FILHO, P.A. (2001) Mapa-síntese de jazimentos minerais carbonatados dos estados da Bahia e Sergipe (Escala 1:2.000.000). CPRM, 26p.
- NIXON,S.W.; AMERMAN,J.W.; ATKINSON,L.P.; BEROUNSKY,V.M.; BILLEN,G.; BOICOURT,W.C.; BOYNTON,W.R.; CHURCH,T.M.; DITORO,D.M.; ELMGREN,R.; GARBER,J.H.; GIBLIN,A.E.; JAHNKE,R.A., OWENS,N.J.P; PILSON,M.E.Q. & SEITZINGER,S.P. (1996) The fate of nitrogen and phosphorous at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. *Biogeochemistry*, 35:141-180.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, TH. G. (1950) *Geochemistry*. Chicago Press, 912p.
- SINHA,M.; MUKHOPADHYAY,M.K.; BAGCHI,M.M.; KARAMKAR,H.C. (1996) Impact of Farraka Barrage on the hydrology and fishery of Hoogly estuary. *Estuaries*, 19:710-722.
- SOUZA, W.F.L. (2002) A Interface terra-mar leste do Brasil: tipologia, aporte fluvial, águas costeiras e plataforma continental. Tese de Doutorado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 239 p.

- SOUZA, W.F.L.; KNOPPERS, B.; BARBIERI, E.B. (2003) Fluxos de água e sedimentos em suspensão a costa Leste brasileira. In: IX Congr. Bras. Geoquímica, Belém, SBGq, .
- SOUZA, W.F.L.; KNOPPERS, B.; BARBIÉRE, E.B. (2004) Fluxos de materiais na interface terra mar leste do Brasil. Relações morfológicas e climáticas sobre o aporte de água e sedimentos. Geochim. Brasil. *submetido*
- WALSH, J.J. (1988) On the Nature of Continental Shelves. Academic Press Inc. 520p.
- WELLS, S.M. (1988) Coral reefs of the world. Volume 1: Atlantic and Eastern Pacific. UCN/ UNEP, 370 p.
- WILLIAMS, G.P. & WOLMAN, M.G. (1984) Downstream effects of dams on alluvial rivers. USGS report 1286, 83 p.