

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Tecnologia e Geociências
Pós – Graduação em Geociências



**Abordagem Geoquímica para Discriminação de Componentes
de Fluxo Fluvial, sob Condições de Limbo Descendente na
Hidrográfica. Caso de Estudo: Bacia Hidrográfica do rio Corbeira,
Galícia – Espanha.**

Juciene Andrade de Figueiredo

Tese de Doutorado

2010

Juciene Andrade de Figueiredo

Abordagem Geoquímica para Discriminação de Componentes de Fluxo Fluvial, sob Condições de Limbo Descendente na Hidrógrafa. Caso de Estudo: Bacia Hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Tese que apresenta à Pós-Graduação do Centro de Tecnologia e Geociências, da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelos professores Dr. Eldemar de Albuquerque Menor (UFPE/Brasil) e Dr^a. M^a. Teresa Taboada Castro (UDC/Espanha), como preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de **Doutor em Geociências**, área de concentração Geologia sedimentar e Ambiental.

Recife – Pernambuco

2010

F475a Figueiredo, Juciene Andrade de.

Abordagem geoquímica para discriminação de componentes de fluxo fluvial, sob condições de limbo descendente na hidrográfica. Caso de estudo: Bacia Hidrográfica do Rio Corbeira, Galícia - Espanha / Juciene Andrade de Figueiredo. – Recife: O Autor, 2010.

157 f.; il., gráfs., tabs., mapas.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2010.

Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

1. Geociências. 2. Hidrogeoquímica Fluvial. 3. Hidrográfica. 4. Bacia Hidrográfica. 5. Rio Corbeira. 6. Galícia - Espanha. I. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2010-154

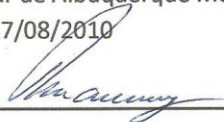
"ABORDAGEM GEOQUÍMICA PARA DISCRIMINAÇÃO DE COMPONENTES DE FLUXO FLUVIAL, SOB CONDIÇÕES DE LIMBO DESCENDENTE NA HIDROGRÁFICA. CASO DE ESTUDO: (BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CORBEIRA, GALÍCIA ESPANHA)".

Juciene Andrade de Figueiredo

Aprovada:



Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor
17/08/2010



Prof. Dr. Valdir do Amaral Vaz Manso 17/08/2010



Prof. Dr. Almany Costa Santos 17/08/2010



Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva 17/08/2010



Prof. Dr. Luiz Drude Lacerda 17/08/2010

Aos meus filhos, João Paulo e Mariana.

Agradecimentos

Eu quero agradecer a todos que contribuíram, incentivaram, e apoiaram na realização deste trabalho, e principalmente:

À conspiração do universo que permitiu que hoje eu estivesse aqui.

Ao Departamento de Pós Graduação de Geociências (PPGEOC) da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de realização do curso de doutorado e deste trabalho.

Ao orientador Dr. Eldemar de Albuquerque Menor, pela oportunidade singular, pela valiosíssima orientação, pelo apoio, e pelo aprendizado diferenciado no sentido de como deve ser um autêntico doutor.

À Dr^a. M^a. Teresa Taboada Castro pela co-orientação, pelo fornecimento dos dados analíticos, e pela oportunidade de estágio na universidade da Coruña (UDC).

Aos Professores do PPGEOC, pela transmissão de conhecimentos imprescindíveis na nossa formação profissional, como também a todos os funcionários que constantemente estão nos apoiando.

Ao CNPq, pela concessão da Bolsa de Doutorado, indispensável para a conclusão deste curso.

A CAPES, pela concessão de bolsa estágio de doutorando – PDEE (*sandwich*) na UDC, Galícia – Espanha, e que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

À minha família, principalmente a minha querida mãe, Luciene, pelo apoio incondicional, ao meu querido pai, João (*in memoriam*), por sempre incentivar os meus estudos, as minhas queridas irmãs Juciana e Ana Flávia pela amizade sincera, e aos amigos Beldson, Márcia, Allyson, e Krauss, pelo companheirismo durante o meu doutoramento.

*"Quem pensa por si só é livre e ser livre é coisa
muito séria."*

Renato Russo

RESUMO

Assinaturas geoquímicas de águas de limbo descendente a fluxos de base de uma pequena bacia hidrográfica agro-florestal, em clima temperado, são apresentadas neste estudo. Tratamentos estatísticos foram desenvolvidos a partir de dados analíticos de águas quinzenalmente coletadas em estações dispostas no curso fluvial do rio Corbeira (Galícia, Espanha) durante 2004-2008. Os resultados permitiram diferenciar características F-Q de águas de *overland runoff* daquelas de escoamento subsuperficial. Basicamente, *overland runoff* exibe fortes covariâncias interdependentes Q-SS-PP-DFe-DAl (em oposição ao pH), com eventual agregação de DOC e DP-N_K conforme disponibilidades nos solos ou influência de áreas agrícolas. Águas de subsuperfície incluem compostos solubilizados, mostrando forte covariância Salinidade-pH, eventualmente com associação de DOC-DP-NO₃-DFe. Assinaturas geoquímicas temporais foram evidenciadas pela divergência dos *backgrounds* de DOC e SS (meados de primavera ao início de outono), com morfologia senoidal de baixa amplitude e λ sazonal dependente da pluviosidade, que é controladora das variações das descargas fluviais (Q). As concentrações médias de parâmetros analíticos *versus* valores médios de PP/DP, tomados por intervalos de frequência de PP/DP, evidenciaram *plots* lineares de primeiro grau, bem definidos em coordenadas cartesianas. Migrações de espécies químicas predominantemente como particulados em suspensão mostram linearidades com ângulos $\alpha \neq 0$ em relação às abscissas (PP/DP), com origens praticamente coincidentes com o cruzamento das coordenadas. Diferentemente, elementos químicos exportados em solubilização apresentam linearidades paralelas ($\alpha = 0$) ao eixo das abscissas. Deflexões destas linearidades refletem mudanças significativas nas concentrações químicas, por *mixing* de águas de *overland runoff* com águas de escoamento subsuperficial, *input* exclusivo de águas de subsuperfície ou forte *uptake* biogênico (fluxos de base). No modelo hidrográfico do rio Corbeira, valores médios [3,3-2,0] de PP/DP correspondem a fases de limbo descendente, com predomínio de *overland runoff*. No intervalo]2,0-0,9] ocorrem *mixings* entre influxos superficiais e subsuperficiais (limbo descendente inferior). No intervalo]0,9-0,3] os *mixings* são dominados por águas de subsuperfície (fluxo de base recessivo). Finalmente, PP/DP < 0,3 indica condições de fluxo de base verdadeiro.

Palavras Chave: Hidrogeoquímica Fluvial, Hidrógrafa, Bacia Hidrográfica, Rio Corbeira, Galícia- Espanha.

A b s t r a c t

The study presents geochemical signatures of streams in descendent limb to baseflow conditions interesting a small agro-forestry catchment under temperate climate. Statistical treatments have been applied using analytical data from water samplings performed each fifteen days along the Corbeira's fluvial course (Galicia – Spain) during 2004-2008. Results enabled the chemical and physical differentiation of overland runoff waters from those of groundwater influxes. Basically, overland runoff shows strong interdependent covariances $Q - SS - PP - DFe - DA_I$ (versus pH), with possible aggregation of DOC and $DP - N_K$ depending on availability in soils or because of the influence of agricultural areas. Groundwaters include dissolved compounds, showing strong covariance Salinity – pH with association of $DOC - DP - NO_3^- - DFe$ eventually. Temporary geochemical signatures were evidenced by divergence of DOC and SS backgrounds (mid-spring to early autumn) characterized by low amplitude sinusoidal morphology and λ dependent on seasonal rainfall, which controls river discharge (Q) changes. Average concentrations of analytical parameters versus average of PP/DP values, taken at intervals of PP/DP frequency, showed linear plots of first grade well-defined in Cartesian coordinates. Migration of chemical species predominantly as suspended particles is represented by linearity showing angles ($\alpha \neq 0$) regarding the abscises axis and origin with virtually coincident with the coordinate's intersection. Differently, exportation of soluble chemical elements exhibits parallel linearity regarding the abscises axis ($\alpha = 0$). Linearity deflections light up significant changes in the chemical concentrations by mixing of overland runoff and groundwater influxes, exclusive input of subsurface waters, or strong biogenic uptake (baseflow conditions). In the Corbeira's hydrological model, average interval [3.3-2.0] of PP/DP matching downward phases of hydrographic limbo with predominance of overland runoff waters. In the interval]2.0-0.9] mixing between surface and subsurface inflows occurs (downward descendent limb). Finally, $PP/DP < 0.3$ indicates conditions of true baseflow.

Keywords: Stream Hydrogeochemistry, Hydrograph, Corbeira Catchment, Galicia-Spain.

Sumário

1 – Introdução	16
1.2 - Princípios e Processos que Controlam a Composição Química das águas fluviais.	17
1.3 - Processos de Geração de Águas de Escoamento (<i>runoff</i>)	20
1.4 - Subdivisão de uma hidrógrafa	28
1.5 - Hipótese de trabalho	33
2 - Descrição da Área	34
3 - Materiais e Métodos	38
4 - Comportamento Geoquímico do Carbono Orgânico Dissolvido sob condições de Fluxo de Base no rio Corbeira, Galícia – Espanha.	40
4.1 - Introdução	40
4.2 – Resultados	42
4.2.1 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DOC, e suas variações espaciais (estações: A, B, C, e D), durante o ano de 2004.	42
4.2.2 - Variações estatísticas de DOC na estação D, durante os anos de 2004 a 2007.	43
4.2.3 - Correlações estatísticas DOC - SS em relação a parâmetros selecionados e variações anuais de DOC e SS durante os anos 2004 – 2008.	45
4.2.4 - PCA envolvendo DOC e parâmetros selecionados.	51
4.3 - Discussão	54
5 - Comportamento Geoquímico do Fósforo Dissolvido e do Fósforo Particulado sob Condições de Fluxo de Base no rio Corbeira, Galícia – Espanha.	59
5.1 – Introdução	59
5.2- Resultados	61
5.2.1 – Valores sazonais, mínimos, máximos, e médios de DP e PP, e suas variações espaciais (estações: A, B, C, e D), durante o ano de 2004.	65

5.2.2 – Variações estatísticas de DP e PP na estação D, durante os anos de 2004 a 2008.	65
5.2.3 - Correlações DP – PP em relação a parâmetros selecionados e variações anuais de DP, PP e SS durante os anos 2004 – 2008.	66
5.3 – Discussão	74
6 - Comportamento Geoquímico do Nitrato e Nitrogênio Kjeldhal sob Condições de Fluxo de Base no rio Corbeira, Galícia – Espanha.	80
6.1 – Introdução	80
6.2 – Resultados	82
6.2.1 – Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- e N_K e suas variações espaciais (estações A, B, C, e D) em 2004.	82
6.2.2 - Variações estatísticas de NO_3^- e N_K na estação D, durante os anos de 2004 a 2008.	86
6.2.3 - Correlações NO_3^- - N_K em relação a parâmetros selecionados e variações anuais de NO_3^- , N_K , e SS, durante os anos 2004-2008.	87
6.2.4 - PCA envolvendo NO_3^- - N_K e parâmetros selecionados	97
6.3 – Discussão	100
7 – Metodologia para decomposição das Componentes de Fluxo (em predomínio de fluxos de base)	106
7.1 – Discussão	110
7.2 - Assinaturas hidrogeoquímicas das componentes de hidrógrafas, em limbo descendente	117
8 – Conclusões	123
9 – Referências Bibliográficas	125
10 – Anexos	138

Lista de Figuras

Subitem 1

- 01 - Hidrógrafa de um evento hipotético de chuva. (descarga expressa em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, e tempo em fração de hora a dias) 21
- 02 - Corte transversal de vale fluvial mostrando a formação de fluxo superficial (F.S.), subsuperficial raso (F.S R.) na interface dos horizontes A e B do solo, e na interface entre o horizonte D e o substrato lítico, além do fluxo subsuperficial profundo (F.S.P.), provocado pelo truncamento do nível freático pelo relevo. 24
- 03 - Esquema do fluxo total da hidrógrafa e seus componentes (Fleming, 1975). 25
- 04 - Critério para subdivisão gráfica da hidrógrafa a fim de definir períodos de fluxo de *storm* e fluxo de base (Hinton *et al.*, 1997). 29

Subitem 2

- 05 - Localização da área de estudo e as estações de Amostragem (A, B, C, e D) do rio Corbeira, Galícia - Espanha. 35
- 06 - Trecho do rio Corbeira, Galícia – Espanha, vicinal e a montante da estação de amostragem D, 05/2004. 36
- 07 - Área florestal (plano de fundo) da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha, 05/2004. 36
- 08 - Área de uso agrícola fertilizada com *purine* (adubo natural orgânico), da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha, 05/2004. 37

Subitem 4

- 09 - Valores espaciais e sazonais de DOC durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, Rio Corbeira (Galícia-Espanha). 44
- 10 - Precipitação mensal na bacia hidrográfica do rio Corbeira durante os anos de 2004 a 2008 (dados da estação meteorológica de Mabegondo). 46
- 11 - Concentrações espaciais e sazonais de DOC durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha). 47
- 12 - Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de baixa pluviometria (verão de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha. 53
- 13 - Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de alta pluviometria (outono de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha. 54

Subitem 5

14 - Concentrações espaciais e sazonais de DP durante o ano de 2004 e sua linha de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha).	63
15 - Concentrações espaciais e sazonais de PP durante o ano de 2004 e sua linha de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha).	64
16 - Valores anuais (2004 – 2008) de DP, PP e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.	69

Subitem 6

17 - Valores espaciais e sazonais de NO_3^- durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	84
18 - Valores espaciais e sazonais de N_K durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	85
19 - Valores anuais (2004 – 2008) de NO_3^- e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	90
20 - Valores anuais (2004 – 2008) de N_K e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	92
21 - Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de baixa pluviometria (verão de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.	99
22 - Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de alta pluviometria (outono de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.	100

Subitem 7

23 - Histograma dos valores PP/DP relacionados aos anos de 2004 a 2008, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	109
24 - Comportamento hidrogeoquímico das variáveis SS, PP, DP, DOC (x5), DFe/(10), N_K (x10) e DA1, em função de PP/DP.	110
25. Diagrama com <i>plots</i> de médias da variável SS em relação aos valores médios PP/DP, por intervalos de frequência PP/DP.	111
26 - Diagrama com <i>plots</i> de médias da variável PP em relação aos valores médios PP/DP, por intervalos de frequência PP/DP.	112
27- Representação esquemática dos principais influxos aos cursos fluviais, com suas características hidrogeoquímicas.	118
28 - Representações esquemáticas das assinaturas geoquímicas temporais de DOC e SS na bacia hidrográfica.	120
29 – Diagrama esquemático da morfologia cartesiana de espécies químicas em migração nos influxos aos sistemas fluviais, em condições como particulados (A) ou estado iônico (B, C, D).	121

Listas de Tabelas

Subitem 2

- 01- Composição das rochas félsicas da área de estudo (%). Tomado de Fernández y Macias (1985). 34
- 02 - Uso do solo nos domínios das estações de amostragem da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha. 37

Subitem 4

- 03 - Valores mínimos, máximos e médios de DOC (mg L^{-1}) em 2004, nas estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia – Espanha. 43
- 04 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DOC (mg L^{-1}), e desvio padrão (SD), na estação D do rio Corbeira, durante o período 2004 a 2007. 43
- 05 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DOC –SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, rio Corbeira, Galícia – Espanha. 46
- 06 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DOC – SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005, rio Corbeira, Galícia – Espanha. 49
- 07 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DOC – SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2006 e 2007, rio Corbeira, Galícia – Espanha. 50

Subitem 5

- 08 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), de todas as estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004. 62
- 09 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de PP ($\mu\text{g L}^{-1}$), de todas as estações de amostragem do Rio Corbeira, Galícia-Espanha, durante 2004. 62
- 10 - Valores sazonais mínimos, máximos e médios de DP ($\mu\text{g.L}^{-1}$), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008. 65
- 11 - Valores sazonais mínimos, máximos e médios de PP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008. 65
- 12 – Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, Rio Corbeira, Galícia Espanha. 66
- 13 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005 e 2006, Rio Corbeira, Galícia Espanha. 71
- 14 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2007 e 2008, Rio Corbeira, Galícia Espanha. 73

Subitem 6

15 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- (mg L^{-1}) de todas as estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004.	82
16 - Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de N_K (mg L^{-1}) de todas as estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004.	83
17- Tabela 16. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- (mg L^{-1}), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008.	86
18- Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de N_K (mg L^{-1}), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 - 2008.	87
19 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$). sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, Rio Corbeira, Galícia Espanha.	88
20 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005 e 2006, Rio Corbeira, Galícia Espanha.	93
21 - Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$). sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2007 e 2008, Rio Corbeira, Galícia Espanha.	97

Subitem 7

22 - Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2004, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	106
23 - Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2005, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	107
24 - Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2006, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	107
25 - Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2007, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	108
26 - Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2008, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	108
27 - Média dos valores das variáveis correspondentes aos intervalos estabelecidos PP/DP relacionados ao período 2004-2008 de amostragem, rio Corbeira, Galícia – Espanha.	109

Abreviaturas

OM = matéria orgânica

C_{org} = carbono orgânico

DOM = matéria orgânica dissolvida

DOC = carbono orgânico dissolvido

POC = carbono orgânico particulado

PP = fósforo particulado

DP = fósforo dissolvido

DOP = fósforo orgânico dissolvido

ON = nitrogênio orgânico

DON = nitrogênio orgânico dissolvido

PON = nitrogênio orgânico particulado

N_K = nitrogênio Kjeldahl

Q = descarga

Q_{total} = descarga total

Sal = salinidade

DFe = ferro dissolvido

DAI = alumínio dissolvido

1 - Introdução

De um modo geral define-se a composição química das águas de um rio como sendo resultado dos diferentes processos naturais que aportam elementos químicos à sua carga dissolvida. Estes processos refletem as interações entre águas pluviais, vegetação, solos, rochas e as perturbações antropogênicas, no âmbito de uma bacia hidrográfica (Ovalle, 1985; Hem, 1985; Osório *et al.*, 2003).

A perenidade de um curso d'água é mantida pelo seu fluxo de base (Freeze, 1972). Há várias definições para este conceito, por exemplo: “fluxo de base é a ressurgência de água subterrânea correspondente ao fluxo de água que percola no interior da superfície terrestre” (Dictionary of Earth Sciences, 2003). Outras definições:

“Fluxo de base é o longo tempo de descarga de um rio, que sustenta seu fluxo entre eventos de precipitação pluviométrica. O influxo de água subterrânea ao curso fluvial é denominado de componente de água subterrânea do fluxo de base”.

“Fluxo de base é a porção do fluxo fluvial procedente de águas subterrâneas e não de águas de escoamento superficial, assumindo-se que 50% da água que percola por subsuperfície rasa também contribua para o fluxo de base”.

“É o caudal que se observa em um curso de água, ao final de um período de estiagem, constituído pelo aporte das águas subterrâneas à rede de drenagem natural”.

Se o fluxo de base representa a fração originária de águas subterrâneas, estas perfizeram um longo percurso até chegar ao leito fluvial. Assim sendo, o ciclo hidrológico supõe movimento ou transferência de massas d'água, como consequência de um fluxo energético contínuo (Bosch, 2007).

Da água que alcança a superfície da terra uma fração é retida pela biomassa, que dela se utiliza para suas necessidades fisiológicas. Outra fração se acumula nos solos (armazenamento superficial). Parte é submetida a escoamento superficial, e flui até os rios (escoamento superficial), daí migrando em direção ao mar ou aos lagos. Outra parte se evapora, reintegrando-se ao ciclo hidrológico e, finalmente, uma fração se infiltra como recarga dos aquíferos. A água infiltrada poderá ressurgir (aquíferos livres) em mananciais alimentando, em áreas continentais, fluxos fluviais ou lagos. Desta forma, é possível diferenciar a existência de ciclos hidrológicos rápidos e lentos. Um ciclo rápido

comportaria: precipitação (chuvas) → escoamento superficial → rio → mar → evaporação → precipitação. Um ciclo lento incluiria: precipitação → infiltração → circulação no interior do aquífero (muito lenta) → manancial → rio → mar → evaporação → precipitação. Enquanto um ciclo rápido pode durar de poucos dias a alguns meses, um ciclo lento pode durar vários anos, inclusive milênios, como consequência da baixa velocidade de circulação das águas nos aquíferos (Bosch, 2007).

1.2 - Princípios e Processos que Controlam a Composição Química das Águas Fluviais

Os elementos químicos se apresentam em algumas etapas do ciclo hidrológico como gases atmosféricos, partículas, ou aerossóis, que podem ser transportados por gotas de chuvas às águas de escoamento superficial ou diretamente aos rios, tornando-se constituintes dissolvidos ou em suspensão. Estes elementos são introduzidos nas bacias hidrográficas por meio de precipitações pluviométricas ou liberados das rochas por processos de meteorização (Osório *et al.*, 2003).

Desde muito tempo, a abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre tem sido objeto de muito interesse pelos geoquímicos. Neste sentido, o conhecimento da composição das rochas é essencial para predição da composição química de águas naturais. Contudo, relações entre a composição destas águas e as diversas litologias da superfície terrestre ainda são pouco conhecidas. A crosta da Terra é composta por uma extensa gama de silicatos, dentre outros minerais, e aproximadamente 95% de sua constituição é formada por rochas do embasamento cristalino (Mason & Moore, 1982). Sua composição média se aproxima daquela das rochas ígneas.

Os minerais formadores de rochas apresentam distintos graus de alteração em relação às condições biológicas, físicas e químicas do ambiente. De acordo com a série de Bowen, minerais formados em altas pressões e temperatura, como as olivinas e os piroxênios, são mais vulneráveis à alteração do que aqueles formados em baixas pressões e temperaturas como, por exemplo: quartzo, feldspatos potássicos, e muscovita. Minerais sofrem intemperismo em consequência de vários fatores

ambientais tais como os climáticos, relacionados às temperaturas e pluviometria, termodinâmicos como pH e Eh, e hídricos, relacionados à topografia e fluxos d'água. Silicatos aluminosos em contato com a água sofrem hidrólise, reação que resulta em compostos solubilizáveis de sílica, cátions e habitualmente a formação de minerais aluminosilicáticos secundários (Krauskopf, 1994). Estes minerais secundários são geralmente argilominerais, que constituem um dos principais integrantes da pedosfera. Argilominerais podem alcançar, por *flushing* (lavagem), os sistemas aquáticos. Cátions liberados por processos de alteração intempérica podem ser transportados tanto em águas de escoamento superficial quanto em águas de infiltração.

Os elementos químicos possuem grau de mobilidade de acordo com as propriedades de seus átomos como, por exemplo, o raio atômico, o que se lhes permite serem mais ou menos facilmente transferidos de um meio natural a outro. Em litologias félsicas e sob pH ácido, a ordem de maior para menor mobilidade de alguns elementos químicos costuma ser: Ca-Na-Mg-K-Fe-Si-Al (Tardy, 1971). Alumínio e a sílica têm mobilidades muito próximas e baixas, porém são elementos abundantes na crosta terrestre.

Em muitas cabeceiras de bacias hidrográficas afloram rochas de embasamento cristalino, cujas alterações contribuem para a formação de solutos, os quais se tornam passíveis de transporte hídrico (*overland runoff*) por *flushing* ou por infiltração. Reações entre águas e minerais das rochas, portanto, são de fundamental importância nos processos geoquímicos que ocorrem entre a litosfera e a hidrosfera (Hem, 1985). Em ambientes aquáticos, os compostos podem estar distribuídos como componentes solúveis e em suspensão, onde uma grande proporção destas frações incorpora-se aos sedimentos de fundo (Pereira *et al.*, 2007).

Grande parte das relações que ocorrem no ambiente é controlada por fatores geológicos (litologia e mineralogia das rochas, pelo tempo, pelo clima, e por processos geoquímicos relevantes, que regem a transferência dos elementos aos solos, às plantas e ao Homem, considerando-se ainda a passagem “intermediária” destes pela biota. Minerais como os feldspatos, são decompostos produzindo ácido ortosilícico, K^+ , e argilominerais (exemplo: a caulinita).



K-feldspato

caulinita

(Krauskopf, 1979)

Nos solos, a distribuição dos elementos é influenciada pelos argilominerais e pela intensidade do intemperismo. Entre os argilominerais, formam-se inicialmente os tipos policatiônicos (exemplo: grupo das esmectitas), terminando por argilominerais apenas hidratados (grupo das caulinitas). Em processo mais avançado de intemperismo, são formados hidratos aluminosos: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), assim como hidratos de Mn e Fe (Millot, 1971). Quando ainda incluindo fração significativa de esmectitas, o solo é rico em elementos traços, devido à alta capacidade de troca catiônica destes minerais. Os elementos nutrientes contidos em esmectitas são mais disponíveis para as plantas, favorecendo a fertilidade dos solos. Com a continuidade intempérica e a caulinizacão das esmectitas, os teores desses elementos químicos diminuem, processo que é acompanhado por forte lixiviação dos solos (Millot, 1971).

Além dos processos de meteorização das rochas e liberação de íons e argilominerais no meio pedogenético, o solo contém matéria orgânica (OM) solúvel, que se origina da serrapilheira, do húmus, da biomassa microbiana e da exudação de raízes vegetais (Kalbitz, 2000; Qualls, 2003). A OM é constituída de moléculas de baixo peso molecular como ácidos orgânicos, açúcares, e aminoácidos, ou moléculas de alto peso molecular, como as substâncias húmicas e fúlvicas (Kalbitz *et al.*, 2000). Nos solos, a OM exerce um importante papel na biogeoquímica do carbono, nitrogênio e fósforo, e na transferência destes componentes para o ambiente aquático.

A composição química de águas fluviais é, portanto, função da ação de processos hidrobiogeoquímicos dentro de uma bacia hidrográfica. Tais processos são altamente dinâmicos em escala espacial e temporal (Holloway & Dahlgren, 2001). Fluxos superficiais em pequenas bacias hidrográficas tendem a serem dominados pela drenagem dos solos e, conseqüentemente, as reações em nível pedogênico controlam o quimismo deste rio em seu percurso (Moldan & Cerny, 1994).

Assim como em águas superficiais, as características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde percolaram, guardando uma estreita relação com as litologias e os solos, e com os produtos antrópicos herdados desde a superfície topográfica. Todas as águas naturais possuem, em graus distintos, sais em solução, sendo que as subterrâneas têm, em geral, teores mais elevados do que aquelas encontradas superficialmente, por estarem intimamente expostas aos materiais solúveis presentes nos solos e rochas, ou solubilizados a partir destes, e em razão de assimilações

que ocorrem em seu trânsito pela porosidade ou pela rede fissural de subsuperfície. A quantidade e tipo de sais presentes na água subterrânea dependerão da natureza litogênica do meio percolado, do tipo e velocidade do fluxo subterrâneo, da fonte de recarga do aquífero, e do clima regional. Em áreas com alto índice pluviométrico, a recarga constante dos aquíferos permite uma maior renovação das águas subterrâneas, gerando diluição dos sais em solução.

1.3 – Processos de Geração de Águas de Escoamento (*runoff*)

Eventos pluviométricos podem determinar mudanças no nível de fluxo de água de um rio, que tem como resposta às chuvas: a ascensão, o pico, o descenso, e o retorno ao fluxo de base. Portanto, são estabelecidos estágios de fluxo cuja hidrodinâmica é dependente das variáveis ambientais e de processos como o escoamento superficial, a infiltração, saturação do solo, e escoamentos subsuperficiais. Uma medida hidrológica fundamental de um rio é a sua descarga (Q), que é a medida do volume de água, expressa em m^3/s , que passa por uma seção do canal fluvial. A hidrógrafa é a representação gráfica destas descargas, considerado um escolhido intervalo de tempo, expressando suas modificações em função de um evento pluviométrico (Figura 1). Nela é possível se visualizar os registros de estágios de fluxo de um rio, através das representações: fluxo de base, limbo ascendente, pico máximo da descarga, limbo descendente, e fluxo de base recessivo (Gore, 2006).

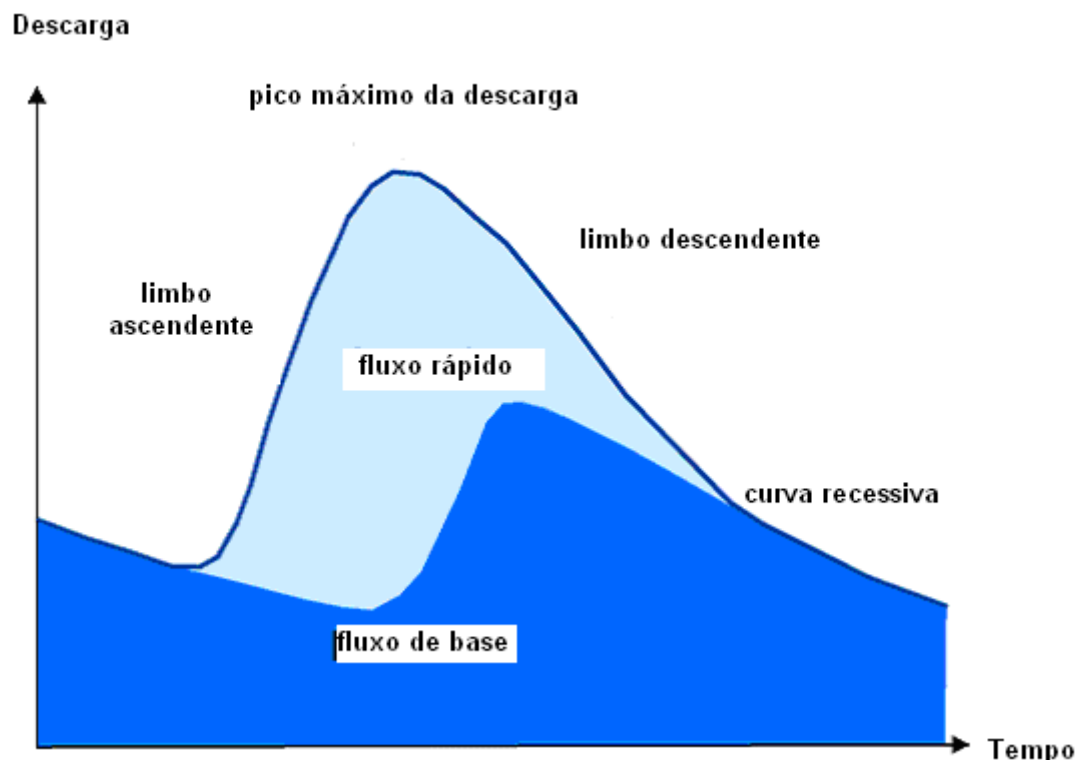


Figura 1. Hidrógrafa de um evento hipotético de chuva (descarga expressa em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, e tempo em fração de hora a dias)

O destino do influxo (*input*) pluviométrico dentro da bacia hidrográfica é fortemente controlado pela composição e padrões espaciais do uso da terra (Hopkinson Jr. & Vallino, 1995). Outras variáveis importantes incluem clima, topografia, e características do solo (Dunne & Leopold, 1978). As principais trajetórias de água são: fluxo superficial, fluxo subsuperficial raso, e fluxo subsuperficial profundo (Hopkinson Jr. & Vallino, 1995). Cada uma dessas trajetórias será influenciada pelo tempo, respectivos volumes totais, e pela composição química com que eventualmente alcançam o leito fluvial.

O fluxo de escoamento superficial (*overland runoff, flushing, overland flow*) transporta solutos e particulados ao rio, resultantes de processos físicos (arenização) e biogeoquímicos que ocorrem no nível superior dos solos. Este escoamento está intrinsecamente relacionado ao grau de preservação de uma bacia hidrográfica, constituindo com esta uma relação inversa, ou seja: quanto maior a presença de vegetação nativa, menor será o escoamento superficial e maior o escoamento subsuperficial. De fato, coberturas florestais densas podem reter aproximadamente 22%

do total de uma precipitação pluviométrica (Franken *et al.*, 1982), e limitar drasticamente o escoamento superficial das águas em razão do desenvolvimento de espessas serrapilheiras. Função similar pode ser exercida por solos bastante arenosos, em razão da forte capacidade de infiltração que possuem.

À medida que se introduzem agricultura, industrialização e urbanização, diminui o fluxo subsuperficial e aumenta fortemente o fluxo superficial causando, entre outros problemas, a erosão hídrica e eutrofização dos rios (Hopkinson Jr. & Vallino, 1995).

Fluxo subsuperficial raso é um dos mais importantes mecanismos de geração de escoamento de águas para os cursos fluviais (Pearce *et al.*, 1986), com muitas evidências de campo que suportam esta afirmativa (Sklash & Farvolden, 1979; Tanaka, 1982; McDonnell, 1990; Onodera, 1991). Fluxos subsuperficiais rasos são gerados a partir dos perfis dos solos, nas interfaces dos horizontes A/B e do horizonte D/rochas do embasamento lítico (Brammer & McDonnell, 1996). Durante períodos chuvosos, em bacias hidrográficas com elevado gradiente de relevo, há forte tendência de formar ressurgências de fluxos subsuperficiais rasos, quando o solo se torna saturado. Estes fluxos são caracterizados por movimentos laterais através do perfil dos solos, formando fontes, a partir das quais se originam escoamentos superficiais de segunda geração, constituindo uma contribuição distinta de influxos para o leito dos rios. Fluxos subsuperficiais rasos foram considerados em décadas anteriores como “fluxos lentos”. Porém, trabalhos recentes indicam que podem ter um rápido tempo de resposta às chuvas (Fiori *et al.*, 2007), somando-se ao escoamento superficial de uma hidrógrafa (Figura 1). Geralmente este tempo é intermediário a lento, porque a infiltração de águas pluviais, saturação do solo, ressurgência, e escoamento até atingir o canal fluvial – onde estas águas podem contribuir efetivamente para perenização de um nível de base – demandam intervalos temporais algo prolongados (Figura 2). Fluxos lentos podem fazer parte tanto do limbo ascendente quanto do descendente, quando esta resposta é de nível intermediário a lento.

Águas subsuperficiais adquirem características físico-químicas relacionadas com processos biogeoquímicos inerentes ao horizonte A dos solos, se um nível freático se forma na interface dos solos A/B. Contudo, podem integrar um conjunto de processos

envolvendo todos os horizontes edafológicos, quando a ressurgência ocorre entre o horizonte D/substrato litogênico (Figura 2).

Conceitualmente, o fluxo de subsuperfície rasa poderia ser chamado de fluxo de base, considerando ter a água sofrido processo de infiltração e ressurgência, passando eventualmente a assegurar a perenidade de um curso d'água. Contudo, o fluxo de base corresponde à descarga que garante a perenidade propriamente dita de um rio, enquanto que fluxos de subsuperfície rasa, isoladamente, podem ser efêmeros, constituindo assim um componente isolado que contribui, porém não sendo intrinsecamente o fluxo de base.

O fluxo de subsuperfície profunda evolui lentamente, através da porosidade ou da rede fissural das rochas, havendo ressurgência quando a superfície topográfica trunca a zona de saturação deste fluxo (nível freático), abaixo do horizonte D dos solos (Figura 2). Este tipo de fluxo já foi demonstrado utilizando-se piezômetros e tensiômetros (Wilson & Dietrich, 1987; Anderson *et al.*, 1997; Noguchi *et al.*, 1999). O fluxo através de fissuras de rochas exerce um grande papel no processo de geração de *runoff* (Onda *et al.*, 2001), mantendo a perenidade fluvial durante períodos secos (Freeze, 1972), reunindo águas de ressurgências (*groundwater runoff*) de diversas procedências. Pelo fato de também transitar no interior da litologia, *groundwater runoff* veicula produtos resultantes da permeação da água através de todo o perfil dos solos, geralmente derivados da degradação da OM, elementos de comportamento conservativo, além de produtos resultantes de hidrólises produzidas ao longo de todo seu trajeto.

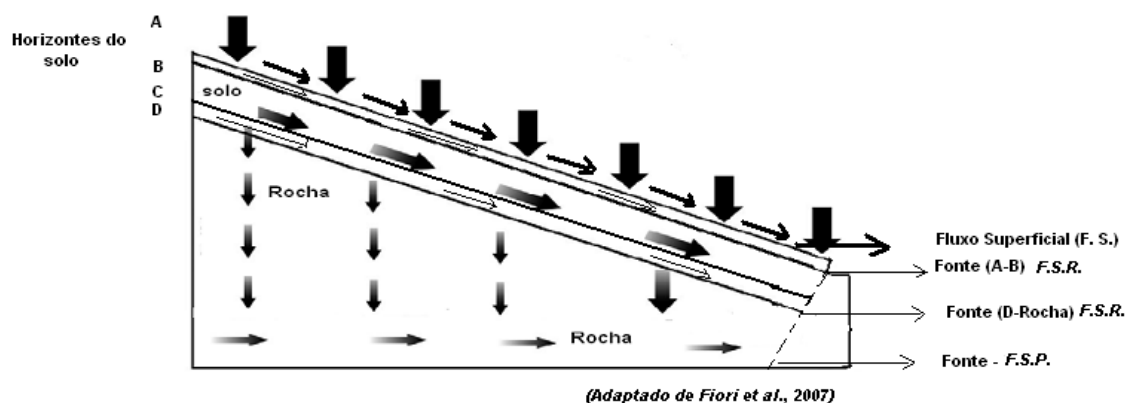


Figura 2. Corte transversal de vale fluvial mostrando a formação de fluxo superficial (F.S.), subsuperficial raso (F.S.R.) na interface dos horizontes A e B do solo, e na interface entre o horizonte D e o substrato lítico, além do fluxo subsuperficial profundo (F.S.P.), provocado pelo truncamento do nível freático pela superfície topográfica.

Pinder & Jones (1969) subdividiram a hidrógrafa em duas componentes: fluxo lento (pré-evento) e fluxo rápido (evento). Esta separação foi baseada no princípio da conservação de massa:

$$C_T Q_T = C_P Q_P + C_E Q_E \quad (\text{Eq 1})$$

Onde C_T = concentração total de materiais dissolvidos;

Q_T = descarga total;

C_P = concentração do pré-evento;

Q_P = descarga do pré-evento;

C_E = concentração no evento;

Q_E = descarga do evento.

Assumindo que (C_P) e (C_E) são constantes e conhecidas durante todo o evento, a Eq (1) pode ser resolvida usando a equação de balanço de massa:

$$Q_T = Q_P + Q_E \quad (\text{Eq 2})$$

A subdivisão da hidrógrafa em duas componentes pode não ser esclarecedor no que diz respeito às fontes e trajetórias de fluxo. Do ponto de vista geoquímico, muitos pesquisadores consideram três componentes, a partir de traçadores químicos, segundo a constituição química de cada escoamento: fluxos de escoamento superficial, subsuperficial raso, e subsuperficial profundo (Hoeg *et al.*, 2000; Marc *et al.*, 2001; Ladouche *et al.*, 2001). A concepção em três componentes permite distinguir melhor os

fatores ambientais que atuam na bacia hidrográfica. De uma forma geral pode-se dizer que o fluxo superficial se caracteriza pela resposta rápida à chuva enquanto o fluxo de base apresenta uma resposta lenta e, por sua vez, o fluxo subsuperficial raso, em média, tem um comportamento intermediário (Figura 3).

A relação entre tempo de resposta e os estágios de descarga, a partir de um evento hidrológico, é digno de interpretação. O fluxo ascendente é uma indexação da capacidade de infiltração de uma bacia hidrográfica. O tempo de chegada do escoamento superficial ou subsuperficial ao rio, em resposta à precipitação pluviométrica, expressa as condições deste ambiente. Uma bacia hidrográfica com grande capacidade de armazenamento de água mostrará um tempo mais longo para a chegada do escoamento superficial (na hidrógrafa o limbo ascendente se apresentará menos íngreme e mais assintótico); diferentemente, em outra bacia de mesmo tamanho, porém com baixa capacidade de armazenamento (ex. canal pequeno, baixa densidade de vegetação, maior desenvolvimento humano, ou seja, com superfícies mais impermeáveis), o escoamento superficial alcançará o canal em tempo mais rápido (Gore, 2006).

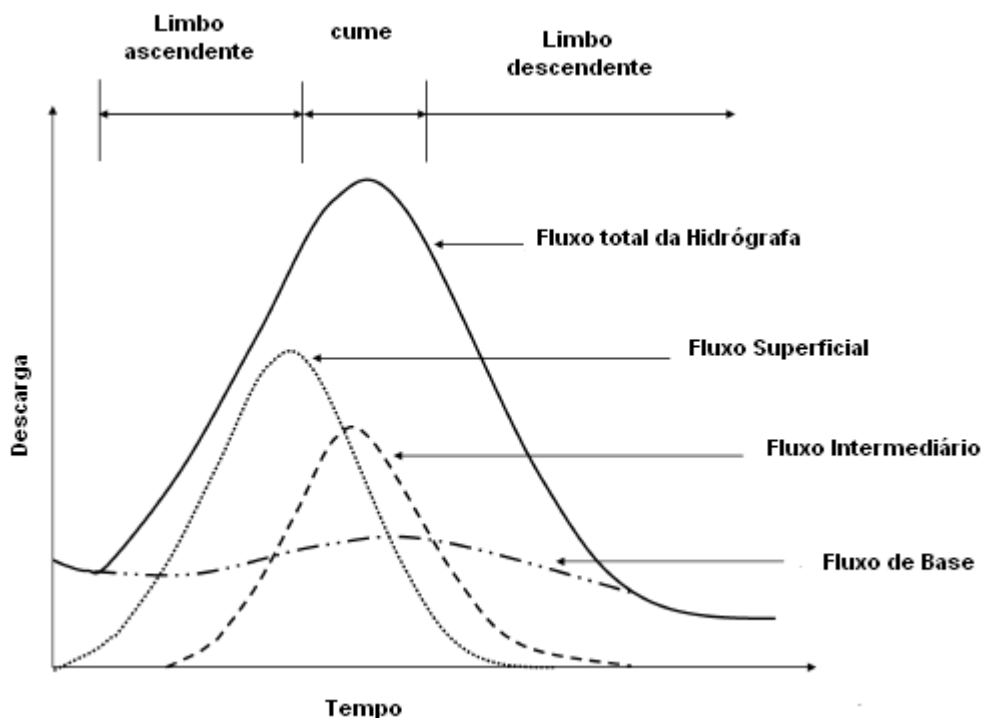


Figura 3. Esquema do fluxo total da hidrógrafa e seus componentes (Fleming, 1975).

Outra propriedade que influi no tempo de resposta do escoamento é o gradiente de relevo. Em uma bacia hidrográfica com forte gradiente, o *runoff* alcança mais rapidamente o rio. Se a topografia é suave, a hidrógrafa exibirá uma lenta e prolongada curva de resposta. Em uma bacia hidrográfica com muitas cabeceiras, porém com poucos tributários, o efeito sobre o registro do pico máximo da descarga (pico do *storm*) na hidrógrafa será minimizado. Se o curso fluvial for receptor de muitos tributários o pico de *storm* se produzirá rapidamente, acompanhado de um limbo descendente bastante prolongado no tempo. Uma bacia com muitas sub-bacias, freqüentemente, produz hidrógrafas com vários picos de *storm*, dependendo da distribuição da precipitação pluviométrica na área em que a mesma se encontra (Gore, 2006).

Quando não há eventos de chuva, o fluxo de base é assegurado pelos influxos de águas de subsuperfície. O nível de fluxo de base flutuará em função da recarga provocada por eventos pluviométricos (Gore, 2006). Em relação ao retorno ao fluxo de base, há uma forte relação entre número de dias após o pico máximo da descarga e o fim do escoamento superficial (*overland runoff*) e a dimensão da bacia hidrográfica (Gore 2006).

As características de um fluxo de recessão de um rio podem estar relacionadas aos influxos de aquíferos (*groundwater*) e a propriedades tais como transmissividade, condutividade hidráulica, e da indexação topográfica (*topographic indexation*); sob condições não recessivas, o fluxo de um rio reflete a integração de respostas referentes às influências das variações topográficas, geológicas, e das propriedades e características químicas dos solos (Troch *et al.*, 1993; Szilagyi *et al.*, 1998). A relação entre parâmetros de recessão e a hidrogeologia reflete efetivamente propriedades físicas que podem ser estimadas a partir da observação do fluxo do rio e geomorfologia da bacia hidrográfica (El-Kadi & Brutsaert, 1985; Troch *et al.*, 1993; Dewandel *et al.*, 2004).

Uma hidrógrafa (Figura 1) apresenta o limbo ascendente dominado pelo fluxo rápido (águas de escoamento superficial) enquanto o limbo descendente é dominado pelo fluxo intermediário e lento (águas subsuperficiais rasas e profundas, somando-se o residual de águas do escoamento superficial). Quando não há mais influência de escoamento superficial se atingiu o fluxo de base recessivo. Portanto, algumas

imprecisões podem ocorrer entre as várias denominações para caracterizar o fluxo de um rio: por exemplo, estágios de fluxo (fluxo ascendente, pico de descarga máxima, fluxo descendente), tempo de resposta à precipitação (fluxos: rápido, intermediário e lento), intensidade de fluxo (baixo, médio, alto) e origens e trajetórias de fluxo (fluxo de escoamento superficial e fluxo de base). São formas distintas de avaliação da descarga, porém com significados frequentemente equivalentes.

Harriman *et al.* (1990) identificaram três fases nos casos de precipitações pluviométricas muito fortes, segundo a intensidade do fluxo gerado e suas características geoquímicas: 1) Fluxo baixo, onde mudanças químicas são controladas por simples diluição; (2) Fluxo médio, onde as respostas químicas refletem processos de mistura e reações que ocorreram em níveis dos solos; (3) Fluxo alto, onde ocorre pouca mudança nas concentrações de determinados solutos ainda que ocorram grandes variações na intensidade deste fluxo. No pico da descarga máxima, concentrações de silício e cátions alcalinos diminuem devido ao efeito da diluição (Hill, 1993; Soulsby, 1995). Por outro lado, solutos controlados por processos em níveis superficiais do solo, freqüentemente atingem valores máximos precedendo ou coincidindo com picos de descarga durante os eventos de fortes precipitações (Hill, 1993).

Os registros da hidrógrafa variam de acordo com a sazonalidade. Uma das variáveis ambientais que tem forte influência na constituição físico-química dos solos e na hidrologia é o clima do ecossistema (Holloway & Dahlgren, 2001). Em períodos chuvosos como o outono e inverno, em climas temperados, bacias hidrográficas com relevo acidentado, apresentam solos saturados, gerando uma hidrógrafa tanto mais assimétrica quanto maior o gradiente, com um limbo descendente que cai lentamente devido à influência de águas de subsuperfície rasa, que chegam ainda residualmente ao rio alguns dias após a chuva. Por outro lado, em períodos secos, principalmente no verão, a hidrógrafa é menos assimétrica e seu limbo descendente cai rapidamente, porque o solo não está saturado e, portanto, não há abundância de escoamento subsuperficial.

O comportamento de cátions, ânions, solutos e sólidos em suspensão, revela os diferentes tipos de água de uma bacia hidrográfica (Meybeck, 1985). Elementos traços, especialmente metais pesados e metais de transição, permitem diagnosticar o impacto no ambiente causado por atividades humanas tais como agricultura ou mineração

(Nriagu & Pacyna, 1988; Boutron *et al.*, 1991; Rosman *et al.*, 1994; Négrel & Deschamps, 1996; Whitehead *et al.*, 1997).

Avaliar fluxo superficial e características de fluxo de base de um rio pode resultar em informações valiosas sobre a sua capacidade de transporte e irrigação, recarga de água de subsuperfície, e as condições naturais do meio (DEQ, 2006). Atividades antrópicas como a agricultura, urbanização e industrialização, afetam águas fluviais alterando a fauna e flora. Os rios são os principais responsáveis pelo transporte de nutrientes e espécies químicas aos estuários e ao mar. É fundamental conhecer os processos biogeoquímicos, as trajetórias de fluxo, as origens dos constituintes de uma bacia hidrográfica, para avaliar seu *status* trófico e criar planos de gerenciamento de seu ecossistema aquático.

1.4 – Subdivisão de uma hidrógrafa

Existem muitos métodos propostos para separação das componentes de uma hidrógrafa, objetivando distinguir fluxos gerados por eventos pluviométricos daqueles existentes em pré-evento. As abordagens têm sido matemáticas, estatísticas e isotópicas, associadas ou não às diferenças de composição química das recargas de um rio. As metodologias resultantes são acompanhadas e sustentadas por registros de hidrógrafas. Hewlett & Hibbert (1967) avaliaram mais de 200 registros pluviométricos procedentes de 15 pequenas bacias hidrográficas, propondo um método para separação gráfica entre fluxos rápidos e fluxos lentos, respectivamente *overland runoff* e águas de subsuperfície. O início de períodos de fluxo rápido foi definido pelo aumento na descarga do rio, e seu final pela adição de 0,005L/s ao fluxo de base por hectare da bacia e por hora (0,0055L/s/ha/h), seguindo-se do início do fluxo do evento de chuva (ponto do início do limbo ascendente) até a intersecção da reta que liga este ponto àquele da descarga calculada pelo método, no registro da hidrógrafa (Figura 4). Apesar de arbitrário, este método ainda é muito utilizado quando se dispõe de um grande número de medições de descargas, realizadas em curtos intervalos de tempo.

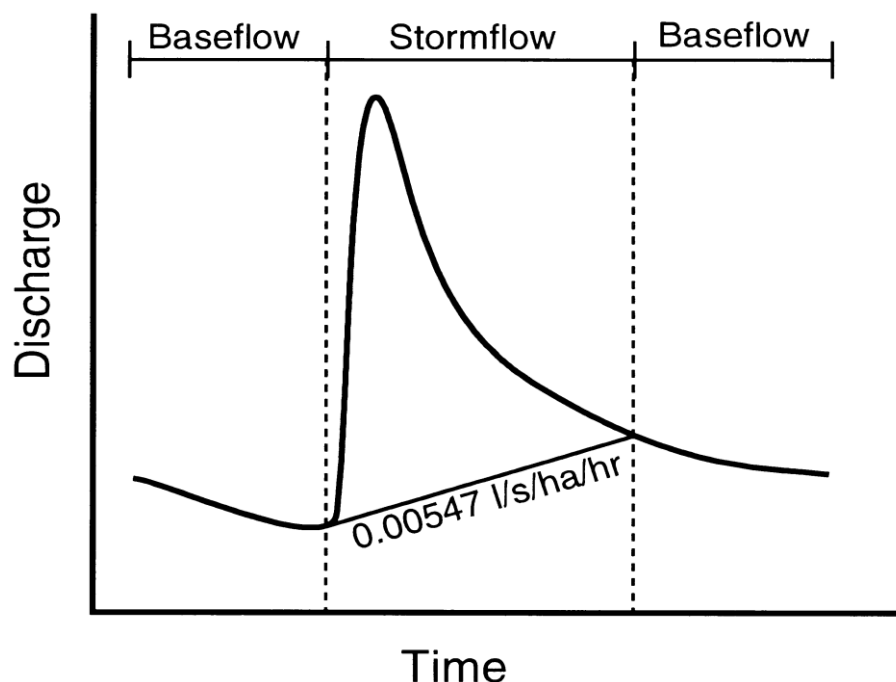


Figura 4. Critério para subdivisão gráfica da hidrógrafa a fim de definir períodos de fluxo de *storm* e fluxo de base (Hinton *et al.*, 1997).

Pinder & Jones (1969) estimaram a componente de fluxo de subsuperfície da descarga de um rio a partir das características químicas deste corpo aquático, por meio de uma equação de balanço de massa, para diferenciar o fluxo gerado pelo evento de chuva daquele do fluxo de base, e chegaram a resultados indicando que a água de subsuperfície correspondeu de 32 a 42% do fluxo total durante o período investigado. Contudo, Pilgrim *et al.* (1979) apresentaram restrições a esta metodologia, argumentando que o contato de compostos dissolvidos com os produtos integrantes dos solos sugeriam curto tempo de residência para as águas infiltradas. Nestas circunstâncias, o método baseado em uma simples equação de balanço de massa dos compostos solúveis poderia resultar em consideráveis superestimções do fluxo de base.

Sklash & Farvolden (1979) estudaram o grau de contribuição de águas de subsuperfície de microbacias na descarga de um rio, durante eventos pluviométricos, separando os componentes da hidrógrafa a partir da utilização de isótopos ambientais (^{18}O , deuterium, tritium) e de dados hidrométricos. O diagnóstico indicou que, exceto nos casos de intensas precipitações pluviométricas, águas de subsuperfície são predominantes nas descargas. Hooper & Shoemaker (1986) compararam a utilização de

isótopos naturais estáveis e a composição química das águas fluviais. Durante períodos de intenso degelo e de fortes eventos de chuva, o conteúdo isotópico não foi determinativo para distinguir diferenças entre os fluxos de escoamento superficial e os de subsuperfície. Entretanto, estes autores indicaram que tanto traçadores químicos quanto os isotópicos podem ser utilizados quando a subdivisão da hidrógrafa é confiável, permitindo testar quais os constituintes químicos conservativos. Os autores assinalaram que a sílica mostrou-se um traçador conservativo em parte da bacia hidrográfica estudada.

Wels *et al.* (1991) utilizaram dois traçadores geoquímicos, sílica e magnésio dissolvido, resultantes do intemperismo químico das rochas, para separar o fluxo do rio em fluxo superficial e fluxo subsuperficial, em nível da cabeceira de uma bacia hidrográfica. A sílica permitiu uma boa separação, em razão de sua ausência em águas de degelo e em águas de chuva, além de suas concentrações serem pouco variáveis nos perfis dos solos. O magnésio foi testado quando a sílica não apresentou comportamento conservativo. Ambos os traçadores sugeriram alta contribuição de fluxo subsuperficial (> 90%), estimativa que foi maior do que aquela produzida com utilização do isótopo deutério. Os autores concluem que a diferença destes resultados se deve ao fluxo lateral que não faz mistura com o nível freático de água subsuperficial profunda.

Caissie *et al.* (1996) estudaram uma variação química seletiva de águas do pequeno rio Catamaran Brook (Canadá) durante “fluxos baixo e alto”, observando a significação da composição química de muitos parâmetros específicos. Fortes precipitações pluviométricas foram acompanhadas, determinando-se as mudanças nas concentrações químicas, para separação das componentes da hidrógrafa. Nestes casos, o fluxo de subsuperfície correspondeu a 55% do fluxo total de água, sendo de 91% nos casos de pequenos eventos pluviométricos. Finalmente, observou-se que a condutividade elétrica revelou-se o melhor parâmetro diagnóstico para separação da descarga máxima do fluxo de base na hidrógrafa.

Hinton *et al.* (1997) utilizaram o método de subdivisão da hidrógrafa proposto por Hewlett & Hibbert (1967), com o objetivo de calcular o fluxo de exportação de carbono orgânico dissolvido (DOC), em uma bacia hidrográfica do Canadá. Contudo, adaptaram uma interpolação de dados na hidrógrafa entre valores da descarga e concentrações de DOC através de regressões lineares que, embora reconhecendo se

tratar de outro critério arbitrário fornece um método consistente para definir fases de hidrógrafas.

Soulsby *et al.* (1998) estudaram a hidrogeoquímica de águas de subsuperfície rasa em uma bacia hidrográfica da Escócia. O modelo empregado considerou que os processos geoquímicos aí dominantes são a dissolução de plagioclásios, feldspatos potássicos e biotita. A metodologia para subdivisão da hidrógrafa considerou a capacidade da neutralização ácida (ANC) e a sílica como traçadores. Os resultados mostraram que águas de subsuperfície são a fonte dominante do fluxo de base e que as mesmas controlam o mecanismo de *buffer* em “fluxos altos”, contribuindo com mais de 50 a 60% da descarga anual na bacia.

Hoeg *et al.* (2000) estudaram a subdivisão de uma hidrógrafa a partir de eventos de chuva, considerando três componentes de fluxo, em uma bacia hidrográfica florestal do sul da Alemanha, utilizando ^{18}O e sílica dissolvida. Os resultados isotópicos, no caso estudado, não se revelaram conclusivos. Em contrapartida, foi possível diferenciar três tipos de influxo conforme os níveis de concentração em sílica dissolvida: águas de zonas riparianas e de setores impermeáveis da bacia, águas de origem periglacial, e águas com detritos de rochas do embasamento cristalino (águas de escoamento superficial), correspondendo a baixas, médias e altas concentrações, respectivamente.

Ladouche *et al.* (2001) estudaram a subdivisão de uma hidrógrafa através de análises de águas de uma bacia hidrográfica da França, utilizando vários parâmetros como: isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$ e ^2H), análises de SO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+ , H^+ , H_4SiO_4 , DOC, e elementos traços (Al, Rb, Sr, Ba, Pb, e U), além de alcalinidade e condutividade, considerando suas variações temporais e espaciais. Os resultados em $\delta^{18}\text{O}$ mostraram que águas de pré-evento apenas contribuíram com 2% de volume no início da enxurrada (*stormflow*), a 13% no pico do fluxo. As associações DOC-Si e U-Ba permitiram identificar diferentes áreas de contribuição (níveis saturados dos solos, ressurgências em flancos topográficos, e precipitações pluviométricas). Em nível de base, 70% da descarga se mostraram originárias de ressurgências dos flancos topográficos, e 30% restantes de ressurgências rasas (saturação de solos). A combinação de traçadores químicos e isotópicos permitiu identificar a origem da trajetória do fluxo de água. Durante o primeiro estágio de fortes eventos pluviométricos, uma parte significativa da descarga (30 a 39%) veio de pequenas áreas saturadas localizadas nas

partes baixas da bacia (por fluxo superficial e alçamento do nível freático). Durante o segundo estágio, as contribuições de águas de ressurgência dos declives topográficos tornam-se mais significantes. O estágio final foi caracterizado por um balanço de contribuição dos diferentes influxos.

Petelet-Giraud & Negrel (2007) estudaram hidrógrafas de uma bacia hidrográfica mediterrânea da França, utilizando isótopos de estrôncio, elementos maiores e elementos-traços. Os autores perceberam que as concentrações medidas foram maiores do que a curva teórica de diluição e associaram o fato ao *input* pluviométrico com influência marinha, envolvendo especialmente cloro, além de influxos de águas provenientes de compartimentos carbonáticos da bacia. Verificou-se que Ca^{++} e HCO_3^- não mostraram correlação significativa com as descargas, porém na fase dissolvida foram controlados pelas disponibilidades litogênicas de calcita e aragonita. Por outro lado, o estrôncio não foi controlado por fração mineral e apresentou uma variação logarítmica em relação à descarga (Q). Estrôncio e cloro mostraram forte covariância, este último sendo um elemento conservativo por excelência. Assim, o estrôncio e sua taxa isotópica podem ser utilizados para reconstruir o comportamento geoquímico da fase dissolvida durante eventos de inundação. O monitoramento na desembocadura do rio, durante quatro eventos de inundação, mostrou que: (1) durante períodos de baixo fluxo, a assinatura geoquímica na saída do rio resultou de uma mistura binária entre duas *sources* principais de águas; (2) Cada evento de inundação estudado apresentou uma evolução geoquímica temporal diferente; (3) A seqüência das *sources* de água, durante a inundação, parece ser também controlada pelo estado inicial do solo e seu estado cáustico, induzindo respostas ora mais, ora menos rápidas e pronunciadas após o evento de precipitação pluviométrica.

Schwartz (2007) apresentou uma nova forma de separação da hidrógrafa, através de algoritmos, para distinguir fluxo de base heurístico. A separação de fluxo de base heurístico é definida em função do tempo de resposta ao evento, referindo-se, no caso em questão, ao fluxo lento. Segundo o autor, a subjetividade natural da separação gráfica, combinada com muitas aplicações de séries de tempo, derivadas de contínuos dados de Q, motivou o desenvolvimento de algoritmos automatizados para separação

entre fluxo rápido e fluxo lento. Estes algoritmos seriam úteis para aplicações pragmáticas em áreas como a Engenharia Hidrológica e a Hidrogeologia.

Mais recentemente, Gonzáles *et al.* (2009) compararam diferentes métodos de separação de fluxo de base no baixo curso de uma bacia hidrográfica holandesa. Seus resultados mostraram que águas de subsuperfície reagem muito rapidamente aos eventos pluviométricos. Utilizando traçadores hidrológicos, determinou-se que 90% de Q_{total} são constituídos de águas de subsuperfície, e 10% por águas de escoamento superficial. Os autores concluíram que o “método de índice de curva” (Kliner & Knezek, 1974) produz resultados mais reais do que os métodos simples sem traçadores, e que o método “filtering” (Eckhardt, 2005) poderá ser bem validado com calibração a partir de dados de traçadores.

1.5 – Hipótese de trabalho

Um rio é constituído por várias fontes de influxo d’água, cada uma delas possuindo propriedades físico-químicas próprias, intrínsecas dos processos biogeoquímicos ocorridos ao longo de seu percurso. A hipótese de trabalho aqui preconizada é a de separação de componentes do fluxo total de um curso fluvial, principalmente em predomínio de fluxos de base, sem o concurso do conhecimento das hidrógrafas, apenas tendo como suporte relações hidrogeoquímicas. Para tanto, os elementos de diagnose serão parâmetros analíticos, a partir de amostragens d’água em estações dispostas estrategicamente ao longo da bacia hidrográfica, com episodicidade de aproximadamente 15 dias, ao longo de alguns anos de acompanhamento.

A relevância desta proposta consiste em uma metodologia alternativa, podendo subsidiar avaliações ambientais diagnósticas de sistemas fluviais (pequenas bacias hidrográficas), sendo inclusive capaz de avaliar fontes naturais daquelas antrópicas, além do grau de preservação do meio aquático natural. Neste objetivo, os esforços são principalmente centrados na investigação de constituintes químicos da OM (C – N – P), através de suas correlações estatísticas e suas variações espaciais e temporais, tomando-se como modelo a bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia - Espanha.

Os dados incluem análises de águas provenientes de águas superficiais coletadas predominantemente em dias secos, cobrindo um intervalo de 5 anos. Para estabelecer padrões comparativos, alguma amostragem foi realizada em dias chuvosos.

2 – Descrição da Área

O rio Corbeira é um pequeno tributário da margem direita do rio Mero (Figuras 5 e 6) que drena terrenos de uso florestal e agrícola (Figuras 7 e 8), comportando declividades de relevo entre 13 e 25% no intervalo altimétrico de 200 a 400 metros. A bacia hidrográfica do rio Corbeira ocupa 16,35 Km² localizada aproximadamente a 30 km a sudoeste da cidade de A Coruña, na confluência dos términos municipais de Cesuras, Oza dos Ríos, e Abegondo, e delimitada pelas coordenadas de 43° 11'-13' N de latitude, e 8° 12'-17' O de longitude. Uma terça parte (33,39%) desta área se destina a pastos para gado e cultivos (5,46 Km²), enquanto que os 10,89 Km² restantes são dominados por cobertura florestal. O clima é temperado e úmido, caracterizado por temperatura média mínima de 8,4 °C durante o inverno, e média máxima de 18,6 °C durante o verão. A precipitação média anual é de 1024 mm/ano (1985 – 2005), com marcado período seco de um a dois meses, no verão.

A bacia hidrográfica está incluída no “Complexo de Ordenes”, unidade geológica composta principalmente por xistos e granitos. Na área de pesquisa, as rochas são essencialmente constituídas por clorita xistos mais ou menos quartzosos (Tabela 1), com mergulhos da ordem de 60° - 70°, e acentuado sistema de fissuramento. Este contexto estrutural permite a infiltração de águas nesta litologia e, inclusive, o aparecimento de ressurgências, quando a topografia trunca o sistema fissural saturado.

Tabela 1. Composição das rochas félsicas da área de estudo (%). Tomado de Fernández y Macias (1985).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NaO	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	H ₂ O
1	65,2	15,9	6,8	2,1	1,9	0,5	2,0	0,16	5,1
2	67,8	15,3	6,4	2,8	1,2	0,1	1,5	0,10	4,7
3	65,4	16,2	7,7	2,2	2,0	0,1	1,7	0,13	4,3

Os solos da área de estudo se enquadram dentro dos principais solos da província de A Coruña, e dada à homogeneidade do material geológico, apresentam pouca variabilidade. Umbrissolos e cambissolos são os tipos pedogenéticos dominantes, com pH ácido e textura limosa (FAO, 1998).

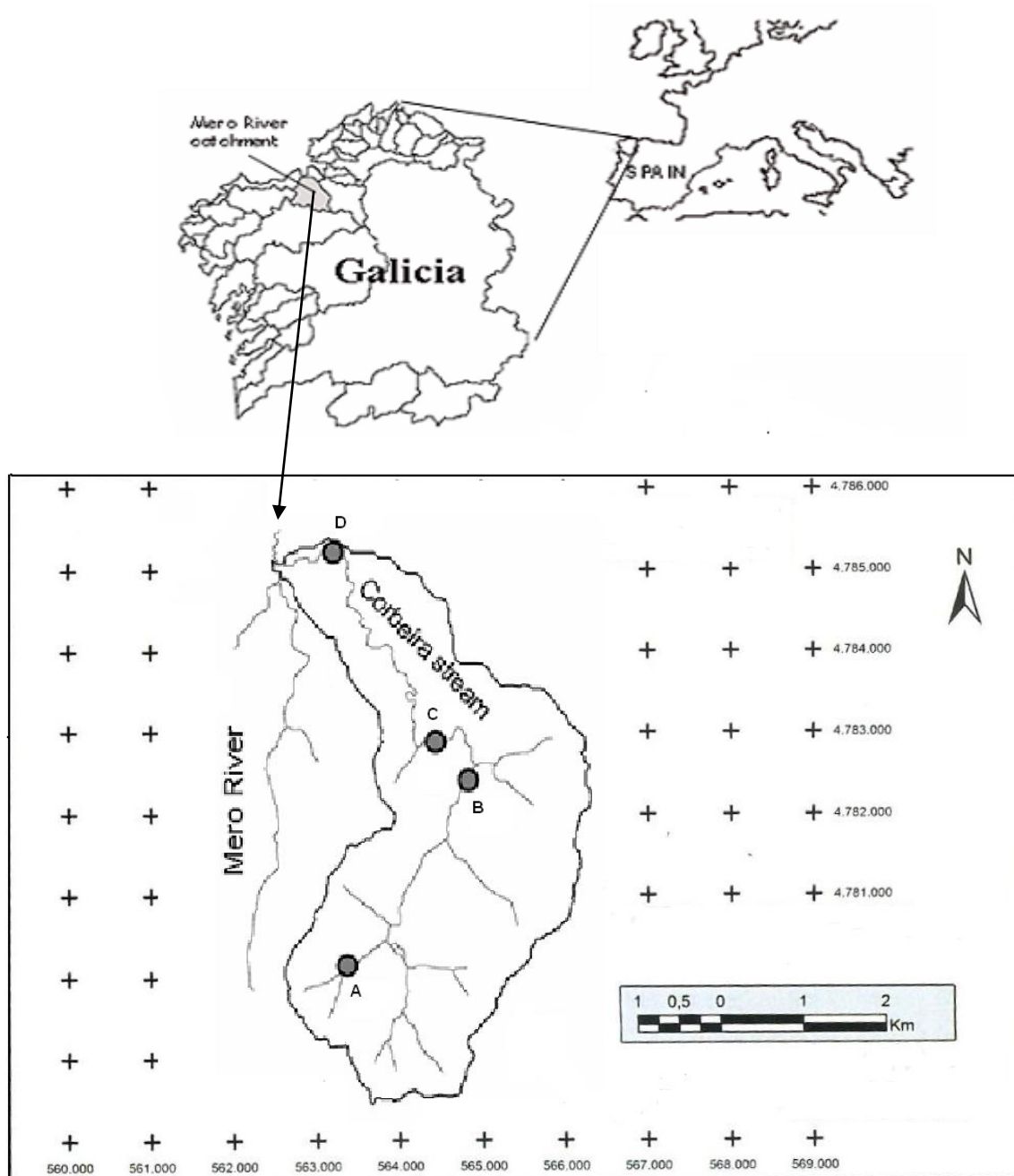


Figura 5. Localização da área de estudo e as estações de amostragem (A, B, C, e D) do rio Corbeira, Galícia - Espanha.



Figura 6. Trecho do rio Corbeira, Galícia – Espanha, vicinal e a montante da estação de amostragem D, 05/2004.



Figura 7. Área florestal (plano de fundo) da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha, 05/2004.



Figura 8. Área de uso agrícola fertilizada com *purine* (adubo natural orgânico), da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha, 05/2004.

A estação de amostragem A está situada na cabeceira da bacia hidrográfica (Figura 5), a 400m acima do nível médio do mar. A estação B, localizada em Tarrío, recebe principalmente influxos de águas de áreas florestais (bosques), e em pequena proporção de águas provenientes de áreas agrícolas (Tabela 2). Nas estações C e D ocorre uma maior taxa de ocupação por pastagens e atividades agrícolas, em relação às duas estações mais a montante. A estação C situa-se em Batán, e a D próxima a confluência entre o rio Corbeira e o rio Mero.

Tabela 2. Uso do solo nos domínios das estações de amostragem da bacia hidrográfica do rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Estação	Bosque(%)	Uso de Solo (%)*	Impermeabilidade (%)**
A	83,3	14,8	1,9
B	70,1	25,3 (2,2 – 23,1)	4,6
C	67,5	27,9 (3,1 – 24,8)	4,5
D	65,4	29,8 (3,7 – 25,8)	4,8

* inclui cultivos, prados, e pastos. () % de cultivo e % de pastagem, respectivamente.

** Inclui edificações e estradas.

3 – Materiais e Métodos

Tomaram-se amostras de água em quatro estações (A, B, C, e D) distribuídas ao longo do canal principal do rio Corbeira (Figura 5), aproximadamente a cada 15 dias. As amostragens nas estações A, B e C, foram produzidas apenas durante o ano de 2004, por questões de dificuldades logísticas e disponibilização dos resultados. As amostragens na estação D ocorreram desde dezembro de 2003 a dezembro de 2008, por ser a receptora de toda carga de material do rio Corbeira vinda desde a cabeceira. A maioria das amostras foi coletada em dias secos ou em alguns dias com baixa precipitação pluviométrica, salvo algumas exceções, principalmente em inverno e outono.

Cada amostragem foi acondicionada em garrafas de polietileno, lavadas previamente com ácido nítrico 8% e posteriormente enxaguadas com água deionizada. A conservação das amostras se realizou em geladeira a 4 °C, a fim de evitar qualquer alteração química nas mesmas durante o tempo que transcorreu entre a tomada da amostra e as análises. O nível da água do rio foi medido com um sensor conectado a um equipamento para amostragem automatizada *ISCO 6712 FS*, que fornece dados para as conversões em descarga instantânea (Q). Salinidade (Sal) e pH foram determinados em amostras não filtradas, com o uso de pH-metro *Crison pH 2000* e condutivímetro *Crison CM 35*, respectivamente. A filtragem das amostras, em laboratório, realizou-se com filtros *MillexHN* 0,45 µm. Os sólidos em suspensão (SS) foram determinados por método gravimétrico, considerando-se a fração não passante, após secagem do filtro a 105 °C.

A partir das águas filtradas foram determinados:

- Cátions majoritários (cálcio - Ca, magnésio – Mg, e potássio - K) por ICP-MS.
- Nitratos (NO_3^-) por eletroforese capilar.
- Carbono orgânico e inorgânico dissolvidos, com o uso de analisador de carbono orgânico total *Shimadzu* (TOC a 5000°C), que determina tanto o carbono total dissolvido como o inorgânico, obtendo-se por diferença o DOC.
- Alumínio dissolvido (DAI) e Ferro dissolvido (DFe): após acidificação do filtrado (< 0,45 µm) com ácido nítrico 1%; concentrações determinadas por ICP-MS.

Nas amostras não filtradas foram determinados:

- Fósforo total (TP): após digestão com persulfato de amônio (método APHA, 1998), seguindo-se a determinação de fósforo dissolvido (DP) por colorimetria com ácido ascórbico (Murphy & Riley, 1962). O Fósforo Particulado (PP) foi calculado por diferença entre TP e DP.
- Nitrogênio Orgânico Total (N_K): conforme o método Kjeldahl (APHA, 1998).

Os dados foram inicialmente estudados a partir de suas generalidades para, em seguida, serem submetidos a abordagens hidrogeoquímicas e tratamentos estatísticos, mais específicos. Análises multivariadas foram realizadas através do software STATISTICA, incluindo parâmetros analíticos interessando cada período estacional, ano a ano. Análises de Componentes Principais – PCA (Massart *et al.*, 1998) foram empregadas para comparações entre fluxo baixo e fluxo alto (verão e outono de 2006 do ponto D de amostragem, respectivamente, por refletirem a média do comportamento sazonal do período investigado).

Observações:

- Os valores de DOC no ponto D de amostragem foram estudados apenas durante o ano de 2004 a 2007.
- Para distinguir as influências das componentes de fluxo, foi considerado todos os coeficientes de correlação dignos de interpretação, convencionando-se que $r \geq 0,80$ corresponde a fortes covariâncias; o intervalo $r [0,70 - 0,79]$ como de covariâncias significativas; o intervalo $r [0,60 - 0,69]$ como de covariâncias moderadas, o intervalo $r [0,50 - 0,59]$ como de covariâncias fracas, ou como de correlações de compartilhamento (resultantes de fontes concorrentes); e o intervalo $r [-0,30 a 0,30]$ como de covariâncias negligenciáveis.
- Por critério arbitrário, deu-se preferência às notações em inglês para as abreviaturas, assim como para certos termos técnicos.

4 - Comportamento Geoquímico do Carbono Orgânico Dissolvido sob Condições de Fluxo de Base

4.1 - Introdução:

Carbono orgânico (C_{org}) está presente em todas as águas naturais e exerce um importante papel em muitos processos geoquímicos (Joos *et al.*, 1996; Sugiyama *et al.*, 2004). Carbono orgânico dissolvido (DOC) integra o ciclo biogeoquímico de elementos e, conseqüentemente, é recomendado como componente a ser mensurado em amostras de águas de superfície e subsuperfície (Gooddy & Hinsby, 2007). Nos meios aquáticos terrestres sua principal fonte são os escoamentos superficiais sobre solos e a degradação biótica autotrófica. Fontes antrópicas tais como resíduos urbanos e agrícolas têm sido um dos principais fatores invocados para explicar os avanços da degradação destes ambientes desde décadas.

Solos armazenam matéria orgânica (OM) e outras espécies químicas que compõem os organismos vivos. Armazenada através de várias reações químicas e condições do solo, a OM é capaz de passar ao estado de solução (Tipping, 1998) formando a matéria orgânica dissolvida (DOM) e espécies químicas de DOC. Serrapilheira, húmus (Cronan & Aiken, 1985; Kalbitz *et al.*, 2000), e biomassa microbiana (Williams & Edwards, 1993), são considerados a principal fonte pedogênica de DOM. Em solos úmidos, valores de DOC são freqüentemente significativos e podem exceder 20 mg L^{-1} (Owens *et al.*, 2002). Sua estocagem é feita principalmente no horizonte O e A dos solos, de onde ocorre sua migração para os sistemas fluviais por lavagem (*flushing*) pedogênica ou por águas de infiltração (subsuperfície).

A complexidade de interações de C_{org} *in natura* tem uma importante participação no crescimento da biomassa (Qualls, 2000), na fotossíntese e na decomposição da OM (Michalzik & Matzner, 1999; Buffam *et al.*, 2001). DOC afeta o transporte de metais, poluentes orgânicos e metais traços (Kalbitz *et al.*, 2000), e está ligado à acidificação do solo (McHale *et al.*, 2000) porque é capaz de potencializar o intemperismo de minerais. Muitos fatores devem controlar sua disponibilidade como a alta atividade microbiana,

variações hidrológicas, e sua alta capacidade de adsorção em solos argilosos, minerais e óxidos (Kalbitz *et al.*, 2000).

O comportamento de DOC em rios vem sendo investigado há várias décadas, especialmente nos casos de bacias hidrográficas sob climas temperados. Muitos autores têm encontrado fortes correlações entre suas concentrações e eventos pluviométricos (Hinton *et al.*, 1998; Buffam *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2007; Subagyono & Tanaka, 2007). Estas pesquisas comparam concentrações de DOC sob condições de fluxo de base e fluxos sob influência de forte escoamento superficial, registrando seus mais altos valores em descargas máximas dos rios. Intensas chuvas, condições hidrológicas e geológicas, e a ocupação natural dos solos, parecem ser os principais fatores que controlam suas variações estacionais e assinaturas geoquímicas em descargas fluviais.

DOC é transportado principalmente em águas de escoamento superficial por mecanismos biogeoquímicos e hidrológicos (Qualls & Richardson, 2003). Entretanto, sua acumulação em solos o torna disponível por *flushing* (Neff *et al.*, 2000), assim como a partir de fluxos de subsuperfície, por ressurgência nos declives topográficos, onde sofrem consideráveis depleções por *uptake* biogênico ou por adsorção em superfícies minerais (Wallis, 1981). Berchtold *et al.* (2003) estudaram a evolução temporal de fluxos hidrológicos em solos, durante eventos de forte pluviometria e seus interregnos, para definição de trajetórias de fluxo de compostos orgânicos em regimes fluviais. De fato, a exportação de carbono para os rios é fortemente dependente da pluviometria (da qual Q é intrinsecamente dependente) e da disponibilidade de DOC nos solos (Turgeon & Courchesne, 2008).

Concentrações de DOC apresentam respostas distintas em função de mudanças na descarga (Q). As variações de muitos solutos são fortemente dependentes da periodicidade adotada para as amostragens, ocorrendo variações consideráveis nas concentrações na escala de horas, ao longo do curso fluvial (Turgeon & Courchesne, 2008). Muitos autores verificaram que concentrações de DOC aumentam bruscamente

em bacias florestais como resposta a fortes chuvas ou durante períodos de degelo (Hinton *et al.*, 1998; Buffam *et al.*, 2001).

Águas de fluxo de base têm uma forte potencialidade para transportar compostos químicos no caso de rios perenes (Lehman & Ahuja, 1985). Dessa forma, o comportamento geoquímico do DOC é relacionado a outras espécies químicas e mecanismos de transporte, controladores das características químicas destes fluxos.

4.2 – Resultados

4.2.1 – Valores mínimos, máximos, e médios de DOC, e suas variações sazonais e espaciais no ano de 2004.

O comportamento médio espacial das concentrações de DOC (Figura 9) mostrou tendência ascendente ao longo do ano, assim como ao longo do curso fluvial, desde a estação A no sentido da estação D. De um modo geral, grandes amplitudes de DOC ocorreram no outono e inverno na estação C, enquanto menores amplitudes foram observadas generalizadamente em todas as estações de amostragem, no verão. Baixas concentrações foram anualmente registradas na estação A (Tabela 3). Diferentemente, baixas concentrações médias sempre acima da linha de regressão linear (linha de tendência em relação aos valores médios) foram observadas na estação B. De uma forma geral, o conjunto destas informações indica que os influxos de DOC ao sistema fluvial foram permanentes durante todo o intervalo anual, gradualmente cumulativos do ponto de vista espacial de montante para jusante, com pulsos mais fortes durante outono/inverno, particularmente na estação C. Influxos significativos de DOC ocorrem nesta época do ano em função de atividades de cultivo a tal ponto que, mesmo com o aumento das descargas neste período, sua concentração média não sofre diluição.

Tabela 3. Valores mínimos, máximos e médios de DOC (mg L^{-1}) em 2004, nas estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Estação	Primavera	Verão	Outono	Inverno
A	0,19 – 0,89 (0,37)	0,58 – 1,74 (1,28)	0,76 – 2,19 (1,47)	0,26 – 3,06 (1,04)
B	0,76 – 2,04 (1,20)	1,45 – 2,92 (2,20)	1,21 – 3,48 (2,00)	0,66 – 3,32 (2,00)
C	0,74 – 2,44 (1,23)	1,49 – 2,90 (2,20)	1,23 – 4,55 (2,07)	0,53 – 6,29 (2,27)
D	0,86 – 3,28 (1,55)	1,79 – 3,00 (2,45)	1,19 – 3,63 (2,24)	0,64 – 3,60 (2,10)

4.2.2 – Variações estatísticas de DOC na estação D, no período 2004 a 2007

As maiores médias sazonais de DOC ocorreram nos verões de 2004 e 2006, e nos outonos de 2005 e 2007 (Tabela 4). Os maiores picos foram registrados nos outonos de 2004 e 2005, e no inverno de 2007.

Tabela 4. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DOC (mg L^{-1}), e desvio padrão (SD), na estação D do rio Corbeira, durante o período 2004 a 2007.

Ano	Primavera	Verão	Outono	Inverno
2004	0,86 – 3,28 (1,55) SD = 0,96	1,79 – 3,00 (2,45) SD = 0,40	1,19 – 3,63 (2,24) SD = 0,84	0,64 – 3,60 (2,10) SD = 0,96
2005	1,37 – 2,08 (1,62) SD = 0,20	1,49 – 3,71 (2,0) SD = 0,72	1,40 – 6,77 (3,28) SD = 1,98	1,07 – 4,84 (1,83) SD = 1,18
2006	1,11 – 2,05 (1,60) SD = 0,38	1,70 – 3,06 (2,43) SD = 0,50	0,87 – 4,71 (2,26) SD = 1,34	1,25 – 2,40 (1,49) SD = 0,45
2007	0,98 – 1,66 (1,40) SD = 0,26	0,97 – 2,14 (1,59) SD = 0,47	1,48 – 3,09 (2,19) SD = 0,71	1,07 – 3,31 (2,02) SD = 0,69

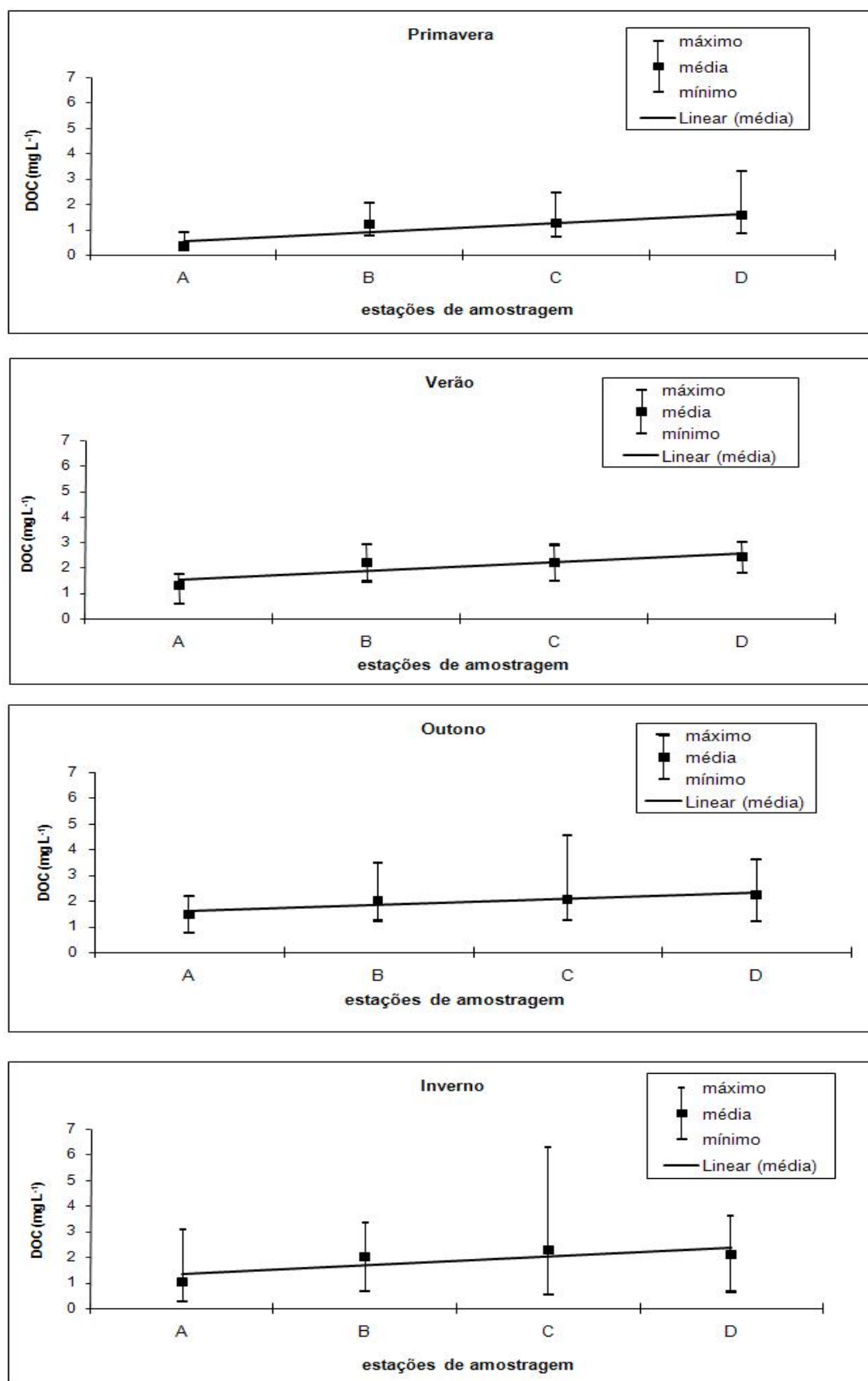


Figura 9. Concentrações espaciais e sazonais de DOC durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha).

4.2.3 – Correlações estatísticas DOC - SS com relação aos parâmetros selecionados, e variações anuais de DOC e SS no período 2004 a 2007.

O ano 2004 foi considerado como relativamente seco em razão de estiagem prolongada até outono e inverno (Figura 10). No verão foram observadas covariâncias significativas entre DOC – K – Mg ($r \geq 0,70$), associadas a correlação negativa DOC – PP e correlações negativas ou negligenciáveis de SS em relação às variáveis: K, Mg, DFe e DOC (Tabela 5). No outono, DOC – DFe mostraram, isoladamente, forte covariância, enquanto SS – DFe e DOC – SS correlações negligenciáveis. No inverno, apenas SS – PP mostraram forte covariância. Finalmente, apenas na primavera foram observadas múltiplas covariâncias fortes incluindo DOC e SS.

O conjunto dos dados de 2004 aponta para um regime hidrológico com predomínio de águas de superfície no verão, abrigando compostos solubilizados orgânicos (DOC) e íons liberados (Fe^{++} , Mg^{++} , K^+) por hidrólise de minerais alumino-silicáticos das rochas. A deficiência de influxos do tipo *overland runoff* se evidencia pelo antagonismo entre DOC – K – Mg – DFe *versus* SS – PP. Na primavera, as evidências estatísticas mostram indícios de *flushing* de DOC, já com uma certa disponibilidade nos solos em razão de gradual aumento na temperatura e/ou efeito de insumos usados na agricultura principalmente nesta época do ano. No outono e inverno, as poucas covariâncias observadas apontam para efeitos de *mixing* entre influxos de superfície e de subsuperfície, resultando “em dispersões estatísticas” das correlações, além de indicações de certo predomínio ocasional de águas de superfície (covariâncias SS – PP, SS – DOC).

No período 2004 a 2007, valores de DOC mostraram backgrounds ascendentes desde fins de primavera até final de verão (Figura 11), enquanto os *backgrounds* SS guardaram relativa estabilidade a comportamento descendente. Esta bem definida tendência ascendente produziu a maior média de DOC ($2,45 \text{ mg L}^{-1}$) com baixo desvio padrão ($\text{SD} = 0,40$; tabela 3). Tendências divergentes entre os backgrounds de DOC e de SS se iniciam no final da primavera estendendo-se até o início do outono, quando ocorrem fortes e miméticos picos destas variáveis.

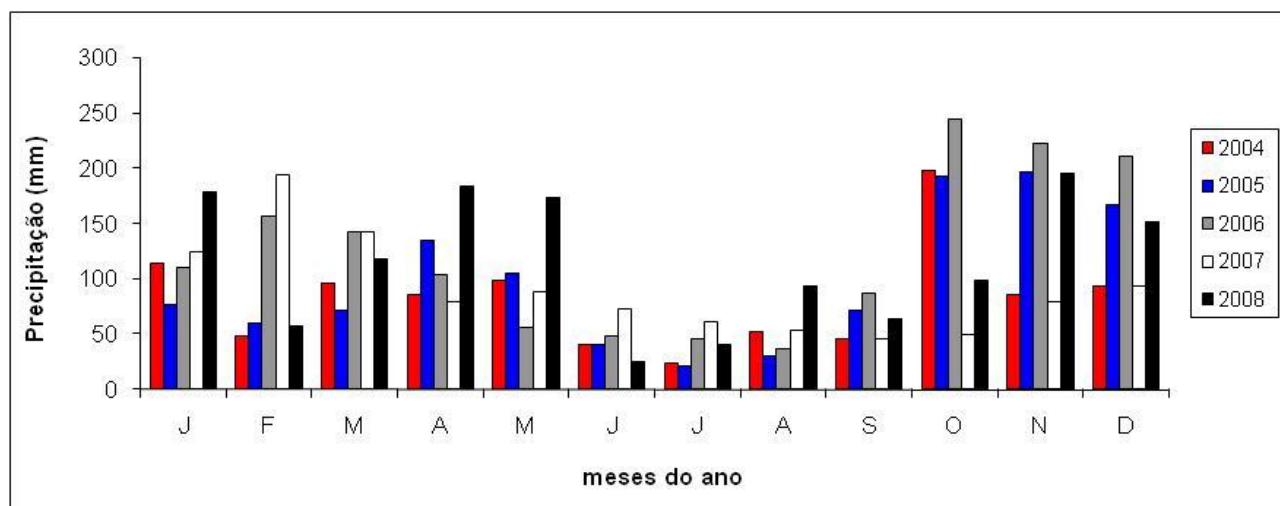


Figura 10. Precipitação mensal na bacia hidrográfica do rio Corbeira durante os anos de 2004 a 2008 (dados da estação meteorológica de Mabegondo)

Tabela 5. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DOC –SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Variáveis	DOC-SS	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	DOC	-0,52	- 0,19	0,49	-0,51
	SS	-0,65	0,02	-0,50	-0,53
Mg ⁺⁺	DOC	0,55	0,72	-0,37	0,39
	SS	0,70	0,00	0,61	0,27
K ⁺	DOC	0,79	0,75	-0,09	0,37
	SS	0,82	-0,46	-0,20	0,40
Ca ⁺⁺	DOC	-0,30	0,45	-0,30	0,47
	SS	-0,10	-0,25	0,37	0,25
DAI	DOC	0,82	-0,23	0,40	0,23
	SS	0,77	-0,18	0,80	0,29
DFe	DOC	0,85	0,29	0,84	0,14
	SS	0,59	-0,17	0,14	-0,21
PP	DOC	0,86	-0,55	0,28	0,12
	SS	0,95	0,39	-0,14	0,80
DP	DOC	0,44	0,05	-0,14	0,46
	SS	0,24	0,11	-0,21	0,07
DOC	SS	0,86	-0,33	0,20	0,01

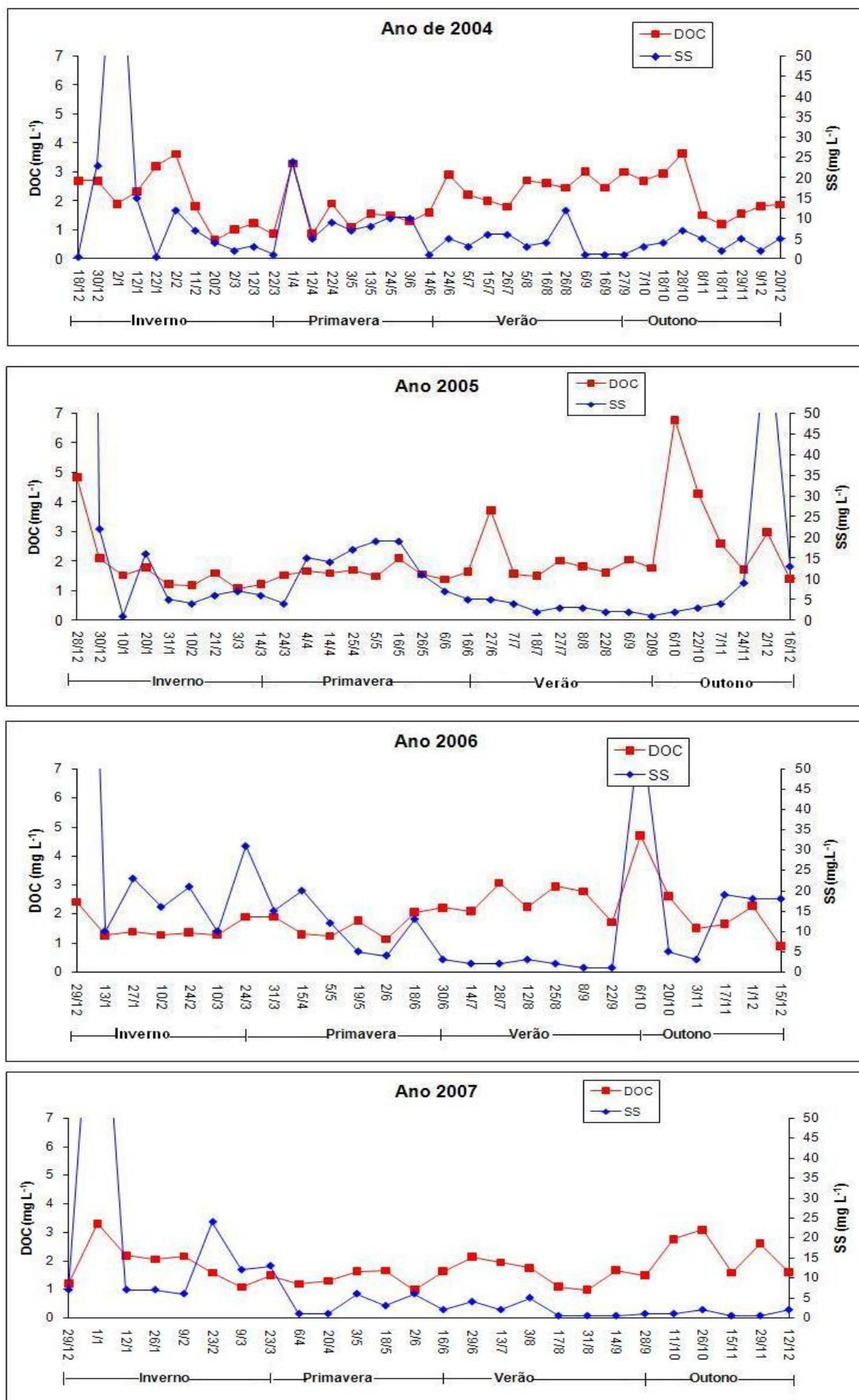


Figura 11. Valores anuais (2004 – 2007) de DOC e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

O ano de 2005 apresentou primavera chuvosa, verão seco, e outono muito chuvoso (Figura 10). Na primavera, DOC – SS mostraram moderada covariância (Tabela 6) e significativa correlação entre Q – SS ($r = 0,77$). No verão, foram observadas correlações significativas ($r > 0,70$) interdependentes: Q – SS – DAi – PP – DFe – DOC, acompanhadas de moderada covariância DOC – SS ($r = 0,67$) e, finalmente, de forte covariância DOC – PP. O outono foi caracterizado por conjuntos de fortes covariâncias: DOC – DFe, e Q – SS – DAi – PP – DP, com forte correlação negativa em relação a pH. No inverno, DOC – SS exibiram forte correlação ($r = 0,97$), e ocorreram correlações interdependentes envolvendo Q – PP – DAi – DFe, em conjunta oposição ao pH.

Os dados de 2005 denunciam influxos de DOC por águas de *overland runoff* na primavera e no verão (interligações Q – SS – DOC), com compartilhamento de influxos de subsuperfície contendo significativas concentrações deste nutriente. Deste compartilhamento resultam valores de r apenas moderados entre DOC em relação a parâmetros típicos de fluxos de superfície: Q – SS – PP.

Tomando-se SS como parâmetro referencial pode-se constatar que no período de outono-inverno suas correlações com as descargas (SS – Q) foram de significativas até fortes. SS – PP também exibem correlações significativas (primavera) a fortes e, no mesmo sentido, se inscrevem as correlações SS – DAi (exceto na primavera). O conjunto de correlações Q – SS – PP – DAi, com forte grau de interdependência, aponta para uma fonte comum: influxos do tipo *overland runoff*. Nestes influxos, produzidos por precipitações pluviométricas e *flushing* pedogênico, finos particulados minerais (argilominerais e quartzo, coloidais) e biogênicos são transportados conjuntamente.

Valores de DOC e SS mostraram picos miméticos bem demarcados no final de outono ou início de inverno (Figura 11), quando influenciados por intensos eventos de chuva. Entretanto, também foram observados picos de DOC ($3,06 \text{ mg L}^{-1}$ no verão) sem mimetismo com picos de SS. Estas últimas observações confirmam que DOC se acumula nos solos com o aquecimento climático, mas suas concentrações em influxos de subsuperfície permanecem atuantes, nas condições de perenidade do sistema fluvial.

No verão, o *background* de DOC revela-se relativamente estável, porém com divergência em relação ao de SS, que se apresenta descendente.

Tabela 6. Coeficientes de correlação ($p < 0,05$) sazonais de DOC – SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Variáveis	DOC – SS	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	DOC	-0,02	0,06	0,51	-0,78
	SS	-0,42	-0,07	-0,83	-0,67
Q	DOC	0,45	0,42	-0,56	0,95
	SS	0,77	0,72	0,85	0,98
DAI	DOC	0,50	0,73	0,15	0,83
	SS	0,35	0,78	0,91	0,89
DFe	DOC	0,11	0,61	0,88	0,76
	SS	-0,32	0,72	-0,09	0,85
PP	DOC	0,45	0,84	-0,26	0,96
	SS	0,60	0,78	0,80	1,00
DP	DOC	0,19	0,20	-0,50	0,34
	SS	0,06	0,12	0,92	0,28
DOC	SS	0,51	0,67	-0,20	0,97

2006 também foi um ano bastante chuvoso, incluindo os mais altos níveis pluviométricos de outubro a dezembro, em relação ao intervalo 2004 – 2007 (Figura 10). A primavera é caracterizada por fortes/significativas covariâncias interdependentes: Q – SS – PP (Tabela 7) em sistemática oposição ao pH. No verão, apenas SS – PP apresentaram correlação significativa ($r = 0,72$). Durante estes dois primeiros períodos estacionais do ano, DOC – SS mostraram correlações negligenciáveis, entretanto, no outono e no inverno, suas covariâncias tornaram-se fortes. Então, de um modo geral, no outono, fortes correlações DOC – SS – PP – DP – DAI – DFe, foram observadas. No inverno, quase as mesmas covariâncias permaneceram: DOC – SS – DP – DAI – DFe, ao lado de simultâneas e significativas correlações negativas entre DOC – pH e SS – pH.

Durante 2006, valores de DOC e SS mostraram um comportamento mimético apenas em eventos pluviométricos no início do inverno e início do outono (Figura 11). Durante o final do inverno e primavera, valores de DOC mostraram *background*

relativamente estável e, neste mesmo período, ocorreram vários picos de SS. A partir do início do verão, o *background* de DOC se torna ascendente e o de SS descendente, sendo clara a divergência entre estes dois parâmetros até as primeiras chuvas de outono. Assim, no verão registrou-se a maior média de DOC ($2,43 \text{ mg L}^{-1}$) e seu menor desvio padrão ($\text{SD} = 0,5$) (Tabela 4). No inverno, o maior registro de SS (221 mg L^{-1}) coincide com um forte pico de DOC, resultantes de uma amostragem realizada em dia de chuva, pois estão ambos ligados a forte pico de descarga ($1,73 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Tabela 7. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DOC – SS com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2006 - 2007, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Variáveis	DOC SS	2006				2007			
		Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno. (r)
pH	DOC	-0,39	0,52	-0,42	-0,81	0,16	0,69	- 0,15	0,14
	SS	0,87	-0,27	-0,68	-0,83	-0,56	0,80	0,21	-0,53
Q	DOC	0,37	-0,18	-0,26	-0,31	0,00	0,76	0,46	-0,46
	SS	0,88	0,10	0,09	-0,34	0,43	0,78	0,80	0,10
DAI	DOC	0,57	-0,10	0,90	0,94	-0,05	0,31	0,76	0,74
	SS	0,64	0,48	0,91	0,95	0,19	0,52	0,51	0,98
DFe	DOC	0,25	0,37	0,75	0,80	0,02	-0,23	0,55	0,72
	SS	-0,19	0,17	0,64	0,83	0,19	-0,29	0,46	0,87
PP	DOC	0,54	-0,14	0,92	0,29	0,37	0,66	-0,42	0,79
	SS	0,77	0,72	0,94	0,26	0,84	0,15	0,41	1,00
DP	DOC	0,29	0,12	0,76	0,94	-0,07	0,25	0,21	0,25
	SS	0,60	-0,03	0,95	0,93	0,46	0,30	-0,78	0,20
DOC	SS	0,33	-0,01	0,79	1,00	0,09	0,68	0,17	0,76

O ano de 2007 foi considerado atípico por ter sido muito seco. Dados de precipitação de outubro, novembro, e dezembro, foram os mais baixos do período 2004 - 2007 (Figura 10). Na primavera apenas uma forte covariância foi registrada: SS – PP, associada a uma correlação negativa entre SS – pH (Tabela 7). Em oposição, uma incomum forte covariância ligada ao pH – SS ocorreu no verão, muito provavelmente por incluir particulados biogênicos computados como integrantes de SS. No outono, DOC – DAI mostraram uma boa covariância, enquanto SS – Q apresentaram uma forte correlação, além da correlação negativa entre SS – DP. No inverno, ocorreram fortes covariâncias coligadas SS – PP – DAI – DOC.

A forte estiagem de 2007 provocou algumas variações do ponto de vista das interpretações hidrogeoquímicas e estatísticas. No verão, o aquecimento climático e a baixa hidrodinâmica do fluxo fluvial suscitaram uma maior proliferação de organismos autotróficos no meio aquático, ao lado de aumentos na concentração relativa dos solutos, resultando na covariância SS – pH. No outono, a combinação de covariâncias DOC – DAi e SS – Q, ao lado da correlação negativa SS – DP, pode significar forte influência de águas subsuperficiais.

Em 2007, o comportamento mimético entre concentrações de DOC e SS ocorreu apenas durante o início do inverno chuvoso (Figura 11). A partir do final da primavera a divergência entre *backgrounds* de DOC e SS é marcada por baixos valores de SS, em contraste com alguns picos de DOC.

4.2.4 - PCA envolvendo DOC e parâmetros selecionados.

Análises de PCA consideraram duas estações do ano: uma de baixa pluviometria (verão) e outra de forte pluviometria (outono). No primeiro caso (Figura 12), componentes da PC1 e PC2 foram responsáveis por aproximadamente 65,83% da variância original. PC1 explicou 43,95% da variância original mostrando uma oposição entre as variáveis: Sal – Q – pH – DOC *versus* SS – PP – DAi. A evidência estatística da interdependência entre as covariâncias Sal – Q – pH – DOC, destaca que a salinidade é, sobretudo, resultado de espécies iônicas liberadas da hidrólise de aluminossilicatos primários que compõem rochas félsicas regionais. Geralmente, estes íons integram compostos solúveis que escoam pelas fissuras de rochas alcalinizando águas de subsuperfície através de reações *buffers*. Concomitantemente, tudo indica que ocorre infiltração de DOC acompanhando os processos hidrolíticos.

O segundo gráfico focaliza condições climáticas úmidas (Figura 13). Juntas, componentes da PC1 e PC2 foram responsáveis por 89, 4% da variância original. A PC1 explicou 63,9% da variância total e destacou um grupo de covariâncias interdependentes: DOC – SS – PP – DP – DFe – DA_I, em oposição ao pH. Esta oposição indica material orgânico transportado por escoamento superficial, composto por águas de origem pluvial (ácidas), cuja associação leva à acidificação, ou pelo menos diminuição do pH das águas fluviais. As covariâncias DOC – DFe – DA_I ligadas a SS – DP – PP sinalizam diferentes (porém convergentes) influxos ao rio Corbeira: escoamento superficial e escoamento subsuperficial. A PC2 explicou 25,5% da variância total e apresentou uma clara oposição entre Q – Sal, correspondendo a uma oposição entre influxos do tipo *overland runoff* versus influxos de subsuperfície, causado pela natureza intrínseca das respectivas constituições: dominância de particulados em suspensão versus dominância de espécies químicas iônicas/solubilizadas.

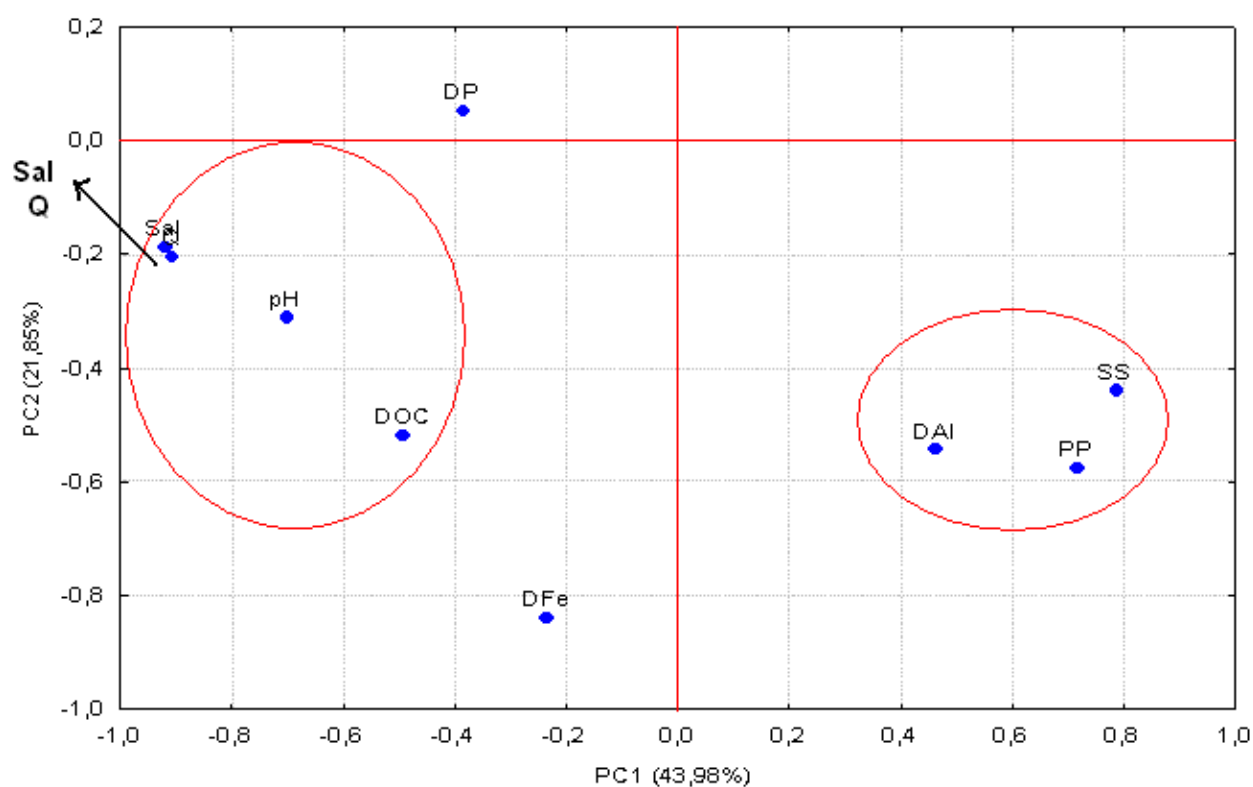


Figura 12. Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de baixa pluviometria (verão de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.

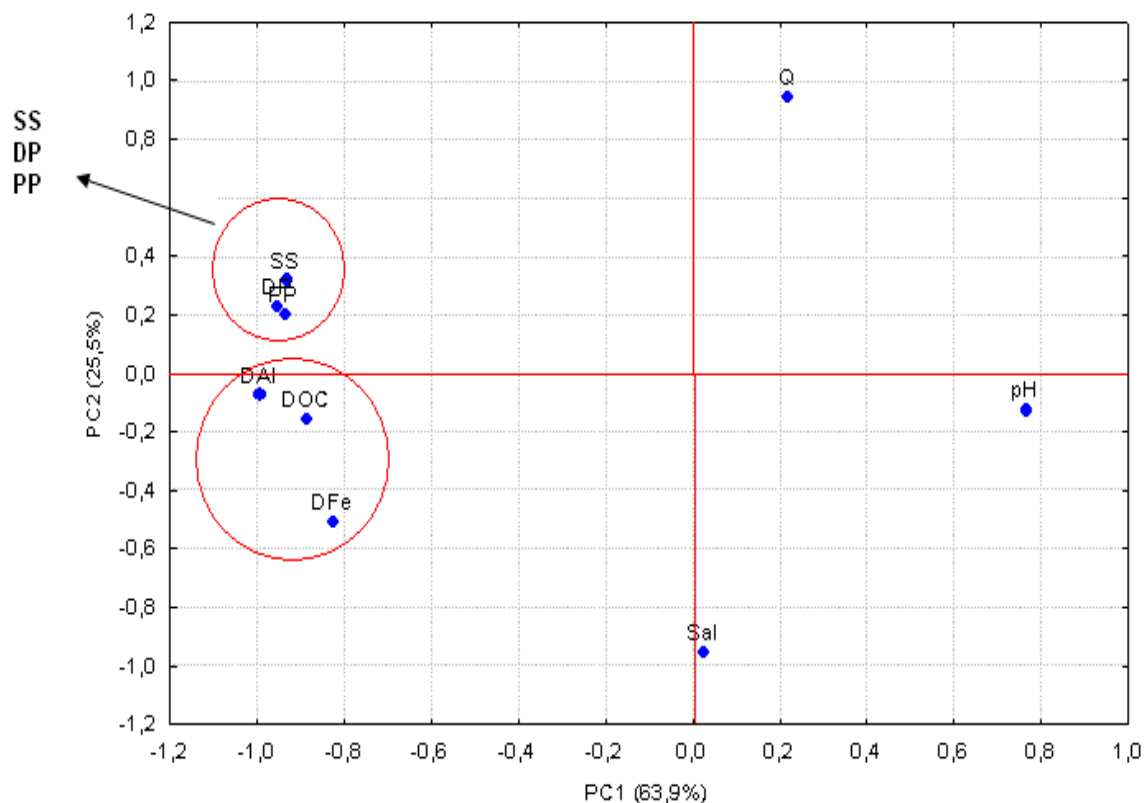


Figura 13. Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de alta pluviometria (outono de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.

4.5 – Discussão

Águas da estação A apresentaram baixas concentrações de DOC em razão de suas fontes provenientes de área florestal preservada, quase sem influência antrópica. De fato, de acordo com as observações gerais de Hopkinson Jr. & Vallino (1995), exportações de DOC a partir de áreas florestais são freqüentemente fracas.

A estação B localiza-se em área relativamente próxima à cabeceira do rio, sob condições florestais úmidas, porém com relevo mais íngreme em relação ao da estação A. O domínio entre estas duas estações contribui significativamente para o aumento das concentrações de DOC, sobrepondo as médias da estação B à sua linha de regressão

linear (Figura 9). Ogawa *et al.* (2006) reportaram que, em bacias hidrográficas florestais, concentrações de DOC cresceram com o aumento da declividade do relevo, principalmente em períodos chuvosos.

Áreas entre as estações B e C também contribuíram para influxos de DOC ao rio Corbeira como demonstrado por seus picos no inverno, e por concentrações médias coincidentes ou ligeiramente acima da linha de tendência linear da estação C. De fato, valores máximos de DOC ocorreram no inverno e outono exibindo mimetismo com fortes eventos pluviométricos, com picos habitualmente maiores do que aqueles registrados nas estações A e B. Estas circunstâncias confirmam fontes antrópicas (atividades agrícolas) no espaço geográfico entre as estações B e C, responsáveis por significativos influxos de DOC ao curso fluvial. Finalmente, na estação D, as médias e valores de DOC permaneceram similares ao que foi reportado na C, em concordância com a continuidade de áreas agrícolas, ao longo do vale fluvial do Corbeira.

Com base nas observações gerais, depreende-se que as variações temporais de DOC e SS podem ser consideradas traçadores na avaliação de regimes fluviais. Apesar da disponibilidade do DOC ser controlada pela alta atividade microbiana e por boas condições de solubilização de solos orgânicos, as variações hidrodinâmicas podem ser mais importantes na Natureza do que o controle biogênico (Kalbitz *et al.*, 2000). Assim sendo, o mimetismo entre concentrações DOC – SS parece fundamentalmente determinado por controle hidrodinâmico e significativas disponibilidades (acumulação pedogênica) deste nutriente, sendo efetivamente constatado quando influxos de escoamento superficial são dominantes. Estas circunstâncias são previsíveis quando ocorrem fortes eventos pluviométricos, causadores de enxurradas, notadamente quando os relevos são caracterizados por fortes gradientes topográficos (Boyer *et al.*, 1997; Brown *et al.*, 1999; Inamdar *et al.* 2004; Zhang *et al.*, 2007; Turgeon & Courchesne, 2008). Particularmente, Zhang *et al.* (2007) destacaram que durante fortes eventos de chuva, frações particuladas podem superar de 40-50x, e frações dissolvidas em até 10x, em relação às correspondentes concentrações em fluxo de base.

Durante a geração de escoamentos superficiais o pH destas águas é afetado pela acidificação natural das águas pluviais (geralmente em torno de $\text{pH} = 5,5$) e por concentrações de DOC. Efetivamente, quando nestes influxos incidem fortes concentrações de OM, baixos valores em pH são observados, porque as concentrações de H^+ aumentam (Dickson, 1980). A convergência destas influências está na origem das fortes correlações negativas entre SS – pH por ocasião de *overland runoff*. No rio Corbeira, durante os invernos de 2005 e 2006, a coexistência da covariância de SS – DOC, acoplada a fortes correlações negativas em relação a pH, confirmam que os *inputs* predominantes foram do tipo *overland runoff*.

Fortes covariâncias interdependentes Q – SS – PP – DOC – DA1 – DFe (inverno 2005), DP – DA1 – DFe (inverno de 2006), PP – DA1 (primavera de 2004, e inverno de 2007) destacaram influência dominante de águas de fluxos superficiais ao curso fluvial, eventualmente com evidências de influxos residuais circulando sobre áreas agrícolas (DP). Em alguns casos, quando estas covariâncias foram registradas, concentrações de DP excederam 20 g L^{-1} , já consideradas como de nível alarmante por Meybeck (1982) por intrínsecos riscos de subsequente eutrofização. Com efeito, mesmo fertilizantes orgânicos de origem animal (esterco, por exemplo) podem incrementar a liberação de solutos e particulados orgânicos, capazes de provocar, em águas fluviais, a eutrofização (Cronan *et al.*, 1992; Qualls & Richardson, 2003; Holman *et al.*, 2008). Embora a ocupação agrícola na bacia hidrográfica do rio Corbeira seja considerada moderada por vários autores (Taboada *et al.*, 2002, 2003; Diéguez, 2005), estes já fizeram referência a algumas restrições à utilização de *purines* (fertilizante orgânico usualmente empregado na Galícia) sem o devido controle nesta prática agrícola.

Alumínio é um importante componente de rochas cristalinas regionais, formando argilominerais secundários a partir da hidrólise de minerais aluminosilicatos durante os processos pedogenéticos (Krauskopf, 1994). Sob fortes condições de intemperismo, caulinita e gibbsita são produzidas (Milot, 1971), e maiores quantidades de alumínio iônico podem ser liberadas. Na Galícia, solos contendo caulinita e gibbsita foram reportados por García *et al.* (1977) e Calvo *et al.* (1993). Como frações de argilominerais podem exibir dimensões coloidais, faz-se necessário considerar que o

DAI analisado (em fração $< 0,45 \mu\text{m}$) inclui argilominerais coloidais e/ou alumínio iônico, particularmente para valores mais altos de Q.

Em condições supergênicas, minerais de ferro pedogênicos costumam ser produtos secundários gerados a partir da hidrólise de minerais férricos primários das rochas crustais. Em pH ácido, o íon (Fe^{++}) liberado pode ser adsorvido na superfície de minerais coloidais, formar óxidos/hidróxidos de ferro, combinar-se com ânions formando compostos solúveis, ou estabelecer ligações covalentes com compostos orgânicos (Krauskopf, 1994). Minerais secundários de ferro, pedogênicos, podem exibir dimensões coloidais. Assim sendo, em eventos pluviométricos, minerais coloidais de ferro, Fe^{++} , Fe^{+++} , argilominerais coloidais, e alumínio iônico, incluindo DOC, podem ser submetidos a *flushing*, e carregados conjuntamente em suspensão, em águas de escoamento superficial.

Fracas correlações de DOC em relação a SS – PP – DAI DFe, incluindo também Mg^{++} – Ca^{++} – K^+ (inverno de 2004) indicam fraca estocagem deste nutriente nos solos e regime pluviométrico moderado resultando, de um modo geral, em uma fraca definição estatística, provavelmente provocada por misturas de fontes: águas de escoamento superficial e subsuperficial. Em similares condições, Turgeon & Courchesne (2008) observaram que Q – DOC podem mostrar mimetismo no inverno, com menor valor nas concentrações de DOC, porém com poucas incidências miméticas no verão, apesar de concentrações mais altas de DOC. Efetivamente, em águas do rio Corbeira, vários picos de SS não se mostraram miméticos aos de DOC durante períodos chuvosos, particularmente em meados dos invernos (Figura 11), confirmando baixa disponibilidade de DOC nos solos assim como em águas de subsuperfície rasa. Também Bernal *et al.* (2002) observaram baixas concentrações de DOC durante as estações úmidas, em um sistema fluvial sob condições climáticas temperadas e com influência mediterrânea.

Durante a estação de baixa pluviometria (verão) DOC é gradualmente estocado nos solos. Aumentos de temperatura em solos úmidos favorecem a solubilização microbiana da OM (Tipping *et al.*, 1999). Em outras bacias hidrográficas, Cronan &

Aiken (1985) reportaram 26% a 32% de aumentos nas concentrações médias de DOC em soluções de solos rasos, durante o verão. Como observado por Scott *et al.* (1998), aí se incluem compostos hidrofílicos, derivados principalmente de fontes microbianas e de carboidratos (Guggenberger & Zech, 1994). O DOC hidrofílico é mais solúvel e, portanto, possui maior capacidade de infiltração. O DOC hidrofóbico é retido em muitos solos por possuir forte afinidade em relação ao ferro e aos óxidos-hidróxidos de alumínio (Kaiser *et al.*, 1996). Em consonância com essas observações gerais, o rio Corbeira apresentou as maiores médias de DOC durante o período de baixa pluviometria, em águas de fluxo de base (verão de 2004, 2006, e outono de 2007). Neste contexto, o caso de um excepcional valor de DOC sem mimetismo em relação a SS, no início do outono de 2005, confirmou a influência do prolongamento do período seco até esta época do ano, resultando em forte concentração média deste nutriente nos solos, e sua exportação via águas subsuperficiais.

Concentrações de DOC mostraram *backgrounds* ascendentes desde fins de primavera ao início de outono (Figura 11). Este comportamento, associado a baixos valores de SD, confirma sua estocagem em solos durante períodos de estiagem, e concomitante gradual aumento nas águas do rio Corbeira, com exportação via subsuperficial.

Em caso de anos secos (2007), durante o verão, águas de fluxo de base exibiram moderada covariância DOC – PP ($r = 0,66$) ao lado de negligenciável correlação SS – PP ($r = 0,15$). Esta circunstância sugere que a fração SS também deve ter recebido certa contribuição biogênica autóctone. Suportando esta hipótese, Correll (1998) destacou que águas quentes e calmas favorecem o crescimento de microorganismos (microalgas, cianobactérias) quando em presença de nutrientes. Esta circunstância dilui o fator de correlação entre SS – PP.

5 - Comportamento Geoquímico do Fósforo Dissolvido e do Fósforo Particulado sob Condições de Fluxo de Base no rio Corbeira, Galícia – Espanha.

5.1 - Introdução:

O fósforo liberado é oriundo da mineralização da OM ou da hidrólise de minerais fosfáticos, principalmente da apatita. No ciclo biogeoquímico, apresenta-se nas formas orgânica ou inorgânica, podendo estar contido na fração dissolvida ou particulada (Chester, 1990). Em seres vivos é responsável pelo transporte de energia através de moléculas de ATP (Adenosina de Trifosfato), assim como é constituinte dos ácidos nucleotídeos e membranas citoplasmáticas (Hart *et al.*, 2004).

Nos ecossistemas aquáticos, fósforo e nitrogênio são elementos essenciais para a realização da fotossíntese e, conseqüentemente, controlam a produtividade primária (Biggs, 2000). A taxa de Redfield é uma razão atômica que estima a proporção ótima para o crescimento de organismos autótrofos, correspondendo à relação de 16:1 de N:P. Esta taxa vem sendo utilizada como indicador do *status* tróficos de meios aquáticos fluviais e de ambientes costeiros (Schanz & Juon, 1983). A concentração de fósforo é controlada por processos físicos, químicos e biológicos. Processos como dessorção, dissolução e reações orgânicas de decomposição liberam fosfato, ao passo que adsorção em partículas, precipitação autigênica e consumo pela biota, retiram fósforo dissolvido da coluna d'água (Lebo, 1991).

Em sistemas agrícolas o fósforo junto com o nitrogênio são considerados os principais nutrientes limitantes na formação e crescimento das plantas. Muitos solos em seu estado natural possuem baixa disponibilidade deste elemento, requerendo fertilização para atingir máximos de produção (Hart *et al.*, 2004). Desde o século passado, em escala mundial, pratica-se a utilização de fertilizantes fosfáticos em cultivos. Este manejo agrícola satura os solos em fósforo aumentando a disponibilidade deste nutriente para os sistemas aquáticos através dos processos de *flushing*. Enquanto a trajetória de fluxos subsuperficiais pode ser um meio importante para transferência deste nutriente, já está bem estabelecido que na maioria das bacias hidrográficas a

exportação de fósforo ocorre principalmente em fluxos superficiais (Sharpley & Rekolainen, 1997; Sharpley *et al.*, 1999).

Agronomicamente, a quantidade de fósforo transferido por ano em escoamentos superficiais é geralmente insignificante (Hart *et al.*, 2004). Entretanto, a partir da perspectiva da qualidade da água, apenas um pequeno nível de valores de fósforo é suficiente para eutrofizar águas receptoras. Excessivas concentrações de fósforo são a principal causa de eutrofização em lagos, reservatórios, e rios (Correll, 1998).

Eutrofização é a consequência do enriquecimento de águas receptoras em nutrientes, resultando em excessiva produção de autótrofos, especialmente algas e cianobactérias (Correll, 1998). Esta alta produtividade conduz a uma alta população bacteriana e altas taxas de respiração provocando a hipóxia ou anoxia em águas de fundo, e à noite, em águas superficiais. Baixos teores de oxigênio dissolvido (OD) causam a morte de animais aquáticos e liberação de muitas substâncias normalmente ligadas aos sedimentos de fundo incluindo vários tipos de compostos fosfáticos que reforçam a eutrofização.

A influência antrópica tem aumentado significativamente os níveis naturais de nutrientes em sistemas aquáticos. Fósforo e nitrogênio, dissolvidos, têm aumentado de um fator 2x, até 50x localmente, na Europa ocidental e América do Norte (Meybeck, 1982). Estes aumentos são diretamente proporcionais à população da bacia hidrográfica e seu consumo de energia. Mais recentemente, têm sido observados esforços para a identificação e redução da poluição das águas a partir de fontes pontuais, porém, ainda não se sabe ao certo quais são os processos de influxos de nutrientes a partir de fontes difusas, que são consideradas os maiores contribuintes de fósforo em muitos ambientes de climas temperados (Haygarth, 1997; Sharpley & Rekolainen, 1997; Holman *et al.*, 2008).

Nesta pesquisa foram avaliados os processos de transferência de fósforo particulado (PP) e fósforo dissolvido (DP)* na bacia hidrográfica do rio Corbeira, as influências naturais e antrópicas, e o comportamento geoquímico de ambos os compostos, principalmente em períodos de fluxo baixo (fluxo de base). Objetiva-se compreender como estes constituintes são disponibilizados e quais processos hidrológicos induzem ou não eutrofização neste sistema ambiental.

5.2- Resultados

5.2.1 – Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DP e PP, e suas variações espaciais (estações: A, B, C, e D), durante o ano de 2004.

As maiores médias de DP foram detectadas nas estações A e D, tendo sido nelas observado o maior valor médio ($12,1 \mu\text{g L}^{-1}$) no outono (Tabela 8), quando também se observaram maiores amplitudes entre seus valores mínimos e máximos (Figura 14). As concentrações médias na estação B estiveram sempre abaixo da linha de regressão linear. No verão, diferentemente, as concentrações médias de DP nas estações A e D estiveram acima desta linha referencial. No outono os valores são decrescentes da estação A para a D, provavelmente em razão das baixas chuvas outonais, enquanto no inverno, contrariamente, os valores médios cresceram de A para D, porém sem grandes variações (Figura 14).

As maiores médias de PP foram detectadas na estação A (Tabela 9), com exceção do registro de inverno na estação D ($24,6 \mu\text{g L}^{-1}$), que correspondeu à maior média observada nesta última estação. De um modo geral, a variação espacial de PP apresentou uma relativa estabilidade em relação à linha de regressão linear, com exceção de um leve declínio de A para D no verão, e da tendência ascendente de A para D no inverno. A estação D se destaca das demais, pois apresentou as maiores amplitudes, com valores máximos acentuados (Figura 15).

* DP = ortofosfato (PO_4^{-3}) mais fósforo orgânico dissolvido (DOP)

Tabela 8. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), de todas as estações de amostragem do Rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004.

Estação	Primavera	Verão	Outono	Inverno
A	6,5 – 15,0 (8,7)	6,5 – 20,3 (11,0)	4,5 – 26,6 (12,1)	2,3 – 16,5 (7,2)
B	1,9 – 10,3 (4,9)	2,6 – 7,7 (5,2)	3,1 – 21,9 (8,8)	2,4 – 10,2 (6,1)
C	3,2 – 10,3 (6,3)	3,3 – 10,8 (6,2)	3,1 – 18,7 (8,4)	2,6 – 14,9 (8,0)
D	1,73 – 15,4 (10,2)	1,5 – 17,1 (8,6)	1,1 – 10,9 (5,2)	3,5 – 19,1 (8,3)

Tabela 9. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de PP ($\mu\text{g L}^{-1}$), de todas as estações de amostragem do Rio Corbeira, Galícia-Espanha, durante 2004.

Estação	Primavera	Verão	Outono	Inverno
A	12,1 – 24,7 (17,1)	14,5 – 22,7 (18,5)	9,4 – 31,4 (18,8)	6,3 – 17,5 (12,8)
B	5,2 – 16,1 (10,4)	6,5 – 20,6 (13,7)	3,1 – 26,7 (12,2)	5,1 – 26,0 (15,1)
C	7,5 – 18,8 (11,7)	8,9 – 18,8 (13,8)	6,3 – 28,3 (13,7)	7,2 – 22,6 (14,0)
D	3,5 – 45,4 (15,0)	4,0 – 19,8 (12,2)	5,2 – 35,9 (17,1)	3,9 – 70,4 (24,6)

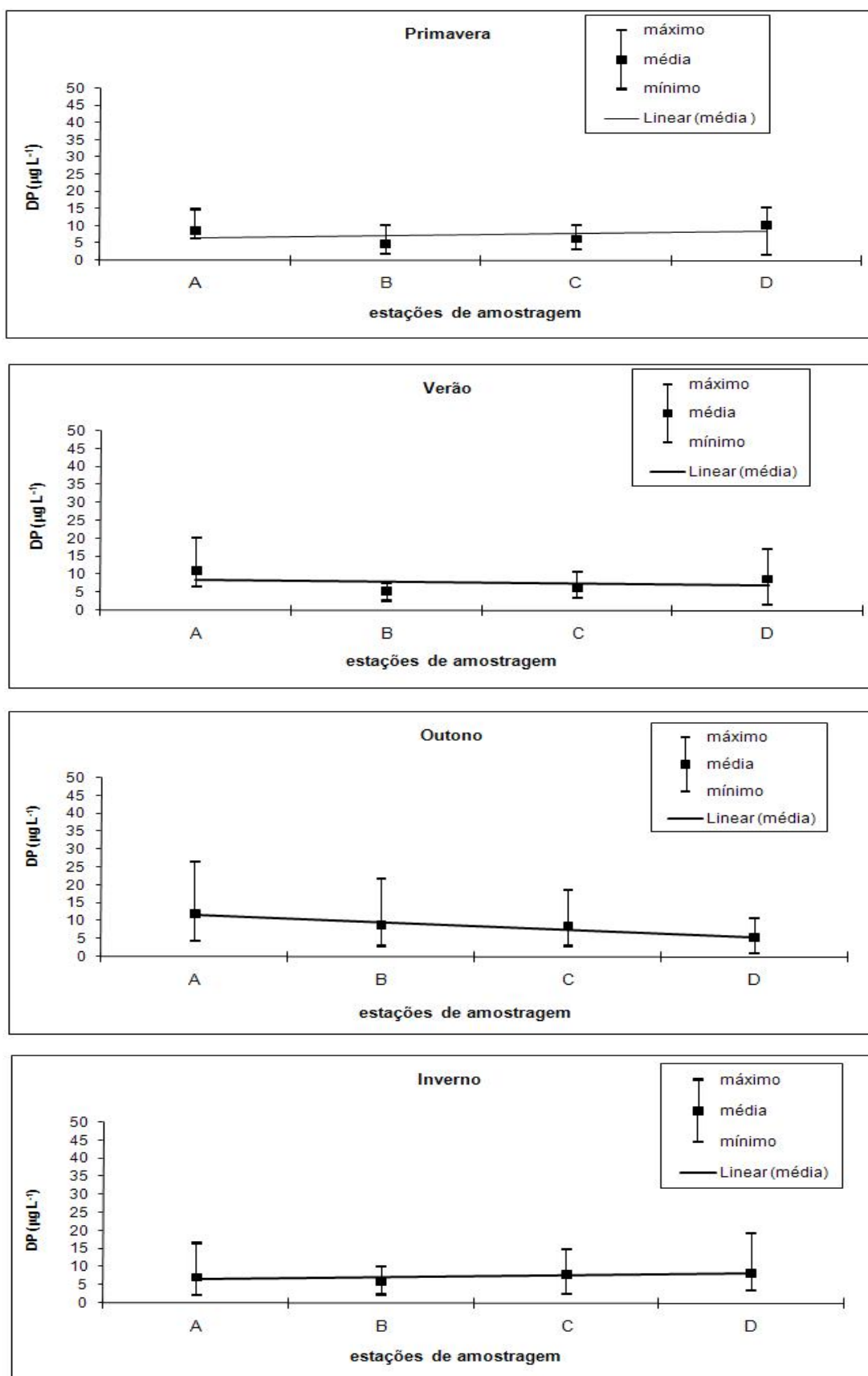


Figura 14. Concentrações espaciais e sazonais de DP durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha).

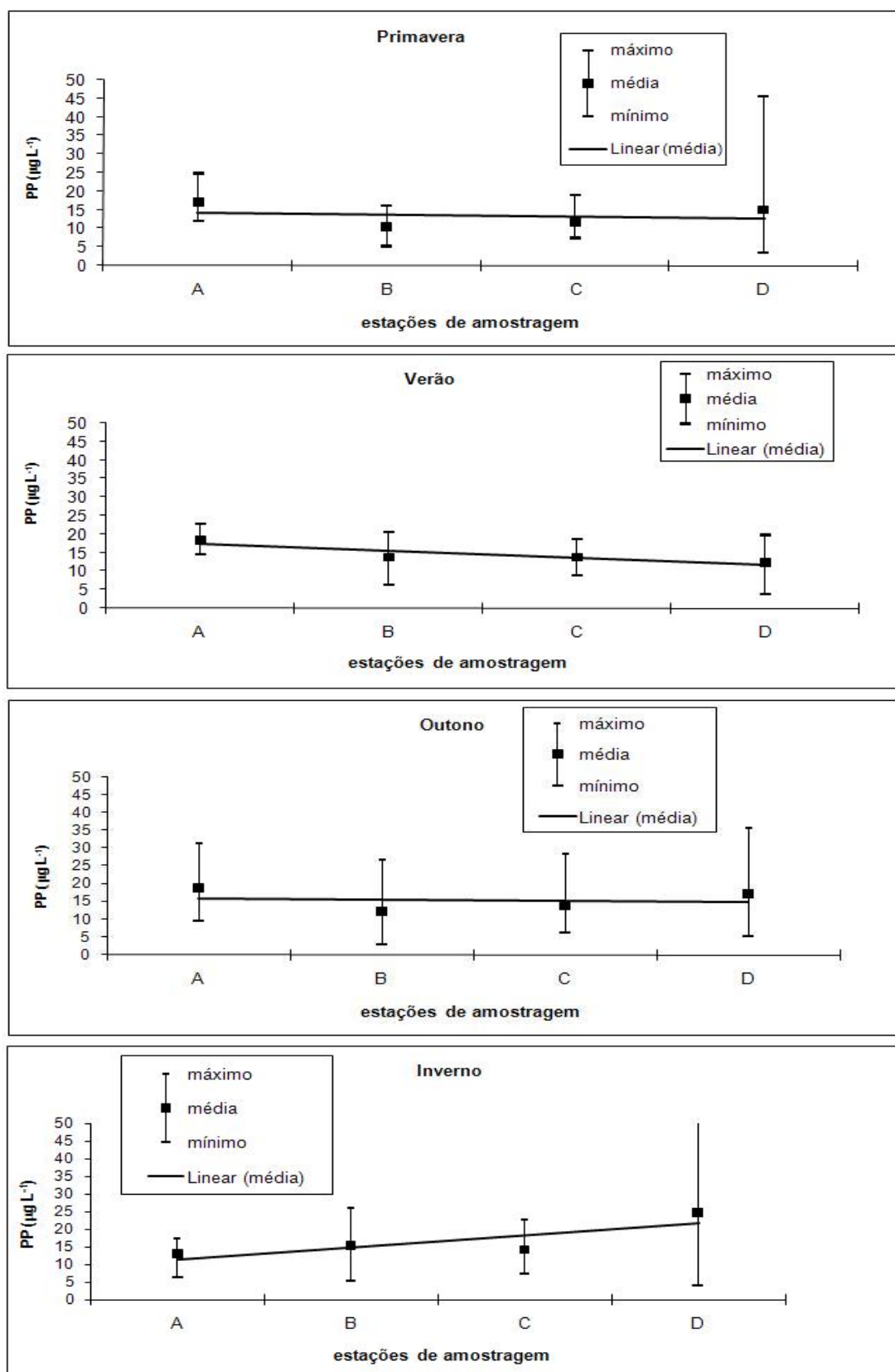


Figura 15. Concentrações espaciais e sazonais de PP durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, rio Corbeira (Galícia – Espanha)

5.2.2 – Variações estatísticas de DP e PP na estação D, durante os anos de 2004 a 2008

Os valores de DP não revelaram significativas tendências ao longo das estações do ano (Tabela 10). As maiores médias foram detectadas no outono de 2005 ($15,95 \mu\text{g L}^{-1}$) e no inverno de 2006 ($15,59 \mu\text{g L}^{-1}$). Por outro lado, PP apresentou os maiores valores médios principalmente no inverno, acompanhado de elevados SD, tendo sido $62,01 \mu\text{g L}^{-1}$ a maior concentração média, e 141,0 o maior desvio padrão, em 2005 (Tabela 11).

Tabela 10. Valores sazonais mínimos, máximos e médios de DP ($\mu\text{g.L}^{-1}$), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008.

Ano	Primavera	Verão	Outono	Inverno
2004	1,73 – 15,43 (10,25) SD = 5,0	1,53 – 17,14 (8,59) SD = 5,4	1,13 – 10,90 (5,24) SD = 3,4	3,53 – 19,11 (8,34) SD = 4,5
2005	2,79 – 7,41 (5,79) SD = 1,6	7,44 – 17,26 (11,82) SD = 3,6	7,75 – 32,60 (15,95) SD = 9,6	2,09 – 16,60 (6,77) SD = 4,6
2006	2,05 – 15,67 (8,04) SD = 5,0	3,62 – 11,49 (7,86) SD = 2,7	4,81 – 26,14 (11,08) SD = 7,8	12,44 – 21,98 (15,59) SD = 3,4
2007	3,93 – 8,11 (5,56) SD = 1,7	5,69 – 9,68 (7,27) SD = 1,8	5,63 – 10,40 (8,07) SD = 1,7	1,95 – 11,58 (7,41) SD = 3,5
2008	1,71 – 3,42 (4,80) SD = 1,1	1,30 – 18,50 (5,44) SD = 6,6	0,85 – 6,30 (4,22) SD = 2,1	2,14 – 6,06 (4,39) SD = 1,7

Tabela 11. Valores sazonais mínimos, máximos e médios de PP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008.

Ano	Primavera	Verão	Outono	Inverno
2004	3,54 – 45,44 (15,00) SD = 12,8	4,01 – 19,80 (12,17) SD = 5,0	5,21 – 35,98 (17,16) SD = 8,6	3,93 – 70,42 (24,64) SD = 25,3
2005	12,02 – 44,65 (22,82) SD = 9,4	3,21 – 27,62 (12,22) SD = 8,4	4,90 – 48,45 (19,75) SD = 17,2	8,86 – 438,00 (62,01) SD = 141,0
2006	8,96 – 55,53 (22,01) SD = 15,8	9,02 – 18,49 (13,70) SD = 3,9	7,54 – 85,35 (27,72) SD = 29,2	18,61 – 38,69 (26,48) SD = 7,6
2007	1,27 – 18,40 (10,63) SD = 5,3	2,48 – 6,51 (3,96) SD = 1,5	0,05 – 3,45 (1,32) SD = 1,4	2,62 – 138,18 (26,02) SD = 50,0
2008	2,74 – 9,8 (21,19) SD = 7,3	0,30 – 4,74 (2,09) SD = 1,5	0,14 – 18,29 (10,30) SD = 7,0	2,00 – 0,18 (5,06) SD = 1,8

5.2.3 - Correlações DP – PP em relação a parâmetros selecionados e variações anuais de DP, PP e SS durante os anos 2004 – 2008.

Em 2004, DP – pH apresentaram correlações negativas pouco significativas (Tabela 12), a mais definida tendo ocorrido no inverno ($r = -0,46$), acompanhadas de correlações irrelevantes entre DP – SS e DP – PP. Moderada covariância foi exibida por DP – K^+ na primavera ($r = 0,62$) e no inverno ($r = 0,77$). Outra moderada correlação foi constatada entre DP – DFe ($r = 0,67$), na primavera.

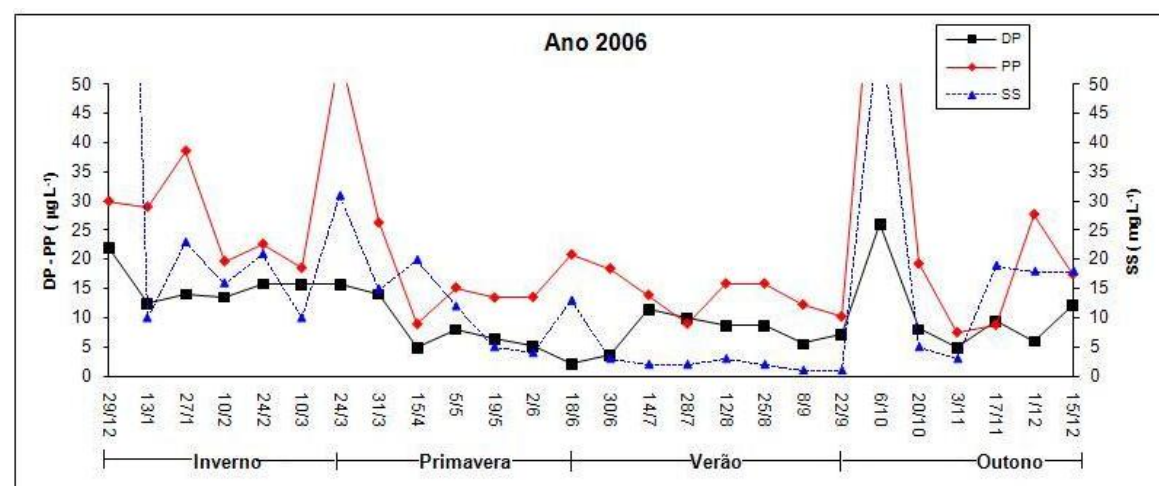
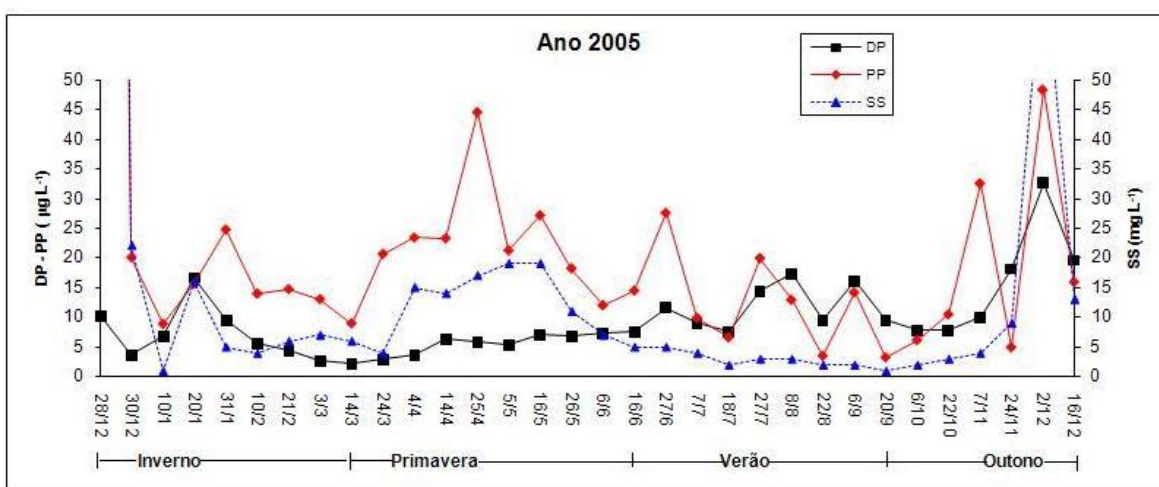
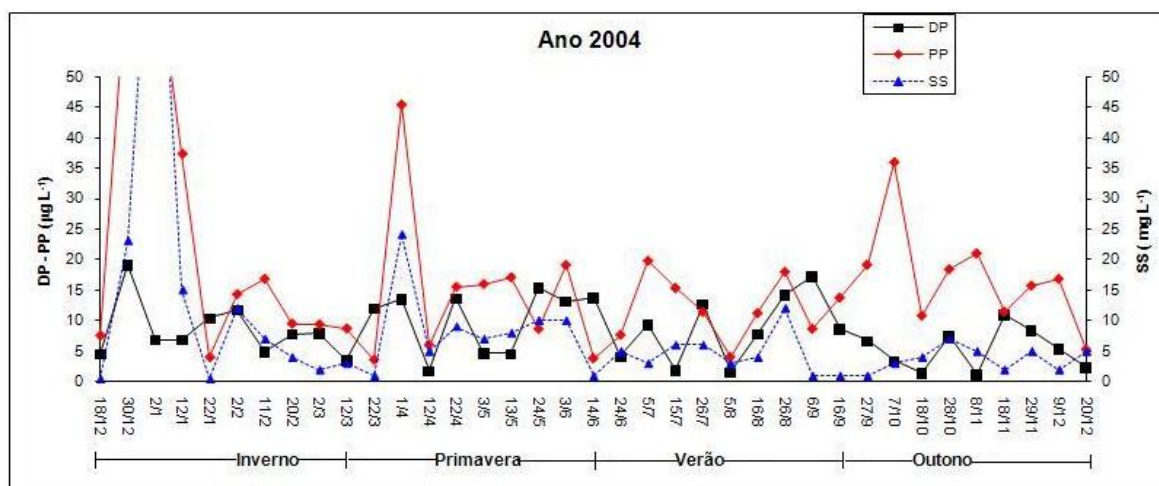
Na primavera de 2004, PP apresentou fortes correlações interdependentes: PP – K^+ ($r = 0,83$), PP – SS ($r = 0,95$), e PP – DAi, ($r = 0,83$), com correlação negativa em relação ao pH ($r = -0,63$). No verão, PP exibiu significativas correlações negativas: PP – K^+ ($r = -0,90$), PP – DFe ($r = -0,77$) e PP – Mg^{++} ($r = -0,78$). No outono, não foram constatadas correlações significativas, enquanto que no inverno, significativas e fortes correlações PP – K^+ ($r = 0,78$), e PP – SS ($r = 0,80$) foram observadas (Tabela 12).

Tabela 12. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	DP - PP	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	DP	-0,30	-0,33	-0,39	-0,46
	PP	-0,69	-0,18	0,43	-0,63
Mg^{++}	DP	0,17	-0,21	-0,21	0,13
	PP	0,62	-0,78	-0,65	0,37
K^+	DP	0,55	-0,18	-0,02	0,77
	PP	0,83	-0,90	-0,01	0,78
Ca^{++}	DP	-0,05	0,19	0,20	-0,06
	PP	-0,05	-0,48	-0,37	0,34
SS	DP	0,24	0,11	-0,21	0,07
	PP	0,95	0,39	-0,14	0,80
DFe	DP	0,67	0,15	-0,24	0,51
	PP	0,60	-0,77	0,11	0,22
DAi	DP	0,13	-0,53	-0,06	0,56
	PP	0,83	-0,31	-0,35	0,73
DP	PP	0,15	-0,44	-0,10	0,47

Os dados estatísticos demonstram que PP e DP possuem comportamento predominantemente dispersivo entre si, a melhor correlação entre eles ($r = 0,44$) tendo ocorrido no inverno, indicou um compartilhamento estatístico. Esta circunstância aponta para o fato que, embora a fonte destes dois parâmetros seja comum (OM), suas especiações são diferenciadas e suas trajetórias até alcançar os cursos fluviais tornam-se distintas. Significativas as fortes correlações interdependentes PP – SS – K^+ – DAi, acompanhadas de definida correlação negativa PP – pH, expressam claramente a dominância de águas superficiais (*overland runoff*) no fluxo fluvial. Diferentemente, correlações negativas associadas de PP – K^+ , PP – DFe, PP – Mg^{++} , expressam a influência dominante de águas de subsuperfície. Esta dualidade é estatisticamente bem expressa quando a condição climatológica é definidamente chuvosa, no primeiro caso, ou claramente seca, no segundo.

O comportamento temporal de DP, PP e SS em 2004 mostrou variações bastante irregulares. Os picos mais destacados de PP e SS foram constatados no inverno e primavera (Figura 16). No verão, DP e PP apresentaram pequenos picos com relativo mimetismo. No outono, destacaram-se dois picos elevados de PP, um deles mimético ao pico de SS.



(continua página seguinte)

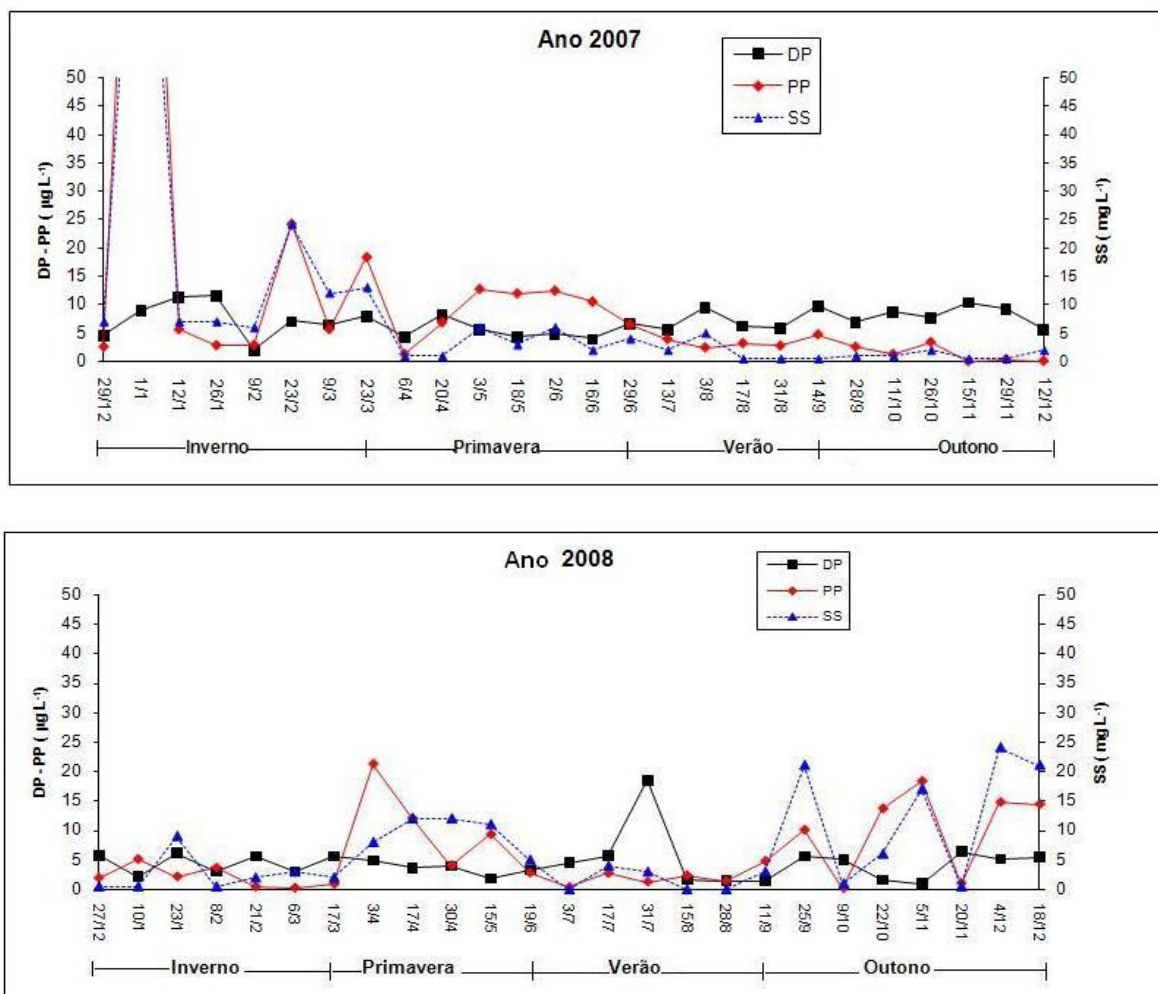


Figura16. Valores anuais (2004 – 2008) de DP, PP e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

DP não apresentou fortes correlações na primavera e inverno de 2005 (Tabela 13). Suas correlações mostraram-se negligenciáveis com pH e Sal, e negativas com Q ($r = -0,44$), DFe ($r = -0,50$) e DAi ($r = -0,36$), no verão. No outono, DP mostrou correlação negativa bem definida com pH ($r = -0,78$), e fortes covariâncias com o SS ($r = 0,92$) e Q ($r = 0,94$).

PP exibiu forte covariância em relação a Q ($r = 0,94$) na primavera, e correlação significativa com SS ($r = 0,78$) no verão (Tabela 13). No inverno, PP apresentou fortes correlações interdependentes, com SS ($r = 1,0$), Q ($r = 0,98$), DFe ($r = 0,86$) e DAi ($r = 0,89$), relacionada com correlação negativa com pH ($r = -0,66$). No outono, PP

obteve fortes covariâncias com SS ($r = 0,80$) e DAi ($r = 0,73$), acompanhadas de forte correlação negativa PP – pH ($r = -0,94$).

Estes dados estatísticos confirmam a vinculação de PP a águas de escoamento superficial, denunciadas por significativas a fortes correlações habitualmente interdependentes de PP – Q – SS – DAi – DFe, acopladas a correlações negativas com o pH. Neste caso, SS corresponde a toda uma gama de particulados que sofreram *flushing* pedogênico em razão de fortes e constantes precipitações pluviométricas. Nestes influxos, DAi e DFe, passantes na filtragem correspondem, sobretudo, a material coloidal de minerais férricos (goethita, principalmente) e argilominerais.

O comportamento de DP é estatisticamente mais complexo em razão da possibilidade de misturas mais significativas de águas de escoamento superficial com aquelas de subsuperfície, quando ocorrem fortes eventos pluviométricos. Suas correlações são mais bem expressas quando a amostragem é dominada por tomadas sob bem definidas condições de fluxo de base. Assim, são freqüentes os compartilhamentos estatísticos dos parâmetros comumente associados ao DP, resultando em covariâncias menos bem expressas. Suas melhores correlações interligadas, na prática, integram DP – Sal – pH, e principalmente a correlações negativas com o conjunto: PP – Q – SS. Nestas condições, estes parâmetros interligados ao DP indicam a habitual maior salinidade das águas de subsuperfície. Uma associação de fortes covariâncias DP – SS – Q, associadas a uma significativa correlação negativa DP – pH, que ocorreram no outono 2005, expressam fortes condições de *flushing* e, inclusive um forte arrasto de material fosfático antrópico (fertilização precedente de áreas agrícolas).

Na variação temporal de 2005, o PP apresentou vários picos ao longo do ano, em particular no inverno e outono (Figura 16). DP apresentou dois picos iniciais no inverno para em seguida sofrer uma diminuição nos seus valores que se mantiveram relativamente estáveis até final da primavera. No verão, seu comportamento mostrou-se instável, com elevadas oscilações nos valores de DP. Ao contrário, SS demonstrou valores relativamente constantes para este período do ano. No outono, ocorreram picos de PP – DP – SS dispostos sincronicamente.

Tabela 13. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005 e 2006, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	DP PP	2005				2006			
		Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	DP	-0,11	0,38	-0,78	-0,16	-0,78	0,39	-0,83	-0,86
	PP	-0,60	0,20	-0,94	-0,66	-0,67	-0,57	-0,62	0,29
Sal	DP	-0,56	0,38	0,15	-0,04	0,56	0,12	-0,23	-0,09
	PP	-0,39	0,17	0,30	-0,55	0,43	-0,46	-0,16	-0,86
SS	DP	0,06	0,12	0,92	0,28	0,60	-0,03	0,95	0,93
	PP	0,60	0,78	0,80	1,00	0,77	0,72	0,94	0,26
Q	DP	-0,09	-0,44	0,94	0,17	0,88	-0,48	0,01	-0,02
	PP	0,94	0,46	0,69	0,98	0,90	0,22	0,04	-0,47
DFe	DP	0,01	-0,37	-0,39	0,29	-0,61	0,32	0,68	0,58
	PP	-0,48	0,56	-0,28	0,86	-0,14	0,44	0,62	0,41
DAI	DP	-0,11	-0,30	0,69	0,12	0,23	-0,57	0,92	0,83
	PP	-0,10	0,63	0,73	0,89	0,60	0,51	0,92	0,20
DP	PP	-0,19	0,47	0,65	0,28	0,77	-0,37	0,91	0,06

Em 2006 observaram-se várias correlações de DP e PP com parâmetros indicadores de escoamento superficial (Tabela 13). Na primavera, expressivas e fortes correlações DP – Q ($r = 0,88$) e DP – PP ($r = 0,77$) mostraram-se acompanhadas da correlação negativa DP – pH ($r = -0,78$). No verão, DP não revelou nenhuma correlação significativa. Porém, no outono e inverno DP – SS e DP – DAI exibiram fortes correlações, acompanhadas de forte correlação negativa DP – pH. Finalmente, na primavera e outono observaram-se fortes correlações entre DP – PP.

PP apresentou significativas e fortes correlações com SS e Q, acompanhadas de significativa correlação negativa entre PP – pH, na primavera (Tabela 13). No verão, a covariância PP – SS se manteve, assim como a correlação negativa PP – pH, apesar de negligenciável correlação PP – Q ($r = 0,22$). No outono, observou-se forte covariância entre SS – DAI, e, no inverno, apenas uma forte correlação negativa: PP – Sal ($r = -0,86$).

A variação temporal de SS e PP desde o inverno até o início da primavera de 2006 foi marcada por picos miméticos destas variáveis (Figura 16). No verão, os valores de SS diminuem e se mantêm relativamente estáveis, embora tendendo a acompanhar as variações de PP. As concentrações de DP diminuem em meados da primavera, voltando

a crescer e permanecendo estáveis até o final do período de baixa pluviosidade. O início do outono foi marcado pela sincronicidade e elevados picos de DP, PP, e SS. Durante o restante deste período, verificou-se certa instabilidade entre o comportamento destas variáveis, porém ainda com a presença de picos marcantes.

As variações temporais de SS, PP e DP, em 2006, dão conta de um ano de marcante pluviosidade, com fortes efeitos de *flushing* gerando típicas associações correlativas SS – PP – DP em oposição a pH. Entretanto, também foram geradas correlações DP – SS – DAi (neste caso, com oposição a pH), além de outras covariâncias com sucessão incompleta ou “diluídas” por compartilhamento estatístico. Estas observações evidenciam *flushing* de fósforo antrópico (DP) a partir de solos agrícolas.

Em 2007, fortes correlações interdependentes entre PP – SS ($r = 1,0$), PP – DFe ($r = 0,87$), e PP – DAi ($r = 0,98$) foram detectadas no inverno (Tabela 14). Na primavera, PP – SS mantiveram sua forte covariância. No verão, DP – DFe – DAi revelaram-se em significativas a fortes correlações interdependentes, acompanhados de correlações negligenciáveis com pH – SS – Q. No outono, DP – Sal apresentaram moderada covariância ($r = 0,56$) e correlações negativas em relação a SS ($r = -0,78$) e Q ($r = -0,48$), enquanto PP – DFe mostraram forte correlação ($r = 0,91$).

As variações de PP – SS – DP em 2007 mostraram discretas oscilações, mais bem expressas no inverno (Figura 16). Ao longo do ano, PP revelou persistente mimetismo em relação às variações de SS. O início da primavera é marcado por acentuada queda nas concentrações de SS, PP e DP que, ainda no transcurso da estação mostram leve recuperação seguida de estabilização. Durante o verão, valores de PP e SS novamente mostram tendência decrescente enquanto as concentrações de DP passam a ser mais altas que as de PP até final do outono.

Tabela 14. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de DP - PP com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2007 e 2008, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	DP PP	2007				2008			
		Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	DP	-0,06	0,45	0,17	0,00	-0,27	0,18	-0,45	0,18
	PP	-0,54	0,25	-0,50	-0,50	-0,64	0,64	-0,20	0,38
Sal	DP	-0,70	-0,44	0,56	0,45	0,77	0,71	-0,75	0,06
	PP	0,12	0,00	-0,07	-0,28	0,23	0,13	0,29	0,30
SS	DP	0,46	0,30	-0,78	0,20	-0,14	0,44	-0,01	0,46
	PP	0,84	0,15	0,41	1,00	0,05	0,53	0,76	0,30
Q	DP	0,59	-0,16	-0,48	-0,03	0,09	0,01	0,13	-0,08
	PP	-0,01	0,57	0,24	0,08	-0,29	-0,05	0,56	0,34
DFe	DP	-0,30	0,78	-0,24	0,30	-0,95	0,10	-0,26	0,17
	PP	0,35	-0,18	0,91	0,87	-0,21	0,65	-0,42	-0,50
DAI	DP	-0,20	0,94	-0,41	0,11	-0,61	0,19	-0,89	-0,63
	PP	0,38	-0,07	0,71	0,98	0,06	0,61	0,41	0,42
DP	PP	0,32	-0,03	-0,28	0,20	0,48	-0,36	-0,61	-0,54

O conjunto dos dados estatísticos referentes a 2007 são bem elucidativos com relação ao comportamento diferenciado de vários parâmetros, quando considerados seus padrões de correlação. Assim, águas com influência predominante de *overland runoff* mostram as covariâncias entre SS – PP – DAI – DFe, antagônicas em relação às variações de pH; aquelas com predominância de fluxo de base interligam DP – Sal e, por vezes, também DAI e DFe, com discreta ou definida covariância em relação ao pH. As evidências das variações de DP e PP, ao longo do ano, mostram conspicuamente que durante os períodos secos as concentrações de DP tornam-se mais importantes que aquelas de PP.

Abril e maio de 2008 foram bastante chuvosos em relação aos anos anteriores, enquanto outono e inverno mostraram pluviosidades um pouco abaixo daquelas observadas em 2005 e 2006 (Figura 9). Duas significativas correlações foram assinaladas na primavera: DP – Sal ($r = 0,77$) e DP – DFe ($r = -0,95$), acompanhadas de correlações irrelevantes entre DP e PP com SS e Q (Tabela 14). No verão, foram destaques a covariância DP – Sal ($r = 0,71$) e a discreta correlação DP – SS ($r = 0,44$). No outono, observou-se uma significativa covariância de PP – SS ($r = 0,76$) e uma forte

correlação negativa DP – DAI ($r = -0,89$). No inverno, não se registrou nenhuma covariância relevante.

A variação temporal de 2008 foi marcada por relativamente discretos picos de DP, PP e SS, verificando-se mimetismo entre os valores de SS e PP no outono a início do inverno (Figura 16). Na primavera, o *background* de SS descreve uma meia parábola, com a inserção de alguns picos de PP, porém sem definido mimetismo entre estas variáveis. Ao longo do ano, DP apresentou um *background* estável, com poucas oscilações, indiferente ao comportamento das concentrações de PP e SS. Um único pico de DP ocorre no verão, sem repercussões nos comportamentos de SS e PP, cujos *backgrounds* apresentam, nesta mesma estação, padrões mais baixos.

5.3 – Discussão

O comportamento de DP e PP diferenciam-se em alguns aspectos relacionados com disponibilidade e mecanismos de transporte. Duas fontes de fósforo foram evidenciadas no sistema aquático estudado, aquela proveniente do meio natural, através da serrapilheira, e outra, de forma mais antrópica, influenciada por insumos aplicados na agricultura. Isto foi demonstrado pelos consideráveis níveis de DP e PP registrados nas estações A e D, respectivamente. Contudo, a baixa diferença entre os valores de DP em relação à estação A e D se deu por causa de fraca pluviometria no ano de 2004. Valores médios de DP, na estação A, estiveram sempre acima da linha de regressão linear, enquanto a maioria dos valores médios da estação B e C estiveram todos abaixo deste referencial, mostrando que o DP, sem a influência de influxos antrópicos é principalmente liberado nas cabeceiras do sistema hidrográfico, por escoamento superficial ou por efeito das ressurgências neste local.

Elevadas concentrações de PP e DP, registradas na estação D, ocorreram principalmente em períodos chuvosos como a primavera, outono, e inverno. Porém, houve diferenças no comportamento entre estas variáveis no que diz respeito às

correlações com parâmetros físicos e químicos e padrões anuais, que são mais bem expressos para o PP em eventos pluviométricos. De fato, o PP é fortemente relacionado ao SS, indicando que seu transporte se faz eminentemente via fluxo superficial. Neste sentido, em outro caso de estudo, Cooke (1988) diagnosticou que PP foi a forma dominante transportada por fluxo superficial durante os meses de primavera e inverno, mostrando que este particulado é mais facilmente disponibilizado pelo efeito do *flushing*. Níveis de PP apresentaram-se muito mais elevados do que os de DP, na estação D, por razões ligadas à topografia (declives acentuados e erosão) e uso agrícola da terra (purines). De fato, topografia e declividades são fatores preponderantes para o transporte de materiais pedogênicos (Krause & Bronsterd, 2007), tendo sido verificado que o grau de declive, além disso, está correlacionado com a transferência de fósforo em escoamentos superficiais (Ahuja *et al.*, 1982), proporcionando uma expressiva maior concentração de PP nos *overland runoff*.

Os padrões anuais de fósforo nas águas da estação D foram heterogêneos, com muitas oscilações. A labilidade apresentada pelas concentrações de DP e PP ao longo do período de observação (2004-2008) mostrou fases de ascendência e de descendência, além de acentuados picos, que ocorrem sistematicamente em distintas estações do ano. Além da interação entre influxos de águas superficiais e de subsuperfície na composição das águas fluviais, também concorrem para as oscilações composicionais a assimilação de ortofosfatos pela biota e mecanismos de buffer. Estes últimos ocorrem entre a coluna d'água e o material em suspensão, principalmente em ambientes onde o tempo de residência do fósforo é mais prolongado (Correll, 1998; Holman *et al.*, 2008). Este mecanismo consiste numa reação de equilíbrio entre PP e DP, ou seja, quando a concentração de fósforo dissolvido está baixa, o fósforo é liberado a partir do sedimento em suspensão (fósforo adsorvido) e vice-versa (Correll, 1998). Como a maior parte da amostragem estudada foi feita predominantemente em fluxo baixo, cuja hidrodinâmica é menor, a exportação do fósforo também é conseqüentemente menor, permitindo que formas de fósforo na coluna d'água se tornem mais vulneráveis aos processos de liberação e adsorção.

Ao longo do período anual estudado, durante a primavera e o inverno, foram constatadas poucas covariâncias fortes de DP – SS em águas da estação D. Todavia, PP registrou um número maior de correlações significativas com outras variáveis, inclusive com SS, o que indica que PP é muito mais disponível para o transporte por escoamento superficial do que o DP. Pionke *et al.*, (1999), definiram que a maior exportação de DP de uma sub-bacia hidrográfica agrícola da Pensilvânia ocorreu nos meses de março e abril, em consequência de fortes fluxos provocados por eventos pluviométricos. Para estes autores, o efeito de fortes chuvas na exportação de P é multiplicativo, porque concentrações de DP e o potencial de transporte erosão-sedimento aumentam progressivamente com a quantidade de intensas precipitações. No caso do rio Corbeira, DP não mostrou esta mesma progressão relacionada com o transporte por águas superficiais, porque a bacia ainda possui uma baixa ocupação agrícola. Diferentemente, PP acompanhou muito mais o efeito das precipitações, mostrando elevadas concentrações, associadas a mimetismo com SS o que, por outro lado, indica que a agricultura já afeta as águas de drenagem da bacia.

DP e PP possuem comportamento estatístico predominantemente dispersivo entre si. Esta circunstância resulta do fato que, apesar de uma origem comum (OM), suas especiações são diferenciadas e suas trajetórias distintas, até alcançar os cursos fluviais. Com efeito, as composições de águas de escoamento superficial e aquelas de subsuperfície são substancialmente diferentes. Assim, ocorrem compartilhamentos estatísticos dos parâmetros comumente associados ao DP, resultando em covariâncias menos bem expressas. Apesar de DP habitualmente não apresentar correlações bem definidas, podem ser verificadas fortes covariâncias DP – PP – SS associadas a correlações negativas em relação ao pH, quando ocorrem fortes e intensas chuvas. Neste caso, o DP é de fontes antrópicas, em razão de uma forte capacidade de transporte dos fluxos de escoamento superficial, capaz de carrear conjuntamente fertilizantes solúveis e outros produtos fosfáticos de efluentes domésticos, além de particulados de quaisquer naturezas. Efetivamente, Sharpley & Syers (1976) compararam exportações de P em escoamentos superficiais, demonstrando que a adição de fertilizantes conduz a um significativo aumento nas concentrações de fósforo inorgânico dissolvido (DIP) e PP, cujo background inicial quase nunca é recuperado (Hart *et al.*, 2004).

Em condições de predominância de fluxos superficiais (*overland runoff*), são observadas significativas e fortes correlações interdependentes de PP – Q – SS – DA1 – DFe, acompanhadas de correlações negativas com o pH. Nestas circunstâncias SS inclui particulados de todas as naturezas, que sofreram *flushing* pedogênico, inclusive materiais coloidais passantes na filtração a 0,45 µm. As altas concentrações de PP observadas na estação D devem ser muito mais imputadas às atividades agropecuárias praticadas na bacia, através da incorporação sazonal de material orgânico aos solos, do que a contribuições de minerais fosfáticos litogênicos (ex. apatita) uma vez que estes não passam de inexpressivo acessório na composição das rochas regionais. Além disso, a posição da estação de amostragem D, na parte mais a jusante do curso fluvial, resulta no recebimento dos influxos de particulados que entram no canal fluvial desde sua cabeceira até o posicionamento desta estação.

Durante o período de estiagem (verão), com amostragem dominada por condições de fluxo de base, DP apresenta-se formando as correlações interligadas: DP – Sal – pH, indicando a habitual maior salinidade das águas de subsuperfície. Estas covariâncias apresentam-se também em nítida oposição às correlações interligadas PP – Q – SS – DA1. Estes dados indicam que nestas condições climáticas DP é transportado através de águas de subsuperfície. Isto se deve à tendência de acumulação de DOM nos solos, favorecida pelo aquecimento sazonal, proliferação e biodegradação orgânica, e pouca lixiviação pluviométrica. Estudando composições de DOM, Kaiser (2001) definiu que fósforo orgânico dissolvido (DOP) é mais contido nas suas frações hidrofílicas que nas hidrofóbicas, e por isso sofre menor adsorção nos perfis dos solos, infiltrando-se, portanto em subsuperfície. A OM não infiltrada acumula-se no horizonte superior dos solos, de modo que, após o verão, quando se iniciam as primeiras fortes chuvas de outono, o *flushing* origina águas com fortes concentrações em nutrientes (fósforo, carbono) que vão alimentar os cursos fluviais.

É provável que o DOP seja a fração predominante de DP nas águas do rio Corbeira durante o verão, uma vez que o nutriente PO_4^{-3} é preferencialmente assimilado pela biota vegetal – terrestre e aquática – durante esta época do ano, quando aumentam as atividades metabólicas dos organismos. Contudo, no estudo do ciclo geoquímico do fósforo, House (2003) chamou a atenção da importância do ciclo interno de fósforo na

determinação das concentrações de DP na coluna d'água, particularmente em períodos de fluxo baixo, quando a produtividade biológica é maior. Este autor enfatiza as interações entre a camada sedimentar, sedimentos em suspensão e coluna d'água, como interfaces de processos que influenciam na difusão do fluxo de fósforo reativo solúvel. Portanto, embora as evidências indiquem influxos subsuperficiais alimentando em DP as águas do rio Corbeira, é muito provável que também haja uma pequena contribuição em PO_4^{-3} oriunda da mineralização da OM acumulada no leito do rio e/ou por processos de dessorção.

PP também apresentou consideráveis valores no verão, porém, ao contrário de DP, com menores médias durante este período. Circunstanciais correlações PP – SS sugerem que estes particulados sejam biogênicos, uma vez que foram constatadas em águas de fluxo de base e em período seco. Com efeito, em águas fluviais se desenvolvem milhares de diferentes espécies de microalgas, com dimensões a partir do milésimo de 1 mm ($1\ \mu\text{m}$) que, portanto, ficam retidas no filtro de $0,45\ \mu\text{m}$, fazendo parte do “material em suspensão” (SS), justificando as covariâncias significativas de PP com SS, e ratificando uma maior produtividade primária nesta época do ano.

Como habitualmente referenciado na literatura, uma maior produtividade primária e, conseqüentemente, maior demanda de nutrientes pela biota, ocorre no verão. O tempo de transferência de fósforo em relação à demanda biológica é um fator importante que determina o grau de comprometimento de diferentes fontes e uma antevisão sobre o grau de desenvolvimento da eutrofização (Withers & Haygarth, 2007). Valores elevados de DP no verão, em fluxo de base, podem significar infiltração e contaminação de águas subsuperficiais por fertilizantes, fossas sépticas e efluentes domésticos, resultando em sutil e persistente eutrofização (Holman *et al.*, 2008).

As águas do rio Corbeira apresentam, circunstancialmente, indicações de processos de eutrofização. Em Nova Zelândia, concentrações de fósforo total (TP) e fósforo reativo dissolvido (DRP) são de baixo risco de impacto ambiental quando compreendidas entre 26 a 33 e 9 a $10\ \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, considerando-se os ambientes como pouco perturbados (Australia and New Zeland Environment and

Conservation Council, 2000). Segundo Correll (1998), para diagnóstico do *status* de eutrofização de um rio, TP é um parâmetro mais eficiente do que DRP, uma vez que este sofre muitas variações por causa da demanda da biota. Um estudo em laboratório de 11 espécies de algas de águas fluviais concluiu que a concentração necessária de DRP varia de 0,003 a 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ P- PO_4^{-3} , para a manutenção do equilíbrio das taxas de crescimento algálico (Grover, 1989). O nível de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em PO_4^{-3} é suficiente para saturar o crescimento de algas em muitos sistemas aquáticos (Shelske *et al.*, 1974). Mais enfaticamente, Correll (1998) assinala que concentrações de TP > 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ são inaceitáveis e que o nível de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ já constitui freqüentemente um problema. Para Meybeck (1982), o fósforo está naturalmente presente em sistemas aquáticos, porém geralmente em baixas concentrações: cerca de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de P como PO_4^{-3} e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ como DP. Concentrações de até 32,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, apenas em DP, foram constatadas em águas de fluxo baixo do rio Corbeira.

Considerados os dados analíticos do conjunto da amostragem, evidencia-se que o rio Corbeira já sofre impacto da ocupação da terra (agricultura, pasto, habitação) podendo conduzir, em alguns momentos, a um início de eutrofização em águas receptoras. Registros como 26,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 32,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DP estão acima dos níveis que podem ser considerados normais. Valores como 17,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 18,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, durante o verão, já indicam uma sutil influência de sistêmica contaminação. Valores de PP como 70,42 $\mu\text{g L}^{-1}$, 438 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 138,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ indicam forte influência da ocupação agropecuária. Deflorestação e a ocupação agrícola têm seguramente mudado o *input* histórico de produtos nas águas do rio Corbeira. Quanto maior a conversão de áreas florestais em áreas agrícolas, nas bacias hidrográficas, maior será a influência do *overland runoff* e menor será o transporte via subsuperficial (Hopkinson Jr. & Vallino, 1995). Contudo, em termos de média, e valores gerais, pode-se dizer ainda, que a bacia hidrográfica do rio Corbeira se enquadra em ambiente pouco perturbado.

6 - Comportamento Geoquímico do Nitrato e Nitrogênio Kjeldhal sob Condições de Fluxo de Base no rio Corbeira, Galícia – Espanha.

6.1 - Introdução:

Em muitos ecossistemas terrestres, fluviais e marinhos, o nitrogênio (N) é um elemento chave que controla a composição de organismos, suas diversidades, dinâmicas e funções. Muitos organismos que aí vivem são adaptados a condições de baixos níveis e disponibilidade de N. A agricultura, queima de combustíveis fósseis e descarte de efluentes de áreas urbanas, têm alterado o ciclo global deste elemento. Enquanto, a mobilidade do N liberado a partir destas práticas ocorre localmente, sua influência se espalha regional e mundialmente (Vitousek *et al.*, 1997).

Processos biogeoquímicos envolvendo o nitrogênio ainda não são bem compreendidos, tais como a assimilação deste nutriente pela vegetação, estocagem em solos florestais e em águas de subsuperfície, conversão e perda para a atmosfera através da desnitrificação, e exportação em águas de drenagem (Van Breemen *et al.*, 2002; Christopher *et al.*, 2008). Contudo, a combinação de altos inputs de N e altas taxas de nitrificação (que depende de características edafológicas específicas como a profundidade, temperatura e composição dos solos, e pH elevado), pode conduzir à saturação do nitrogênio (Nihlgard, 1985; Agren & Bosatta 1988; Aber *et al.*, 1989, 1998).

Muito da ênfase aplicada nos estudos do ciclo e lixiviação de nutrientes em florestas tem privilegiado os constituintes inorgânicos. O fato de substâncias orgânicas solúveis sofrerem processos de adsorção, ou substâncias como a lignina e celulose serem insolúveis, levam a acreditar que os mesmos não são susceptíveis de transporte por escoamento superficial (Qualls, 2000). Entretanto, estes constituintes são liberados com o crescimento, morte e decomposição da vegetação e, quando dissolvidos, podem ser transportados através de processos hidrológicos (Qualls, 2000; Kalbitz, 2000). A importância dos estudos sobre nitrogênio orgânico (ON) se reporta à identificação dos

processos biogeoquímicos dentre os agentes que influenciam a composição química de um rio, à disponibilidade de OM, e ao seu modo de exportação.

Backgrounds de águas não poluídas possuem baixos níveis de nitrato (Meybeck, 1982). Porém, tem-se observado uma ampla variação de valores deste composto em águas de bacias hidrográficas florestais na América do norte e na Europa (Christopher *et al.*, 2008). De fato, cargas de nitrogênio variam de acordo com o status trófico florestal (Nakashima & Yamada, 2005) e fatores como o *input* atmosférico, composição das espécies de árvores (Christopher *et al.*, 2006), histórico do uso da terra (Compton & Boone, 2000; Goodale and Aber, 2001), variação climática (Park *et al.*, 2003) e regime hidrológico (Creed & Band, 1998; Inamdar *et al.*, 2000; Schiff *et al.*, 2002; Ito *et al.*, 2005), contribuem para a heterogeneidade do padrão de exportação de NO_3^- .

Inamdar *et al.* (2004) sugeriram que o comportamento de nitrato pode variar com as condições sazonais, especialmente quando relacionadas às condições antecedentes de composição dos solos, assim como à intensidade e duração de fortes eventos pluviométricos. Além disso, mecanismos de trajetória de fluxos são uma ferramenta que pode elucidar os processos de nitrificação (Wigington *et al.*, 1996), e avaliar os impactos biológicos através das mudanças de concentrações de NO_3^- na água. Finalmente, pesquisas vêm apontando que a exportação de nitrato se dá por *flushing* (Creed & Band, 1998), enquanto outras indicam que a principal trajetória dos fluxos está relacionada águas de subsuperfície profunda, em nível do horizonte D dos solos ou de ressurgências a partir da rede fissural das rochas (Hill *et al.*, 1999, McHale *et al.*, 2002).

Bacias hidrográficas com certo nível de impacto ambiental sofrem alterações em seus padrões temporais e espaciais de N. Assim sendo, estas alterações induzem novas rotas para a exportação de NO_3^- e N_K , geradas por práticas de agricultura e pecuária, com modificações nos fluxos destes compostos até o sistema fluvial.

6.2 - Resultados

6.2.1 – Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- e N_K e suas variações espaciais (estações A, B, C, e D) em 2004.

As maiores médias e os maiores valores de NO_3^- ocorreram no inverno em todas as estações de amostragem, e as menores médias no verão (Tabela 15). Ao longo do período anual as estações B e C apresentaram valores médios acima da linha de regressão linear indicando enriquecimento de NO_3^- nestes pontos (Figura 17). Em contrapartida, as estações A e D apresentaram valores médios abaixo desta linha indicando, respectivamente, pouca disponibilidade e processo de diluição deste soluto.

Tabela 15. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- (mg L^{-1}) de todas as estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004.

Estação	Primavera	Verão	Outono	Inverno
A	1,26–1,64 (1,45)	1,03–1,26 (1,15)	1,11–1,9 (1,47)	1,5–2,7 (2,1)
B	4,30–4,75 (4,56)	3,32–4,97 (4,14)	4,08–5,94 (5,16)	4,8–7,5 (5,8)
C	4,06–4,60 (4,39)	3,45–5,17 (4,17)	4,28–6,19 (5,26)	5,7–7,7 (5,9)
D	3,44–4,57 (4,00)	3,13–3,74 (3,46)	3,60–5,83 (4,81)	4,2–7,6 (5,7)

As maiores médias de $\text{N}_K^{(*)}$ foram registradas no outono e inverno, os maiores picos no inverno, e a maior concentração ($0,87 \text{ mg L}^{-1}$) no verão, na estação B (Tabela 16). De um modo geral, a linha de tendência apresentou um comportamento ascendente no sentido das estações A – D, contudo, o comportamento apresenta-se invertido no outono, neste mesmo sentido (Figura 18). Águas das estações B e C mostraram concentrações médias acima da linha de regressão linear no verão e inverno, indicando uma maior disponibilidade de N_K nestas épocas do ano.

(*) = N orgânico total = N orgânico dissolvido + N orgânico particulado + NH_4

Tabela 16. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de N_K (mg L^{-1}) de todas as estações de amostragem do rio Corbeira, Galícia-Espanha, em 2004.

Estação	Primavera	Verão	Outono	Inverno
A	0,03–0,20 (0,09)	0,05–0,20 (0,10)	0,08–0,50 (0,26)	0,03–0,60 (0,22)
B	0,06–0,28 (0,16)	0,06–0,87 (0,23)	0,06–0,56 (0,25)	0,14–0,50 (0,30)
C	0,08–0,28 (0,16)	0,11–0,39 (0,25)	0,03–0,40 (0,20)	0,14–0,80 (0,36)
D	0,08–0,25 (0,16)	0,08–0,34 (0,17)	0,03–0,30 (0,18)	0,17–0,47 (0,28)

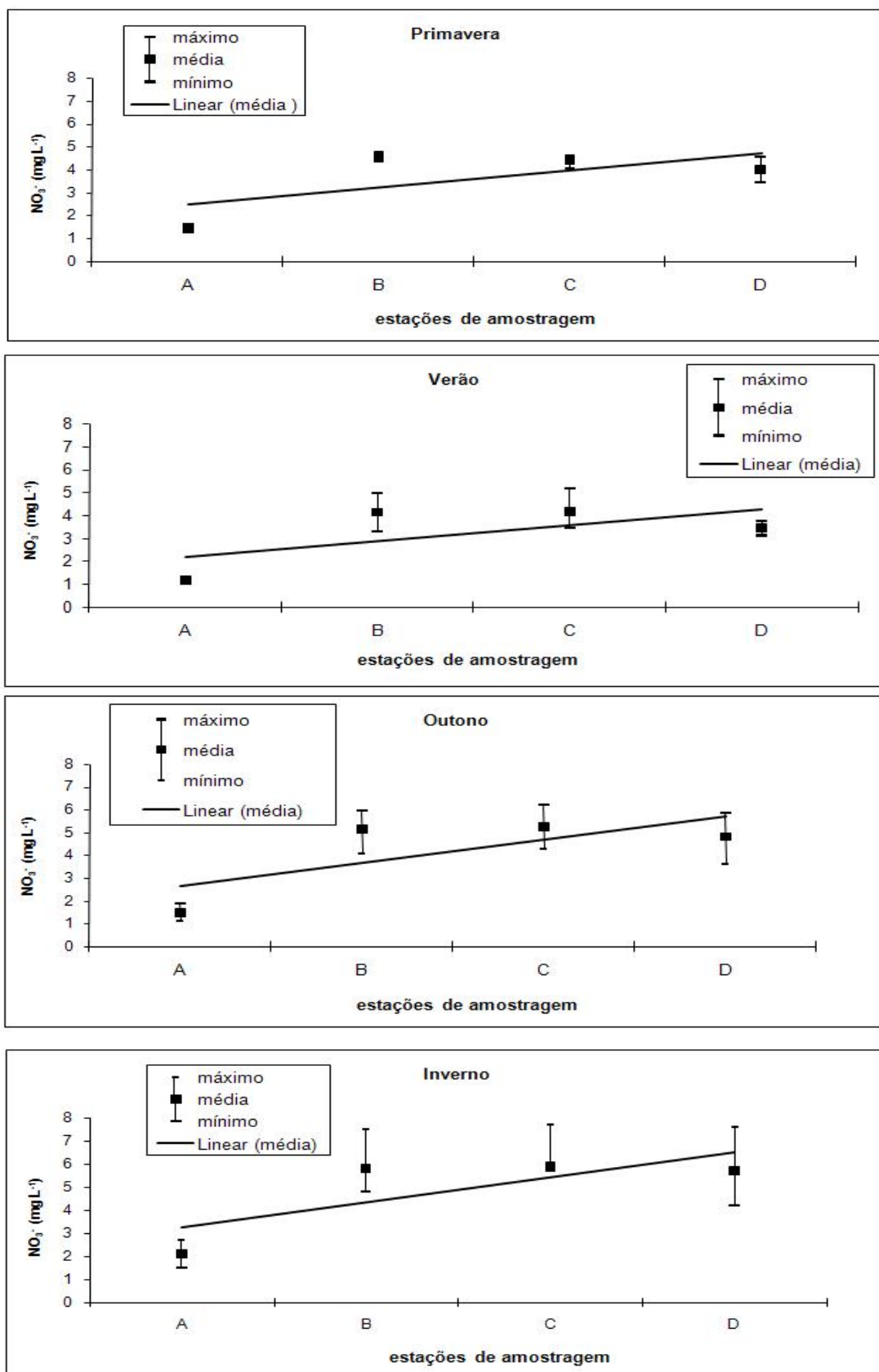


Figura 17. Concentrações espaciais e sazonais de NO_3^- durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, Rio Corbeira, Galícia – Espanha.

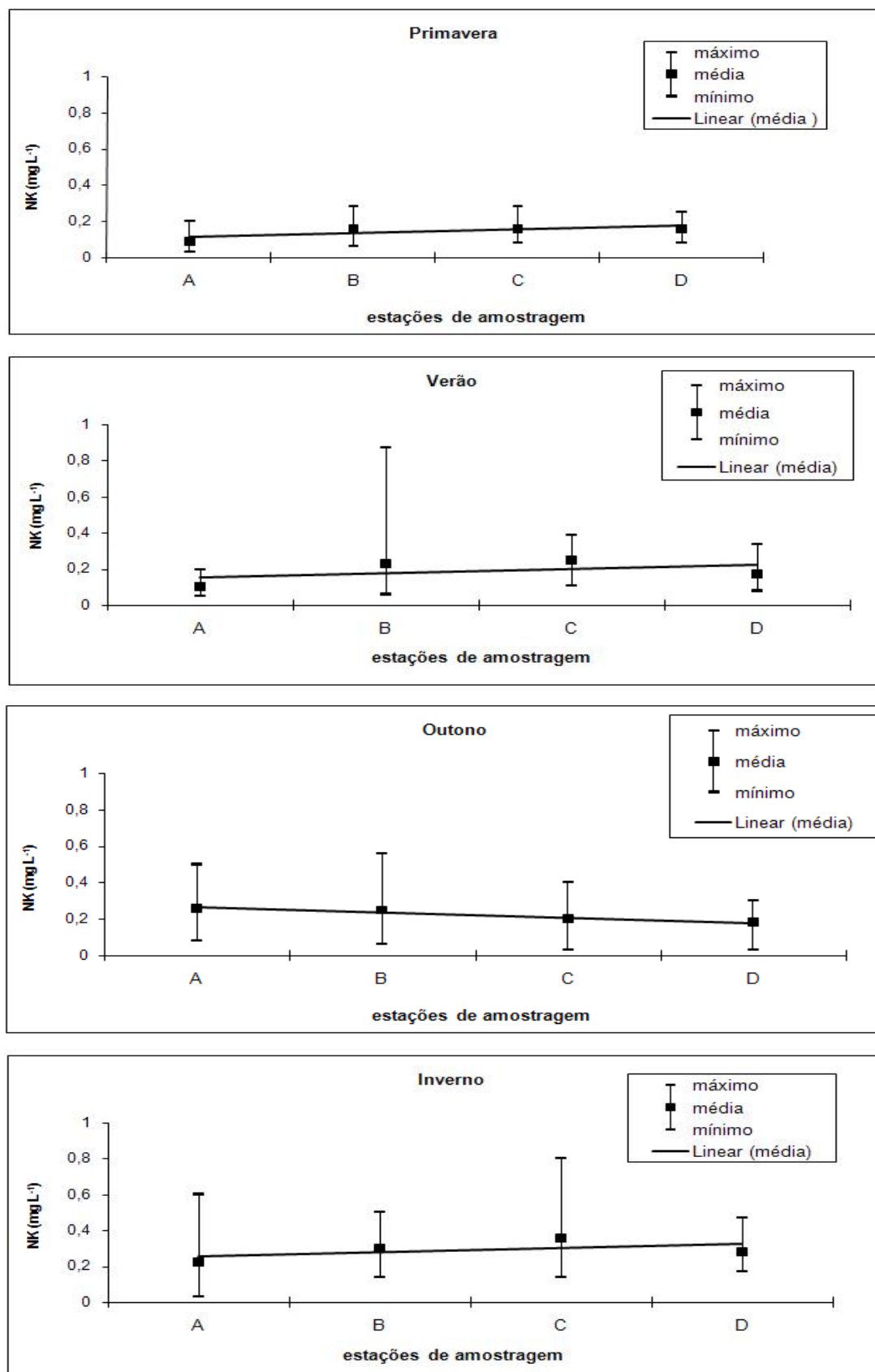


Figura 18. Concentrações espaciais e sazonais de N_K durante o ano de 2004 e respectivas linhas de tendência média, Rio Corbeira, Galícia – Espanha.

6.2.2 - Variações estatísticas de NO_3^- e N_K na estação D, durante os anos de 2004 a 2008 .

As maiores médias de nitrato foram diagnosticadas principalmente no inverno, o valor máximo tendo sido registrado em 2005 (Tabela 17). As menores médias foram observadas no verão, dentro de uma amplitude de 3,13 a 7,99 mg L^{-1} de NO_3^- (Tabela 17). O outono apresentou valores elevados, como aqueles observados em 2005 (9,64 mg L^{-1}) e em 2008 (7,48 mg L^{-1}), coincidentes com altas taxas de pluviosidade.

Tabela 17. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de NO_3^- (mg L^{-1}), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 – 2008.

Ano	Primavera	Verão	Outono	Inverno
2004	3,44 – 4,57 (4,0) SD = 0,43	3,13 – 3,74 (3,46) SD = 0,20	3,60 – 5,83 (4,81) SD = 0,65	4,20 – 7,6 (5,70) SD = 1,0
2005	3,91 – 4,62 (6,24) SD = 0,67	3,99 – 4,73 (4,38) SD = 0,30	3,36 – 9,64 (5,96) SD = 2,22	4,23 – 7,23 (5,64) SD = 0,95
2006	4,56 – 6,36 (5,24) SD = 0,66	3,53 – 7,99 (4,60) SD = 1,53	5,08 – 6,50 (5,98) SD = 0,51	5,55 – 6,56 (6,0) SD = 0,38
2007	4,22 – 5,08 (4,70) SD = 0,30	4,22 – 4,69 (4,49) SD = 0,16	3,89 – 5,82 (4,55) SD = 0,67	4,96 – 6,18 (5,81) SD = 0,40
2008	3,80 – 5,14 (4,45) SD = 0,52	3,45 – 7,29 (4,46) SD = 1,41	4,13 – 7,48 (5,76) SD = 1,27	4,44 – 6,75 (5,50) SD = 0,77

As maiores médias de N_K também ocorreram principalmente no inverno, atingindo 1,10 mg L^{-1} em 2007 (Tabela 18). Picos máximos foram observados no inverno de 2005 (4,34 mg L^{-1}). Nos outonos de 2005, 2006 e 2008, foram constatados valores médios superiores quando comparados com aqueles de primavera e verão. Os menores valores de N_K mostraram incidência com períodos de estiagem (verão).

Tabela 18. Valores sazonais mínimos, máximos, e médios de N_K (mg L^{-1}), e desvios padrões (SD), na estação D, durante o período 2004 - 2008.

Ano	Primavera	Verão	Outono	Inverno
2004	0,17 – 0,46 (0,27) SD = 0,11	0,084 – 0,25 (0,16) SD = 0,05	0,08 – 0,34 (0,17) SD = 0,10	0,028 – 0,30 (0,18) SD = 0,09
2005	0,05 – 0,30 (0,17) SD = 0,09	0,03 – 0,20 (0,09) SD = 0,06	0,08 – 0,73 (0,22) SD = 0,25	0,11 – 4,34 (0,82) SD = 1,33
2006	0,48 – 0,14 (0,29) SD = 0,13	0,05 – 0,30 (0,16) SD = 0,08	0,03 – 0,92 (0,32) SD = 0,34	0,03 – 1,85 (0,41) SD = 0,70
2007	0,03 – 0,39 (0,12) SD = 0,73	0,03 – 0,11 (0,06) SD = 0,03	0,03 – 0,18 (0,09) SD = 0,07	0,06 – 2,86 (1,10) SD = 1,2
2008	0,06 – 0,34 (0,15) SD = 0,11	0,03 – 0,28 (0,14) SD = 0,10	0,03 – 0,28 (0,21) SD = 0,08	0,03 – 0,22 (0,12) SD = 0,07

6.2.3 - Correlações NO_3^- - N_K em relação a parâmetros selecionados e variações anuais de NO_3^- , N_K , e SS, durante os anos 2004-2008.

NO_3^- apresentou maior número de covariâncias significativas com outros parâmetros no inverno de 2004 do que em outras estações deste ano (Tabela 19), destacando-se uma forte correlação com PP ($r = 0,86$), e uma moderada com SS ($r = 0,68$), porém negativa em relação ao pH ($r = -0,77$). No outono, considerando-se os mesmos parâmetros, NO_3^- exibiu correlações negligenciáveis, exceto na manutenção de suas definidas oposições ao pH ($r = -0,72$) e DFe ($r = -0,72$). Na primavera, correlações negativas com SS, PP e DOC, foram observadas e, no verão, NO_3^- apresentou moderadas covariâncias com Mg^{++} , Ca^{++} , DFe e DOC.

O N_K exibiu significativa covariância com SS ($r = 0,69$) e forte com PP ($r = 0,86$), no inverno (Tabela 19). No outono e primavera a maioria de suas covariâncias revelaram-se negligenciáveis e, no verão, N_K exibiu significativa correlação negativa em relação ao pH ($r = -0,61$).

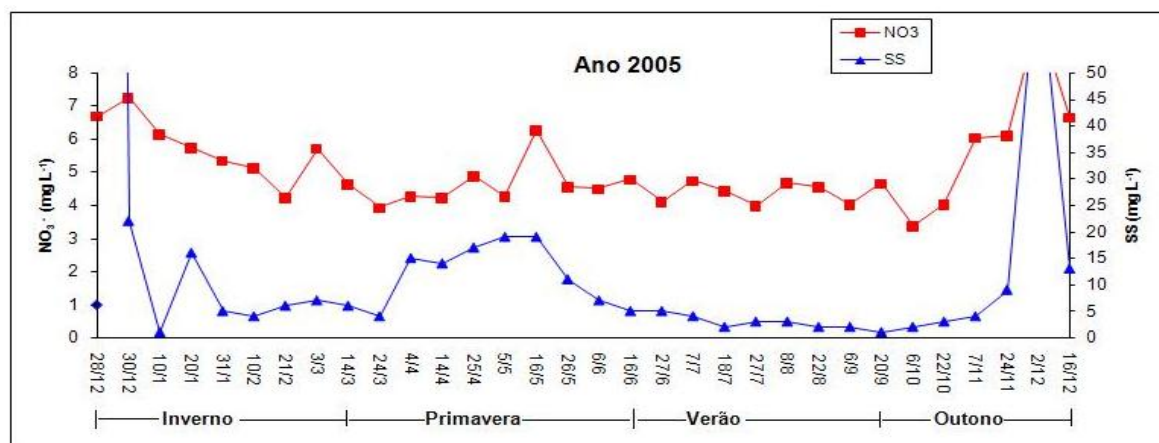
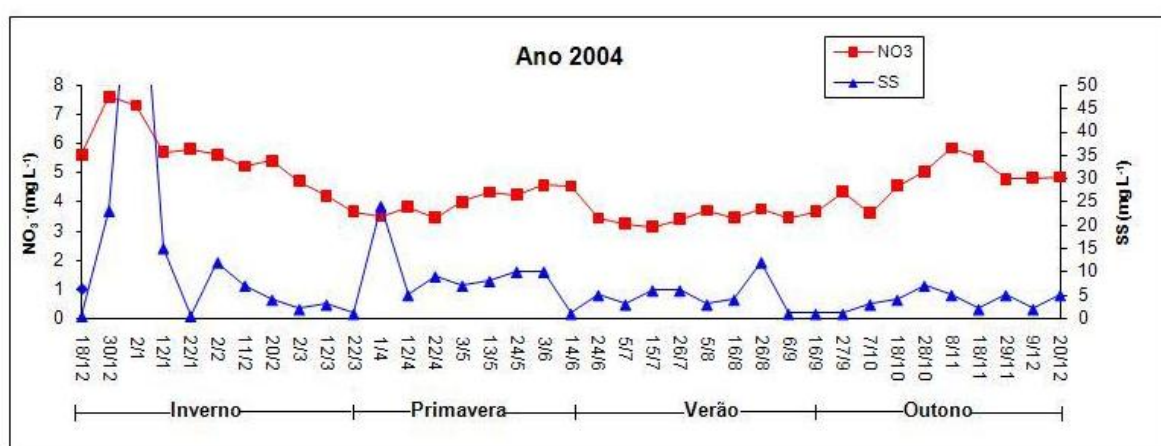
Tabela 19. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2004, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	NO_3^- N_K	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	NO_3^-	0,35	-0,20	-0,72	-0,77
	N_K	0,21	-0,61	-0,25	-0,67
Mg^{++}	NO_3^-	-0,19	0,50	0,34	0,45
	N_K	-0,01	-0,04	0,18	0,64
K^+	NO_3^-	-0,17	0,37	-0,01	0,55
	N_K	0,20	-0,14	0,44	0,80
Ca^{++}	NO_3^-	0,10	0,61	0,10	0,69
	N_K	-0,42	-0,56	0,33	0,46
SS	NO_3^-	-0,34	0,16	0,29	0,68
	N_K	0,46	-0,35	0,37	0,69
DFe	NO_3^-	0,01	0,42	-0,72	0,09
	N_K	0,17	-0,13	0,30	-0,09
DAI	NO_3^-	-0,66	-0,42	-0,03	0,67
	N_K	0,11	-0,03	0,56	0,51
DP	NO_3^-	0,02	0,21	0,16	0,65
	N_K	-0,10	-0,26	0,18	0,06
PP	NO_3^-	-0,34	-0,28	-0,50	0,86
	N_K	0,44	0,09	0,03	0,79
DOC	NO_3^-	-0,34	0,40	-0,52	0,40
	N_K	0,45	0,29	0,38	0,19
NO_3^-	N_K	0,14	-0,34	-0,35	0,70

De um modo geral, no período 2004-2008 as concentrações de NO_3^- mostraram um *background* levemente senoidal, ascendente de meados de outono a meados de inverno, e descendente nas demais estações, com estabilização situada durante o verão (Figura 19). A amplitude de seus valores é pouco significativa e, especificamente, os picos mais destacados ocorreram em outono e inverno, porém sem expresso mimetismo em relação às concentrações de SS. N_K apresentou discreta amplitude de concentrações ao longo dos anos de observação, com pouca incidência de picos, que ocorreram habitualmente em outono e inverno (Figura 20). Em 2004, as concentrações de NO_3^- e N_K seguem os padrões generalizados de comportamento observados para o período 2004-2008.

O conjunto destes dados demonstra que a exportação de NO_3^- ocorre principalmente em períodos chuvosos, apesar da falta de expresso mimetismo de suas

concentrações com as de SS. Desta forma, este nutriente se acumula na superfície dos solos desde a primavera ao verão, devido ao aquecimento climático e decorrente de maior atividade biogênica. Sua persistente e significativa correlação negativa em relação ao pH durante outono-inverno de 2004, associada à rarefação de covariâncias expressivas durante o restante deste ano (exceto covariâncias NO_3^- – PP – K, no inverno), indicam uma concorrência de vias de exportação deste nutriente através de rotas distintas. Assim sendo, pode-se inferir que as águas do rio Corbeira receberam, neste caso, influxos de escoamento superficial e de subsuperfície.



(Continuação na página seguinte)

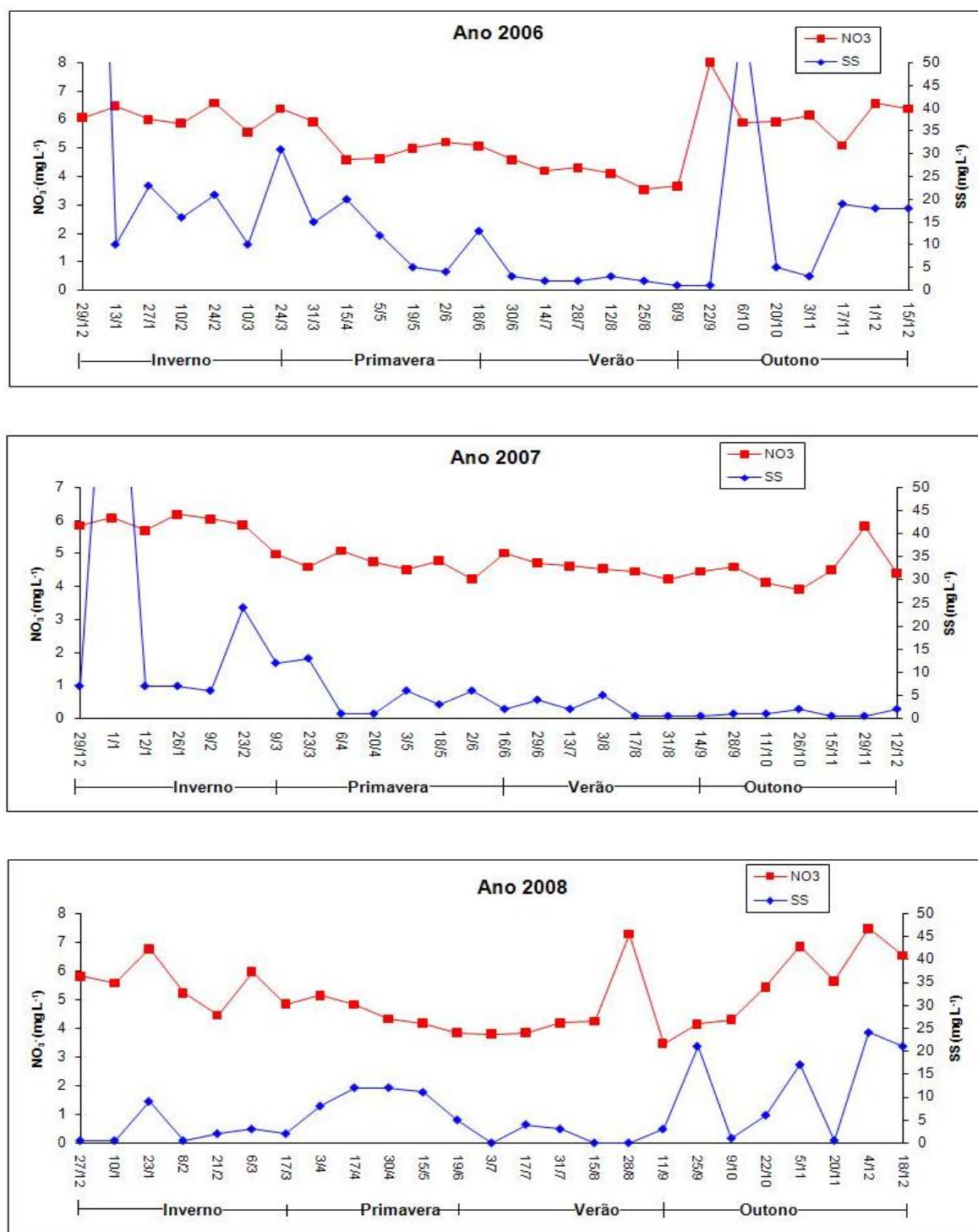
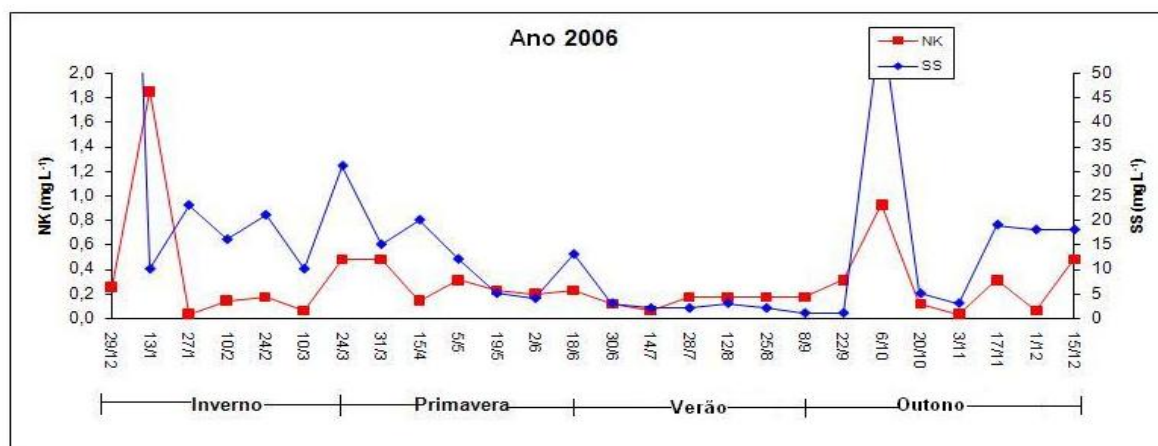
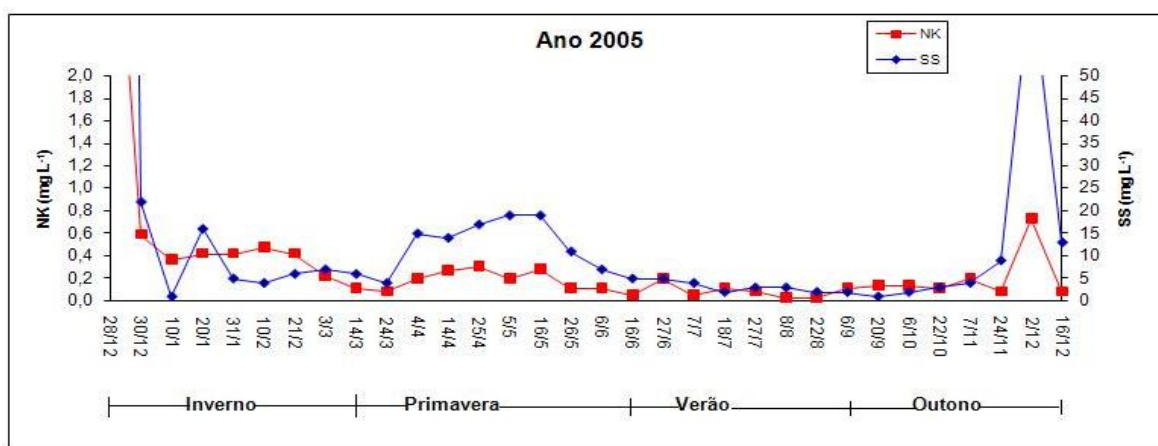
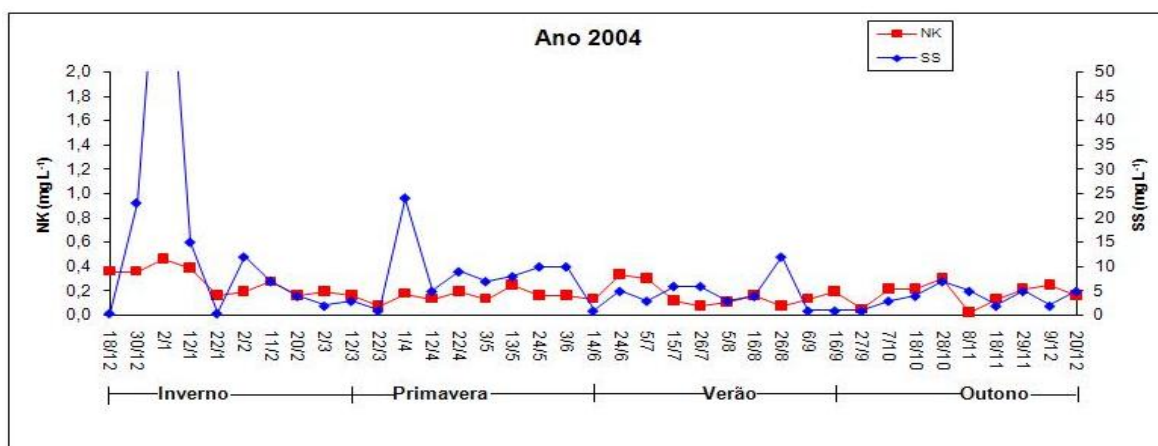


Figura 19. Valores anuais (2004 – 2008) de NO₃⁻ e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.



(Continuação na página seguinte)

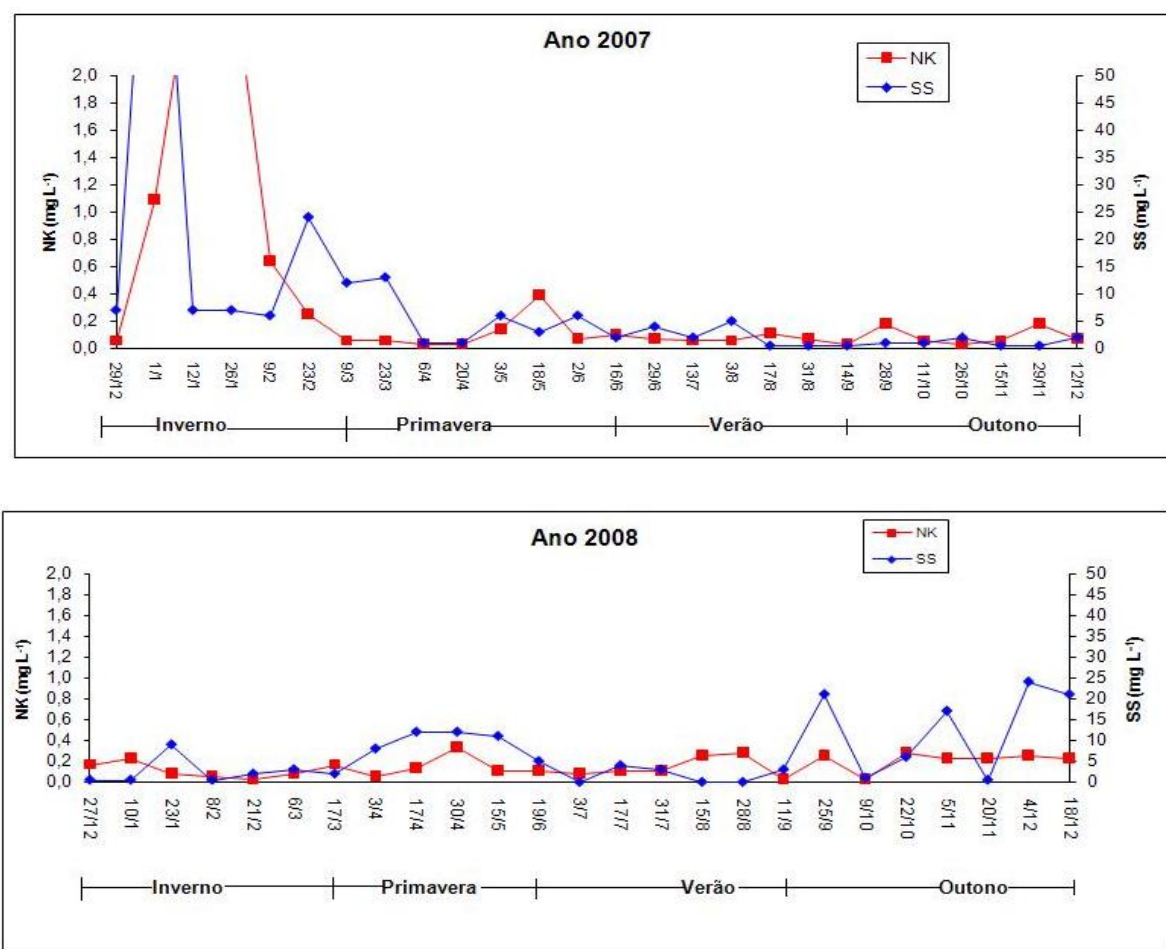


Figura 20. Valores anuais (2004 – 2008) de N_K e SS de águas da estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Em 2005 registraram-se mais correlações significativas do que em 2004. No outono, NO_3^- apresentou fortes e significantes covariâncias com Q ($r = 0,93$), SS ($r = 0,88$), PP ($r = 0,81$), DP ($r = 0,94$), e o próprio N_K ($r = 0,78$), acompanhadas de forte correlação negativa em relação ao pH (Tabela 20). Todas estas relações estatísticas tornaram-se pouco significantes no inverno, com exceção de NO_3^- – pH que se manteve ainda significativamente negativa ($r = -0,71$). No período primavera-verão as correlações de NO_3^- mostraram-se, em geral, negligenciáveis a pouco significativas, com exceção das oposições estatísticas em relação ao pH ($r = -0,60$) e PP ($r = -0,71$), ambas expressas no verão. Na primavera, uma única e forte correlação relacionou NO_3^- – DOC ($r = 0,87$).

No outono, N_K apresentou fortes e significativas covariâncias interdependentes com Q – SS – PP – DA1, acompanhadas de forte oposição em relação ao pH (Tabela 20). Este padrão se ampliou no inverno reunindo N_K – Q – SS – PP – DOC – DA1 – DFe, mantendo-se a forte correlação negativa em relação ao pH. Na primavera, no entanto, apenas N_K – Q ($r = 0,86$) e N_K – SS ($r = 0,86$), ainda mantiveram covariâncias. E no verão, finalmente, apenas correlações moderadas N_K – DFe – DA1 – DOC. Enfim, o comportamento estatístico de N_K revela estreita ligação com parâmetros característicos de águas de escoamento superficial.

Tabela 20. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2005 e 2006, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	NO_3^- N_K	2005				2006			
		Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	NO_3^-	0,02	-0,60	-0,91	-0,76	-0,55	-0,10	0,16	0,01
	N_K	-0,64	-0,22	-0,82	-0,71	-0,70	-0,17	-0,86	0,08
Sal	NO_3^-	-0,46	-0,38	0,38	0,48	0,73	-0,03	-0,33	-0,53
	N_K	-0,21	0,31	0,03	-0,51	0,72	0,15	-0,36	-0,57
SS	NO_3^-	0,43	-0,22	0,88	0,43	0,54	-0,40	-0,12	-0,02
	N_K	0,86	0,20	0,96	1,00	0,54	-0,52	0,92	-0,15
Q	NO_3^-	0,32	-0,08	0,93	0,47	0,83	0,15	0,69	0,20
	N_K	0,86	0,44	0,71	0,97	0,80	-0,28	0,10	-0,14
DFe	NO_3^-	-0,10	-0,22	-0,55	-0,02	-0,15	-0,59	-0,66	-0,05
	N_K	-0,20	0,62	0,02	0,84	-0,34	-0,64	0,61	0,06
DA1	NO_3^-	0,34	-0,26	0,64	0,09	0,58	-0,10	-0,26	0,08
	N_K	0,31	0,62	0,96	0,89	0,37	-0,45	0,84	0,13
DP	NO_3^-	0,55	-0,40	0,94	0,20	0,82	-0,14	-0,15	-0,11
	N_K	0,04	-0,18	0,78	0,30	0,93	-0,22	0,98	-0,38
PP	NO_3^-	0,29	-0,71	0,81	0,42	0,89	-0,41	0,07	0,25
	N_K	0,80	0,48	0,87	1,00	0,80	-0,50	0,82	0,15
DOC	NO_3^-	0,87	-0,56	-0,62	0,54	0,56	-0,71	-0,10	-0,11
	N_K	0,55	0,72	-0,02	0,97	0,49	-0,22	0,62	-0,17
NO_3^-	N_K	0,42	-0,48	0,78	0,45	0,84	0,74	-0,19	0,54

Estes resultados indicam que no outono de 2005 fortes precipitações induziram um acentuado *flushing* a ponto de produzir uma significativa covariância entre NO_3^- – N_K . Desta forma, produziu-se uma interdependência de covariâncias de NO_3^- com parâmetros tipicamente associados a águas de escoamento superficial, comportamento estatisticamente demonstrado pelo N_K .

A variação temporal de NO_3^- em 2005 apresentou dois picos elevados, um no inverno e o outro no outono, ambos em mimetismo com picos de SS (Figura 19). No restante do ano suas concentrações não foram acompanhadas pelas de SS (verão), ou mostraram discretos sincronismos (primavera) com aquele parâmetro.

A variação temporal de N_K mostrou-se predominantemente reduzida a uma pequena amplitude dentro dos valores de *background*, com destaque de dois fortes picos, um no final de outono, outro no inverno, ambos miméticos em relação às concentrações de SS (Figura 20).

O ano de 2006 contrasta com o de 2005 em termos de frequência de covariâncias significativas envolvendo NO_3^- e N_K . A maior parte dos dados reunindo parâmetros correlatos com estas duas variáveis é de pouca a negligenciável significância durante a maior parte do ano, exceto NO_3^- e N_K na primavera, e isoladamente N_K no outono (Tabela 19).

Durante a primavera os resultados analíticos colocaram em evidência uma sucessão de fortes covariâncias interdependentes reunindo $\text{NO}_3^- - \text{Q} - \text{PP} - \text{DP} - \text{N}_\text{K}$, e ainda correlações significativas de NO_3^- e N_K em relação a Sal ($r > 0,70$), acompanhadas de moderada a significativa correlação negativa em relação ao pH (respectivamente $r = -0,55$ e $r = -0,70$). Estas combinações correlativas indicam acentuados influxos de águas de escoamento superficial, em convergência com os de subsuperfície durante esta estação do ano.

Em águas coletadas no outono, N_K apresentou uma típica sucessão de covariâncias interdependentes relacionadas com influxos dominantes de *overland runoff*: $\text{N}_\text{K} - \text{Q} - \text{SS} - \text{PP} - \text{DAI}$, embora também envolvendo $\text{N}_\text{K} - \text{DP}$ ($r = 0,98$), acompanhadas de forte correlação negativa em relação ao pH.

A variação temporal de NO_3^- , em 2006, guardou a mesma tendência senoidal constatada nos anos anteriores, com *background* exibindo valores mais altos no período

outono-inverno, e tendência progressivamente declinante de primavera a verão (Figura 19). Picos de concentração ocorridos no fim de inverno/início de primavera mostraram mimetismo com aqueles de SS. Em contraste, os fortes picos registrados no início de outono, e no inverno, não apresentam mimetismo com aqueles de SS. A variação temporal de N_K é caracterizada por um *background* indicativo de baixas concentrações durante a maior parte do ano, destacando-se dois picos: um no outono, mimético a forte pico de SS, e um de inverno, sem mimetismo em relação a SS.

No ano de 2007, o comportamento de NO_3^- é bastante diversificado. Na primavera, apresenta uma única e relevante covariância com pH ($r = 0,90$), acompanhada de moderadas – porém muito significativas – correlações negativas em relação a SS – PP – DAI – DFe (Tabela 21). Esta associação correlativa indica que, nesta estação, a fonte fundamental de NO_3^- são águas de subsuperfície. No verão, suas fortes covariâncias contemplam Q e DOC, além de moderadas correlações com SS – PP, ainda indicando predominância do mesmo tipo de fonte e aparente regime de acentuada produtividade primária. No outono – atipicamente seco – foram verificadas apenas moderadas correlações negativas com Q – SS – DFe e uma significativa covariância com N_K . Estes dados estatísticos ainda sugerem influência destacada de águas de escoamento subsuperficial. A significativa mudança na correlação NO_3^- – Sal, negativa no verão ($r = -0,47$) para positiva no outono ($r = 0,40$), ao lado da mudança de uma covariância forte NO_3^- – Q no verão passando a significativamente negativa ($r = -0,68$) no outono, sinalizam condições mais restritas de fluxo de base e mais baixas condições hidrodinâmicas. No inverno, NO_3^- apenas correlacionou moderadamente ($r = 0,67$) com DOC, distinguindo-se estatisticamente em razão de condições climáticas úmidas, produzindo compartilhamento de influxos de superfície e de subsuperfície ao canal fluvial.

O comportamento de N_K em 2007 mostrou resultados pouco significativos na primavera, verão e outono (Tabela 21). E, no inverno, que foi chuvoso, uma única forte covariância com DP, certamente porque a fração dominante de N_K foi do tipo dissolvido (amônio e DON).

A variação temporal de NO_3^- em 2007 (Figura 19) é caracterizada por um *background* com baixa amplitude de concentrações ($< 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e tendência

decrecente a partir do fim do inverno até início do outono. Como habitualmente observado nos anos anteriores, as concentrações mais altas ocupam o período outono-inverno. Não foram observados aspectos miméticos entre suas concentrações e as de SS, ao longo deste ano. A variação temporal de N_K também apresenta um *background* de baixas concentrações e amplitudes, durante a maior parte do ano (Figura 20). Concentrações anômalas ocorreram apenas durante o inverno, não necessariamente em mimetismo com as de SS, passando à primavera até o outono, sem registrar alterações notórias em relação aos valores anômalos de SS.

Fortes covariâncias foram pouco observadas em 2008, verificando-se uma predominância de correlações negligenciáveis (Tabela 21). NO_3^- – PP apresentaram forte covariância na primavera, associada a uma significativa correlação negativa entre NO_3^- – pH ($r = -0,76$), indicando influência de águas de escoamento superficial. No verão, NO_3^- – N_K exibiram significativa covariância, acompanhadas de correlações negativas com pH e Q sugerindo, neste caso, convergência de rotas de exportação de nitrogênio ao curso fluvial. No verão, registraram-se fortes covariâncias NO_3^- – Q – DFe, novamente indicadoras de significativos influxos de *overland runoff*. No inverno, nenhuma correlação relevante foi registrada em relação ao nitrato.

N_K – Q mostraram significativa covariância na primavera (Tabela 21), por influência de *overland runoff*. Já no verão, N_K apresentou moderadas a significativas correlações negativas com Q – DFe – pH ao lado de uma significativa covariância com NO_3^- , sugerindo domínio de águas de subsuperfície, sendo o pH influenciado por influxos com significativa participação de OM dissolvida (DOM). No outono, N_K apresentou apenas uma moderada correlação com PP, enquanto no inverno N_K – Sal estabeleceram uma forte covariância, acompanhada de correlações moderada a expressiva com DAi e DOC, respectivamente. Portanto, no período outono-inverno as relações estatísticas de N_K são complexas, dependentes da forma predominante como o nitrogênio se apresenta.

A variação temporal de NO_3^- em 2008, também caracterizada por *background* senoidal e concentrações mais altas de outono a inverno, apresentou diversos picos ao longo do ano (Figura 20). Aqueles que ocorreram no outono até meados do inverno

mostraram mimetismo com os SS, o que não se verificou no final de inverno e, inclusive, no verão. Na primavera, as concentrações de NO_3^- permaneceram indiferentes às variações do *background* de SS. A variação temporal de N_K é monótona ao longo de 2008, com *background* estabilizado em concentrações e amplitudes muito baixas. Uma única ocasião de mimetismo entre concentrações de N_K e SS ocorreu no início do outono.

Tabela 21. Coeficientes de correlação ($\rho < 0,05$) sazonais de NO_3^- - N_K com outros parâmetros de águas da estação D, relativos a 2007 e 2008, Rio Corbeira, Galícia Espanha.

Variáveis	NO_3^- N_K	2007				2008			
		Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)	Primavera (r)	Verão (r)	Outono (r)	Inverno (r)
pH	NO_3^-	0,90	0,40	-0,12	0,49	-0,76	-0,77	0,08	-0,28
	N_K	-0,07	-0,64	-0,59	0,57	-0,13	-0,66	-0,04	0,59
Sal	NO_3^-	-0,06	-0,47	0,40	0,44	0,48	-0,23	0,38	0,35
	N_K	0,63	0,68	0,58	0,74	-0,03	-0,56	0,34	0,80
SS	NO_3^-	-0,57	0,64	-0,62	0,25	0,30	-0,49	0,49	0,65
	N_K	-0,09	-0,15	-0,50	-0,07	0,53	-0,63	0,49	-0,31
Q	NO_3^-	0,19	0,88	-0,68	-0,38	0,11	-0,79	0,81	0,31
	N_K	-0,34	0,13	-0,71	-0,49	0,78	-0,73	0,28	-0,29
DFe	NO_3^-	-0,67	-0,52	-0,68	0,18	-0,47	-0,32	-0,83	-0,57
	N_K	0,60	-0,61	-0,33	0,16	-0,24	-0,67	-0,33	-0,01
DAI	NO_3^-	-0,77	0,05	-0,21	0,22	0,07	-0,24	0,28	0,19
	N_K	0,51	-0,62	-0,04	-0,11	0,11	-0,59	-0,11	0,62
DP	NO_3^-	-0,29	0,03	0,28	0,10	0,67	-0,20	-0,24	0,02
	N_K	-0,39	-0,62	-0,06	0,80	0,06	-0,26	-0,23	-0,18
PP	NO_3^-	-0,61	0,64	-0,47	0,28	0,91	-0,35	0,65	0,19
	N_K	0,25	-0,21	-0,06	-0,05	-0,59	-0,36	0,64	0,48
DOC	NO_3^-	0,32	0,89	-0,09	0,67	-0,25	-0,26	0,33	0,13
	N_K	0,57	-0,50	-0,29	0,36	0,25	-0,50	0,21	0,77
NO_3^-	N_K	0,00	-0,07	0,78	0,36	-0,27	0,78	0,43	0,13

6.2.4 - PCA envolvendo NO_3^- - N_K e parâmetros selecionados

O primeiro gráfico de PCA focaliza condições de baixa pluviometria (Figura 21). Componentes da PC1 e PC2 são responsáveis por aproximadamente 60,6% da variância original. PC1 explica 33% da variância total mostrando a oposição das variáveis NO_3^- - N_K versus Q - DAI - SS - PP e, desta forma, demonstra que, sob regime climático seco, NO_3^- e N_K não foram transportados por escoamento superficial.

Na PC1 grupamentos interdependentes como Sal – DP – pH e DOC – DFe não tiveram, de um modo geral, pesos significativos nesta componente e não estão correlacionados ao grupamento NO_3^- – N_K . Portanto, compostos como DP, DOC, NO_3^- e N_K sofrem processos geoquímicos distintos, embora guardem uma comum oposição aos sólidos em suspensão tomados generalizadamente.

O segundo gráfico (figura 22) focaliza condições climáticas úmidas, ou seja, regime climático sob significativa pluviometria. Juntas, componentes da PC1 e PC2 foram responsáveis por 85,6% da variância original. A PC1 explica 60,3% da variância total e destaca dois grupamentos de covariâncias interdependentes: DP – SS – N_K – PP e DAi – DOC – DFe, ambos em oposição ao pH. Como já observado no comportamento de DOC (subitem 4), esta oposição confirma que OM, na bacia hidrográfica, é transportado por escoamento superficial e subsuperficial raso, levando à diminuição e acidificação do pH das águas do rio Corbeira. Contudo, NO_3^- não teve peso significativo nesta componente, depreendendo-se que alcança as águas fluviais por trajetória de fluxo distinta daquela do DOC, DP e N_K . A PC2 explica 25,3% da variância total e coloca em evidência uma clara oposição entre Q – NO_3^- versus salinidade, correspondendo a aumentos nas concentrações de NO_3^- em sintonia com aumentos na descarga fluvial, seguida de conseqüente diluição dos sais dissolvidos no fluxo.

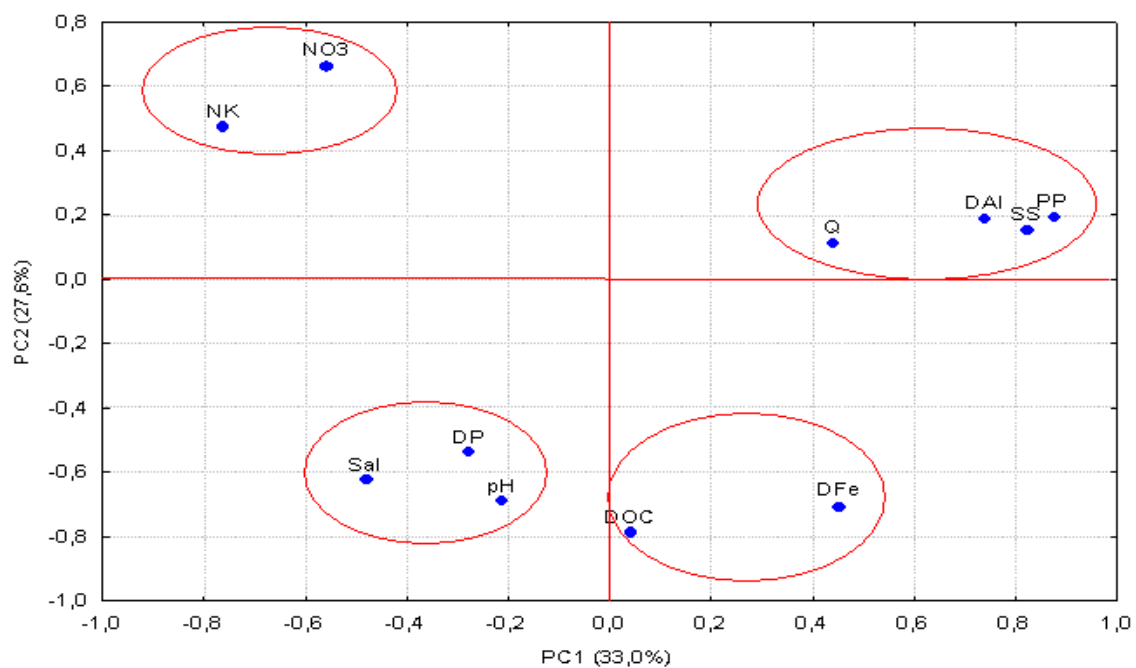


Figura 21. Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de baixa pluviometria (verão de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.

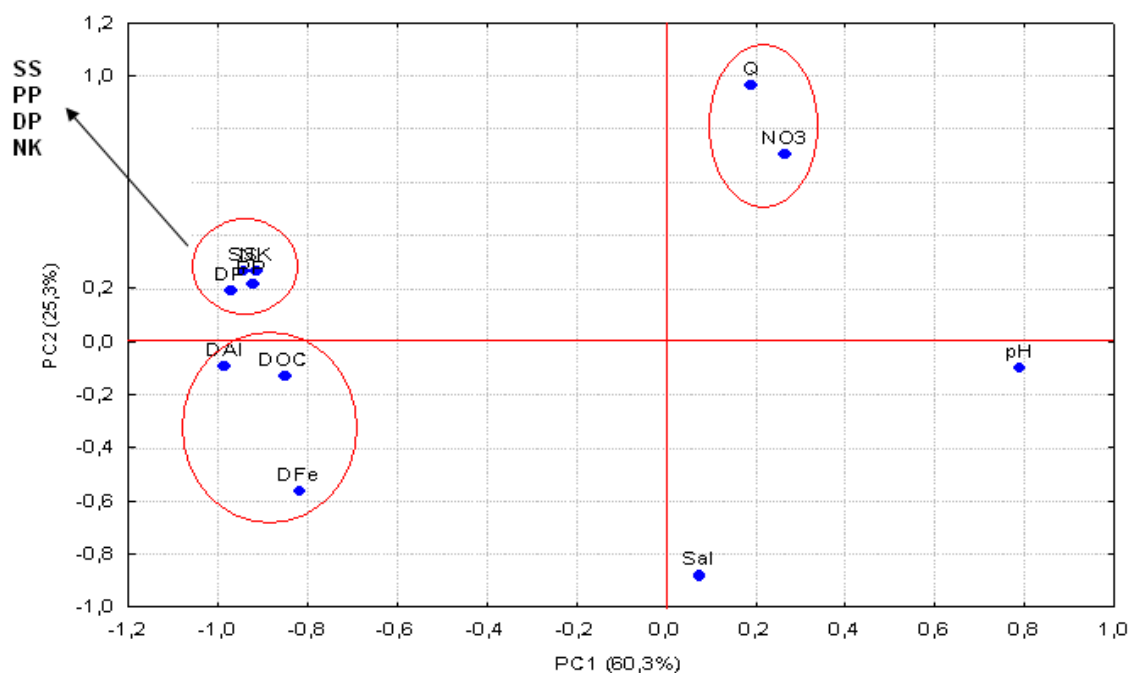


Figura 22. Gráfico de PCA envolvendo as componentes PC1 e PC2, a partir de dados analíticos correspondentes a águas da estação D, em período de alta pluviometria (outono de 2006), rio Corbeira, Galícia – Espanha.

6.3 – Discussão

As concentrações de NH_4^+ e o NO_3^- são resultados da mineralização de constituintes da OM como os aminoácidos e proteínas, realizada por bactérias específicas. Compostos orgânicos como DOC e DON originam-se da biodegradação parcial (solubilização) da OM (Qualls, 2000). Processos de oxidação da OM dependem principalmente de fatores como pH do solo e temperatura. A nitrificação é, portanto, em grande parte, função de um longo tempo de contato da água com a OM, enquanto concentrações de DOC e DON estão mais relacionadas a um curto tempo de residência da mesma em meio pedogênico (Asano *et al.*, 2006).

A variação espacial revelou que os pontos que mais disponibilizaram NO_3^- foram as estações B e C, principalmente em períodos chuvosos. Os valores médios de nitrato se sobressaíram à linha de tendência média nestas estações, incluindo seus valores mínimos. A estação B tem predomínio florestal (70% bosque) com baixa

ocupação humana, e a estação C (67,5% bosque) com maior influência de agricultura e pecuária. Os valores registrados na estação A foram baixos quando comparados às outras estações. Este fato corrobora em parte ao observado para o comportamento do DOC, e é oposto em relação ao DP, que registrou níveis consideráveis na cabeceira do rio Corbeira. As estações B e C estão ladeadas por relevos mais íngremes, o que pode facilitar trajetórias de fluxo em períodos úmidos. Ohrui & Mitchell (1998) avaliaram concentrações de NO_3^- em água de drenagem sob condições de acentuado declive topográfico em bacias hidrográficas da ilha Honshu, Japão. Eles reportaram que devido ao fato do rio ser vicinal a áreas íngremes, o fragmento florestal destes relevos apresentou mais alto potencial para a mineralização e nitrificação de nitrogênio do que na própria cabeceira, atuando como fonte de nitrogênio.

A variação espacial de N_K também obteve valores médios que se sobressaíram à linha de regressão linear nas estações B e C, porém menos acentuados do que no caso do nitrato. No verão, destacou-se o maior valor de N_K , indicando que o crescimento da temperatura favorece a solubilização da OM, contribuindo com a liberação de amônio e DON.

O comportamento temporal do íon NO_3^- ficou bem definido considerando-se o intervalo dos anos 2004-2008, com concentrações mais elevadas desde meados dos outonos até meados do inverno, e valores deplecionados nos fins de primavera até final de verão. Vários autores (Cronan & Aiken, 1985; Tipping *et al.*, 1999; Kalbitz *et al.*, 2000) já reportaram que aumentos de temperatura associados a solos orgânicos criam condições ótimas para a atividade microbiana, concorrendo para uma maior biodegradação da OM. As águas do rio Corbeira, no verão, apresentaram valores de NO_3^- não tão baixos, porém menores quando comparados às outras estações do ano. Suas covariâncias, nesta época anual, foram quase todas irrelevantes, não se correlacionando com o agrupamento Q – PP – SS – Dal – DFe, nem com compostos como DP – DOC (exceto NO_3^- – DOC, em 2007). Foster *et al.* (1989) observaram maiores picos de nitrato na superfície de solos florestais durante o avanço do verão (julho – agosto), entretanto, estes autores assinalaram as maiores médias de NO_3^- nas águas fluviais, e na solução de solos abaixo dos 10cm, durante a estação úmida. Foster *et al.* (1989) constataram ainda concentrações de nitrato em vários níveis de

profundidade dos solos (10 a 90 cm), indicando estocagem deste íon no meio pedogênico de uma forma geral, com maiores concentrações nos 60 cm que nos 30 cm, em razão deste nível estar abaixo da rede radicular de muitas plantas, o que resulta em minimização do efeito de assimilação de NO_3^- por organismos vegetais, neste nível de profundidade.

No rio Corbeira, durante o verão, as concentrações de NO_3^- permaneceram mais ou menos constantes em contraste com a estabilidade ou depleção nos valores de SS, confirmando que sua exportação se faz essencialmente por via subsuperficial nesta época do ano. Como na ocupação territorial da bacia hidrográfica ainda predominam as coberturas florestais, é perfeitamente presumível que durante o verão ocorra forte assimilação de NO_3^- fazendo com que suas concentrações diminuam nas águas fluviais. Já no final do verão, foram diagnosticados alguns influxos mais elevados de NO_3^- sem mimetismo com concentrações de SS, ainda refletindo estocagem deste nutriente nos solos e diminuição nas atividades biológicas, preservando-se ainda a dominância de *inputs* de subsuperfície.

O comportamento temporal de N_K foi interpretado levando-se em consideração a influência do íon inorgânico NH_4^+ , somado a DON e PON. Estas frações nitrogenadas impõem um comportamento estatisticamente variável para o N_K , dependente de qual seja seu constituinte predominante em um determinado período do ano. Seu padrão comportamental foi semelhante ao do NO_3^- , isto é, seus menores valores foram constatados no verão. Amônio é a primeira etapa de mineralização do nitrogênio e a forma preferencial assimilável pelas plantas, o que minimiza bastante suas concentrações pedogenéticas em épocas secas e, conseqüentemente, nas águas fluviais. Foster *et al.* (1989) também encontraram fortes concentrações de NH_4^+ em soluções dos níveis superficiais dos solos florestais, durante a evolução do verão. Contudo, em águas de drenagem, os fluxos de amônio mostraram-se mais importantes nas estações úmidas do que em estações secas. Com efeito, a ACP de águas do rio Corbeira demonstrou que, no verão, N_K é antagônico aos parâmetros SS – PP – DA1, indicando fraca influência de fluxos de escoamentos superficiais (Figura 20). Portanto, os níveis de N_K detectados no rio Corbeira, durante este período, devem ser muito mais imputados às concentrações de DON, resultantes da solubilização da OM e transportadas via subsuperficial.

Após o verão, sobrevém o período úmido e, com ele, maiores concentrações de nitrato e N_K . Como na estação úmida diminui a assimilação de nutrientes pela biota e aumenta o fluxo subsuperficial através de solos saturados, concentrações de nitrato que estavam estocadas são transportadas até os cursos fluviais. Com efeito, Foster *et al.* (1989) e Hill *et al.* (1999) já assinalaram que é a percolação da água pelos horizontes do solo que controla as concentrações de NO_3^- nos rios. Em consonância, Schiff *et al.* (2002) chamaram a atenção para o fato que relevos inclinados, em períodos de chuva, favorecem o movimento subsuperficial da água (fluxo lateral) através dos solos, contribuindo para o aumento de teores em NO_3^- . Finalmente, Herpe & Troch (2000) observaram que concentrações de nitrato aumentam com aumento da descarga (Q) do rio, porém, em geral, Q explica apenas 30% da variância total das concentrações em nitrato. Isto ocorre porque Q inclui fluxos superficiais e subsuperficiais, enquanto o nitrato é preferencialmente transportado por águas de subsuperfície.

Análises de águas do rio Corbeira mostraram algumas fortes covariâncias NO_3^- – Q. Na ACP referente a resultados relacionados com épocas chuvosas (Figura 21), a PC2 mostrou uma forte correlação NO_3^- – Q, e na PC1 uma correlação NO_3^- – SS, sem peso significativo. Estes resultados evidenciam exportação de NO_3^- por fluxos subsuperficiais, porém provavelmente ocorrendo mais intensamente a partir de nível pedogênico raso (horizonte D/rocha). Em 2005, fortes correlações NO_3^- – Q – SS – DP (Tabela 20) verificadas durante o outono, por sua vez, apontam para exportação de nitrato em águas de escoamento superficial. Este fato pode estar relacionado aos antecedentes pedogênicos, uma vez que o verão de 2005 foi o mais seco dentre os cinco anos estudados (Figura 10 – subitem 4), o que ocasionou uma excessiva mineralização de OM, seguida de *flushing* de nitrato com as primeiras chuvas outonais. Turgeon *et al.* (2008), em uma bacia hidrográfica do Canadá, anotaram que a mais alta concentração de nitrato ocorreu relacionada a um forte evento pluviométrico de outono, após um verão bastante seco. Segundo estes autores, isto ocorreu pela convergência de dois influxos temporários: a partir de *flushing* de produtos da decomposição da OM presentes nos horizontes superiores dos solos, e de *flushing* da serrapilheira.

Os outonos de 2005 e 2006, e inverno de 2005, mostraram fortes covariâncias de $N_K - Q - SS - PP$. Estas covariâncias interdependentes estão relacionadas com fortes eventos pluviométricos (*storms*) provocando vigoroso *flushing* de solos possuindo significativos estoques de OM, originando fluxos de escoamento superficial com fortes concentrações de N_K . Neste sentido, o relativamente seco outono de 2004 (Figura 10 – subitem 4), que foi seguido por inverno (2005) chuvoso, exhibe fortes correlações $N_K - Q - SS - PP$ neste período, em razão de *fontes* pedogênicas antecedentes. De fato, Burns (2005), a respeito do termo *flushing*, afirmou que solutos passam por um período de acumulação durante o verão ou período seco, seguido por lavagem (perda/ transporte/pico do soluto nas águas fluviais) provocada por degelo intensivo, ou por eventos pluviométricos. Esse *flushing* pode resultar em maiores concentrações do nutriente nos influxos ao rio, acumulando seus efeitos sobre solos florestais com aqueles produzidos sobre solos agrícolas. A ACP correspondente ao comportamento das variáveis químicas durante o período úmido colocou em evidência as covariâncias interdependentes $NK - SS - PP - DP$, indicando que este nutriente foi essencialmente transportado por fluxos superficiais.

A partir do início do inverno as concentrações de NO_3^- e N_K tornam-se mais altas, porque neste período os solos se encontram saturados, ativando escoamentos subsuperficiais rasos (interface dos horizontes A/B, e D/rocha) e profundos, durante e após eventos pluviométricos. O somatório destas recargas contribui para a exportação destes solutos ao sistema fluvial. No rio Corbeira, picos de NO_3^- , mesmo quando miméticos a fortes picos de SS, não tiveram a mesma magnitude do *flushing* da fração particulada (Figura 18), sobressaindo-se fracamente em relação ao *background* deste nutriente, o que indica processos de diluição e/ou difusão em sua trajetória de fluxo. Ruiz *et al.* (2002) estudaram durante vários anos concentrações de nitrato motivadas por atividades agrícolas em seis pequenas bacias hidrográficas da França. Seus resultados demonstraram que as variações de nitrato são mais estáveis nas águas fluviais do que nas águas de escoamento superficial. As médias de concentrações nestas duas condições apresentaram fracas correlações, indicando que os níveis de nitrato nestas águas fluviais não estão diretamente relacionados com os *inputs* deste nutriente em consequência de *flushing* de solos agrícolas, transportados via águas de escoamento superficial. Desta forma, concluíram que as águas de subsuperfície exercem um importante papel no

controle de concentrações de nitrato no rio. No caso do rio Corbeira é provável que concentrações de NO_3^- sejam um reflexo de longo prazo das práticas agropecuárias na bacia hidrográfica, uma vez que o background deste nutriente, nos cinco anos estudados, permaneceu relativamente estável, porém com pequena – porém sintomática – ascensão em seu *background* durante as estações chuvosas. O ano de 2007, que foi considerado atípico pelas escassas chuvas durante o outono, manteve quase o mesmo nível de *background* de nitrato em relação aos outros anos, em razão da permanência dos estoques deste nutriente nos solos agrícolas, com uma distribuição senoidal das concentrações sendo pouco caracterizada.

Apesar das poucas oscilações nos valores de NO_3^- , este soluto apresentou uma amplitude de concentrações de 3,36 a 9,64 mg L^{-1} ($\text{N} = 0,76$ a $2,18 \text{ mg L}^{-1}$) ao longo do período 2004-2008. Águas de cabeceiras de rios na região de Sanuki (Kagawa, Japão), exibiram altas concentrações de nitrogênio ($\text{N} > 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), porém não imputadas a impactos agrícolas, e sim a elevadas taxas deste nutriente em razão da baixa pluviometria desta região montanhosa (Nakashima & Yamada, 2005). Em outras bacias da Ásia, concentrações deste nutriente foram baixas na Jiulianshan na China ($\text{N} = 0,04 \text{ mg L}^{-1}$) e na Chiang Mai da Tailândia ($\text{N} < 0,01 \text{ mg L}^{-1}$) (Nakagawa & Iwatsubo 2000). A média ponderada para rios não poluídos é de $\text{N} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, porém, considerando-se um *background* afetado por atividades antrópicas, concentrações da ordem de $\text{N} = 0,37$ a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{NO}_3^- = 1,64$ a $2,2 \text{ mg L}^{-1}$) são consideradas aceitáveis para rios de climas temperados (Meybeck, 1982).

As fontes principais de nitrogênio na bacia hidrográfica do rio Corbeira são a serrapilheira das áreas florestais, e os fertilizantes orgânicos (*purines*) das áreas agrícolas. As evidências apontam para uma significativa participação antrópica, uma vez que nas áreas agrícolas (entorno das estações C e D) a maioria das concentrações de nitrato mostraram-se superiores a $2,2 \text{ mg L}^{-1}$, inclusive com valores próximos ao limite preconizado pela USEPA (US Environmental Protection Agency): 10 mg L^{-1} .

7 – Metodologia para Decomposição das Componentes de Fluxo (em predomínio de fluxo de base)

A metodologia idealizada para decomposição de componentes de fluxo de uma hidrógrafa foi direcionada em paralelo a um postulado de Meybek (1982): “Em transporte fluvial $\text{DOC/POC} > 1$ ”. Efetivamente, este postulado só é contrariado em caso de fortes escoamentos superficiais, quando as quantidades de material em suspensão são excepcionalmente altas. Com base nesta premissa, porém seguindo-se uma via alternativa, adotou-se a razão PP/DP para diferenciação de fontes (*sources*) de influxo ao rio Corbeira, sob condições “predominantes de fluxo de base”, incluindo-se dados analíticos de águas coletadas na estação D durante o período 2004-2008. Esta razão é composta por termos relacionados a distintas condições de influxo: *overland runoff* e águas de subsuperfície que contemplam, respectivamente, PP e DP. Os valores de concentração destas variáveis, e seus respectivos valores de PP/DP foram agrupados, cobrindo o intervalo de pesquisa 2004-2008 (Tabelas 22 a 26).

Tabela 22. Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2004, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Ano 2004	PP	DP	PP/DP	Ano 2004	PP	DP	PP/DP
18/12	7,53	4,50	1,67	24/06	7,61	4,09	1,86
30/12	68,51	19,11	3,59	05/07	19,80	9,36	2,12
02/01	70,42	6,83	10,31	15/07	15,31	1,90	8,06
12/01	37,37	6,83	5,47	26/07	11,36	12,68	0,90
22/01	3,93	10,36	0,38	05/08	4,01	1,53	2,62
02/02	14,31	11,75	1,22	16/08	11,17	7,76	1,44
11/02	16,83	4,83	3,48	26/08	17,97	14,25	1,26
20/02	9,46	7,76	1,22	06/09	8,61	17,14	0,50
02/03	9,35	7,87	1,19	16/09	13,73	8,61	1,59
12/03	8,67	3,53	2,46	27/09	19,11	6,64	2,88
22/03	3,54	11,98	0,30	07/10	35,98	3,40	10,58
01/04	45,44	13,45	3,38	18/10	10,77	1,47	7,33
12/04	5,98	1,73	3,46	28/10	18,40	7,49	2,46
22/04	15,53	13,63	1,14	08/11	21,00	1,13	18,58
03/05	15,97	4,66	3,43	18/11	11,44	10,90	1,00
13/05	17,09	4,55	3,76	29/11	15,70	8,34	1,88
24/05	8,61	15,43	0,56	09/12	16,81	5,37	3,13
03/06	19,11	13,11	1,46	20/12	5,21	2,38	2,19
14/06	3,78	13,73	0,27				

Tabela 23. Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2005, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Ano 2005	PP	DP	PP/DP	Ano 2005	PP	DP	PP/DP
28/12	438,0	10,15	43,15	06/06	12,02	7,16	1,68
30/12	20,12	3,61	5,57	16/06	14,50	7,41	1,96
10/01	8,86	6,68	1,33	27/06	27,62	11,56	2,39
20/01	15,62	16,60	0,94	07/07	9,87	9,03	1,09
31/01	24,80	9,47	2,62	18/07	6,58	7,44	0,88
10/02	13,98	5,54	2,52	27/07	19,97	14,30	1,40
21/02	14,73	4,26	3,46	08/08	12,90	17,26	0,75
03/03	13,05	2,57	5,08	22/08	3,46	9,47	0,37
14/03	8,95	2,09	4,28	06/09	14,16	16,01	0,89
24/03	20,69	2,79	7,42	20/09	3,21	9,47	0,34
04/04	23,45	3,66	6,41	06/10	6,14	7,75	0,79
14/04	23,35	6,33	3,69	22/10	10,47	7,75	1,35
25/04	44,65	5,71	7,82	07/11	32,60	9,98	3,27
05/05	21,28	5,29	4,02	24/11*	4,90	18,11	0,27
16/05	27,21	7,01	3,88	02/12	48,45	32,60	1,49
26/05	18,25	6,75	2,70	16/12	15,94	19,51	0,82

Tabela 24. Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2006, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Ano 2006	PP	DP	PP/DP	Ano 2006	PP	DP	PP/DP
29/12	30,05	21,98	1,38	30/06	18,49	3,62	5,11
13/01	29,07	12,44	2,34	14/07	13,95	11,49	1,21
27/01	38,69	14,05	2,75	28/07	9,02	9,92	0,91
10/02	19,74	13,58	1,45	12/08	15,93	8,65	1,84
24/02	22,71	15,85	1,43	25/08	15,93	8,65	1,84
10/03	18,61	15,66	1,19	08/09	12,29	5,52	2,23
24/03	55,53	15,67	3,54	22/09	10,25	7,16	1,86
31/03	26,37	14,05	1,88	06/10	85,35	26,14	3,27
15/04	8,96	4,85	1,85	20/10	19,31	8,05	2,40
05/05	15,24	7,99	1,91	03/11	7,54	4,81	1,57
19/05	13,48	6,45	2,09	17/11	8,83	9,35	0,94
2/06	13,59	5,20	2,61	01/12	27,80	5,97	4,66
18/06	20,90	2,05	10,2	15/12	17,49	12,19	1,43

Tabela 25. Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$), e a relação PP/DP durante o ano de 2007, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Ano 2007	PP	DP	PP/DP	Ano 2007	PP	DP	PP/DP
29/12	2,62	4,56	0,57	16/06	10,55	3,93	2,68
01/01	138,18	8,98	15,39	29/06	6,51	6,69	0,97
12/01	5,67	11,25	0,50	13/07	3,98	5,69	0,70
26/01	2,87	11,58	0,25	03/08	2,48	9,45	0,26
09/02	2,89	1,95	1,48	17/08	3,24	6,22	0,52
23/02	24,25	7,05	3,44	31/08	2,79	5,88	0,47
09/03	5,67	6,48	0,88	14/09	4,78	9,68	0,49
23/03	18,40	7,94	2,46	28/09	2,60	6,90	0,38
06/04	1,27	4,25	0,30	11/10	1,32	8,65	0,15
20/04	6,90	8,11	0,85	26/10	3,45	7,68	0,45
03/05	12,78	5,61	2,28	15/11	0,05	10,40	0,005
18/05	12,01	4,30	2,79	29/11	0,41	9,15	0,04
02/06	12,49	4,81	2,60	12/12	0,11	5,63	0,02

Tabela 26. Valores de PP e DP ($\mu\text{g L}^{-1}$) e relação PP/DP durante o ano de 2008, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Ano 2008	PP	DP	PP/DP	Ano 2008	PP	DP	PP/DP
27/12	1,86	5,71	0,32	17/07	2,68	5,60	0,48
10/01	5,06	2,14	2,36	31/07	1,20	18,50	0,06
23/01	2,09	6,06	0,34	15/08	2,28	1,45	1,57
08/02	3,58	2,87	1,25	28/08	1,33	1,39	0,96
21/02	0,38	5,52	0,07	11/09	4,74	1,30	3,65
06/03	0,18	2,89	0,06	25/09	10,01	5,51	1,82
17/03	0,85	5,52	0,15	09/10	0,14	4,98	0,03
03/04	21,19	4,80	4,41	22/10	13,64	1,48	9,21
17/04	11,96	3,56	3,36	05/11	18,29	0,85	21,50
30/04	4,00	3,89	1,03	20/11	0,96	6,30	0,15
15/05	9,25	1,71	5,40	04/12	14,71	5,07	2,90
19/06	2,74	3,15	0,87	18/12	14,38	5,35	2,70
03/07	0,30	4,40	0,07				

Os valores de PP/DP foram, por sua vez, agrupados em intervalos de frequência [0,25] arbitrariamente pré-estabelecida, para permitir ampliar as observações sobre as oscilações dos valores PP/DP em histograma (Figura 23). No contexto deste histograma global foram consideradas distribuições mini-gaussianas, a partir das quais, individualmente, considerando-se o universo desta amostragem destacada, se calculou os valores médios de PP/DP assim como o de todos os outros parâmetros analíticos selecionados para estudo hidrogeoquímico (Tabela 27). Considerando-se valores de PP/DP < 0,75, o detalhamento das observações hidrogeoquímicas tornou necessário o

estabelecimento de novos intervalos progressivos de médias PP/DP (Tabela 27), desde $[\neq 0 - 0,125]$ a $[\neq 0 - 0,75]$.

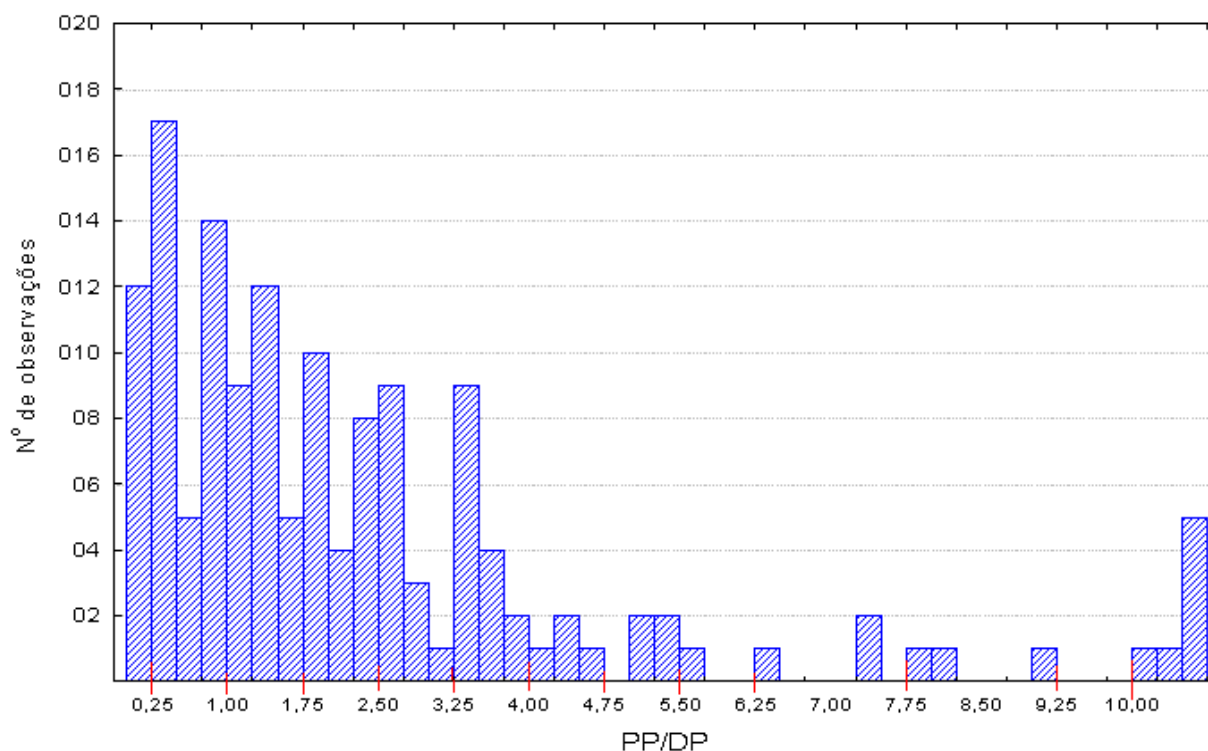


Figura 23. Histograma dos valores PP/DP relacionados aos anos de 2004 a 2008, estação D, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Tabela 27. Média dos valores das variáveis correspondentes aos intervalos PP/DP relacionados ao período 2004-2008 de amostragem, rio Corbeira, Galícia – Espanha.

Intervalo PP/DP	PP/DP	PP µg/L	DP µg/L	pH	Sal mg/L	SS mg/L	DOC mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	N _K mg/L	DFe µg/L	DAI µg/L
$[\neq 0 - 0,125]$	0,04	0,35	7,68	7,0	48,3	1,50	1,90	4,7	0,08	64,6	10,5
$[\neq 0 - 0,30]$	0,12	1,24	8,60	7,1	48,0	1,96	1,90	4,7	0,28	58,7	9,8
$[\neq 0 - 0,50]$	0,16	2,40	9,00	7,0	47,7	2,18	1,92	4,7	0,30	57,0	9,0
$[\neq 0 - 0,75]$	0,30	2,72	8,90	7,0	47,5	2,53	1,90	4,7	0,27	53,9	8,6
$[0,5 - 1,25[$	0,90	8,47	9,71	7,0	47,1	5,30	1,97	4,8	0,24	47,0	8,8
$[1,0 - 1,75[$	1,35	12,1	9,15	7,0	47,6	6,52	1,88	4,9	0,19	42,0	8,76
$[1,5 - 2,5[$	2,00	14,1	6,88	6,9	47,9	6,60	2,00	4,6	0,28	51,8	11,2
$[2,5 - 5,0]$	3,30	22,8	7,00	7,0	47,2	12,90	2,00	5,1	0,24	44,9	13,6
$> 5,0$	11,60	52,8	4,19	6,9	48,1	45,60	2,60	5,2	0,50	53,2	14,5

Os valores assim calculados foram então plotados em diagrama cartesiano de dispersão X-Y, onde: X = valores médios de PP/DP e Y = valores médios dos parâmetros analíticos selecionados, para cada intervalo de PP/DP (Figura 24).

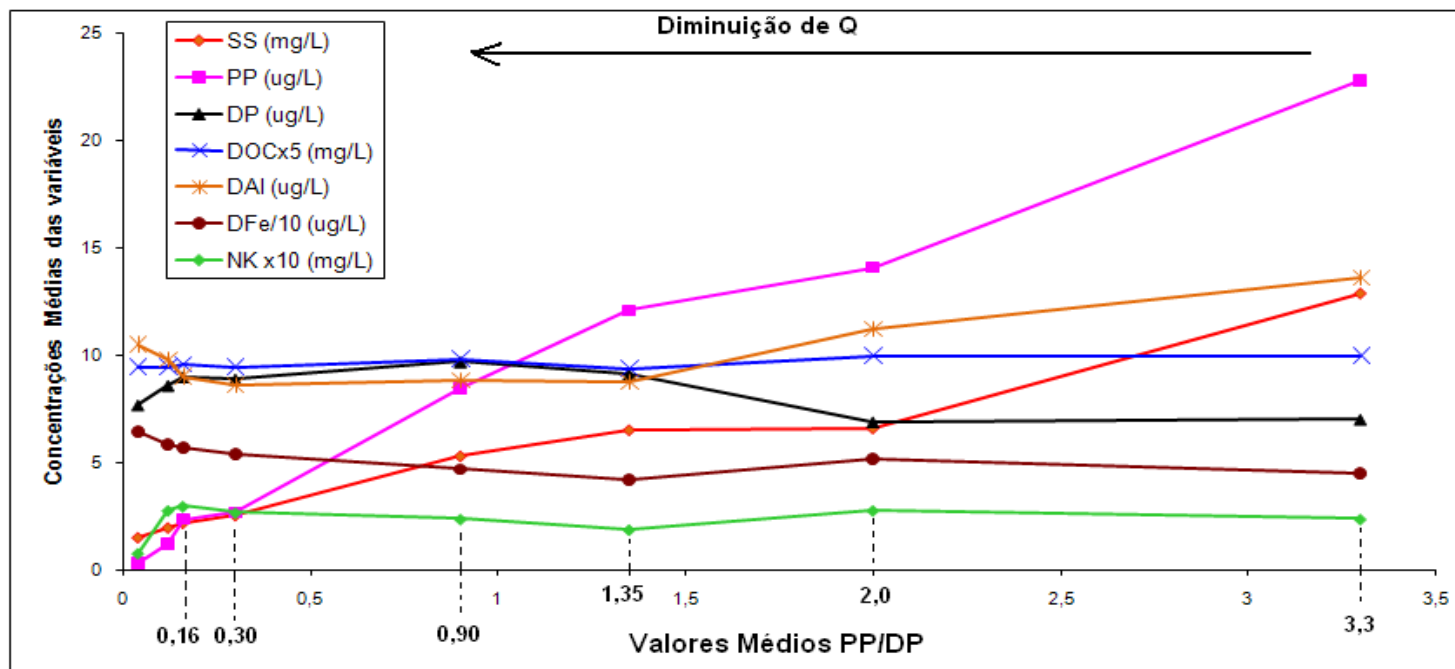


Figura 24. Comportamento geoquímico das variáveis SS, PP, DP, DOC (x5), DFe (/10), e DAI, N_K (x10), em função de PP/DP.

7.1 – Discussão

As linearidades-chave expressas pela metodologia aplicada são aquelas relacionadas com a dualidade básica das condições que alimentam o fluxo fluvial: escoamento superficial (*storm*) x fluxo de base (*baseflow*). A primeira delas, de forma indiscutível, possui forte vinculação hidrodinâmica e suas variáveis-chave são SS e PP, não importando se esta última pode eventualmente ser biomassa em suspensão. Sólidos em suspensão estão potencialmente associados com fluxos de escoamento superficial (*overland flow*) sobre declives florestais (Zhang *et al.*, 2007). Assim, pelo critério de intervalos de valores médios de PP/DP, temos uma variável presa à hidrodinâmica, e outra à presença de compostos solubilizados de fósforo (ortofosfatos, ácido fosfórico, etc.). Os resultados analíticos comprovaram que DP não está exclusivamente vinculado

ao escoamento superficial, nem também a águas subsuperficiais (*groundwater*). Portanto, a relação contrapõe uma variável com dependência quase exclusiva da hidrodinâmica, contra outra que admite vários fatores intervenientes, inclusive assimilação biogênica (*uptake*).

Concentrações médias de SS mostram linearidade de primeiro grau ($SS = 3,79 \text{ PP/DP} + 1,12$), em covariância muito forte ($R^2 = 1,00$) entre as médias dos intervalos de frequência de PP/DP e os valores médios de SS nestes intervalos. A reta de regressão linear assim construída praticamente encontra a origem das coordenadas (Figura 25). Quando PP/DP tende a 0 (zero) só não ocorre o mesmo com SS porque, nesta situação de muito baixa hidrodinâmica, e, sobretudo em condição climática acentuadamente seca e aquecida, ocorre maior produtividade primária, com proliferação biótica (PP biogênico) que se faz incluir na computação dos “sólidos em suspensão”.

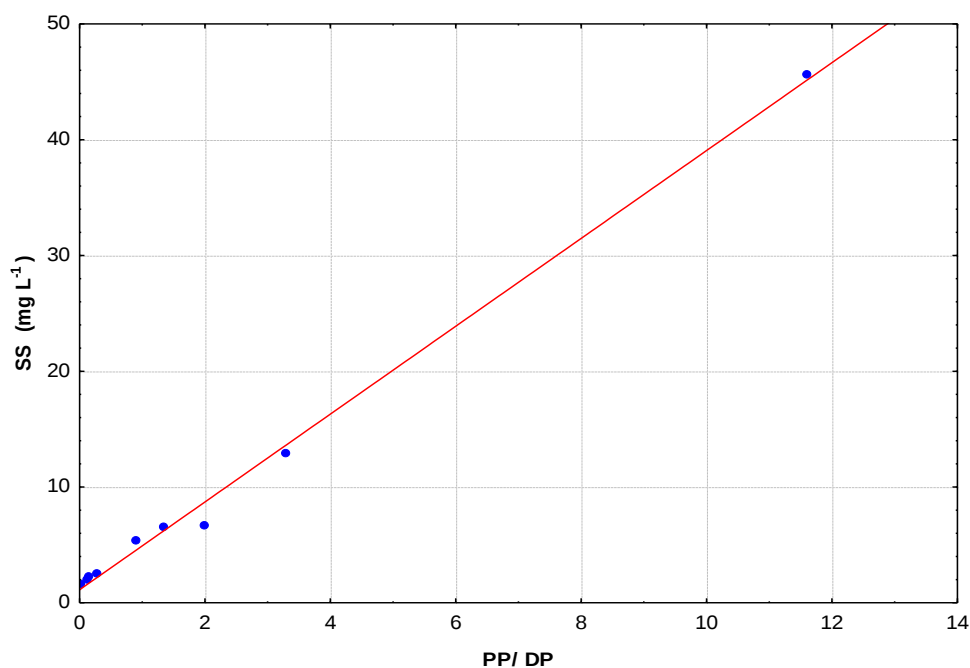


Figura 25. Diagrama com *plots* de médias da variável SS em relação aos valores médios PP/DP, por intervalos de frequência PP/DP.

O comportamento das concentrações médias de PP também é caracterizado por linearidade decrescente em toda a extensão do intervalo $[3,3 - \neq 0]$ de valores médios de PP/DP (Figura 24), dentro das expectativas comportamentais de transporte de particulados em regime decrescente de Q, em *overland runoff*. Sendo assim, esta linearidade corresponde a uma equação de primeiro grau (Figura 26), verificando-se que sua reta de regressão aproxima-se da origem do eixo das coordenadas. Entretanto, observa-se uma nuança no intervalo $[0,3 - \neq 0]$ (Figura 24), que corresponde às condições de fluxo de base verdadeiro: a constatação de uma transitória, porém bem definida, interrupção na tendência decrescente das concentrações médias de PP, em razão do incremento de produtividade primária, neste estágio da hidrógrafa, resultando no aparecimento de uma fração biogênica particulada.

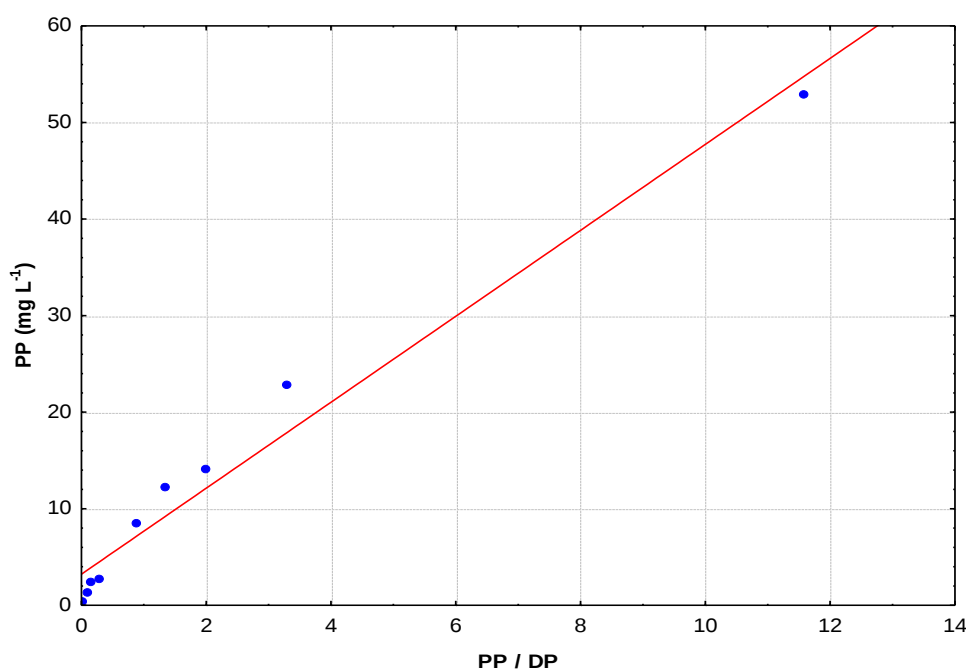


Figura 26. Diagrama com *plots* de médias da variável PP em relação aos valores médios PP/DP, por intervalos de frequência PP/DP.

O comportamento hidrogeoquímico do DP *grosso modo* obedece a uma exportação sob forma de composto solúvel ou em estado iônico, porém submetido às suas concentrações/influências relativas quando em águas de *overland runoff* ou quando em águas de subsuperfície. Suas concentrações médias são estáveis para valores PP/DP

> 2, ou seja, em fluxos de *overland runoff* em limbo descendente na hidrógrafa. Todavia, no intervalo [2,0 – 0,3] de valores médios de PP/DP observa-se uma inflexão ascendente nos valores médios de DP (Figura 24), que resulta de influxos convergentes de águas de subsuperfície ao curso fluvial. Neste caso, a influência de águas de *overland runoff* tornando-se decrescente, o indicativo é que as águas de subsuperfície contêm concentrações substantivas de DP. Considerando-se que rochas félsicas possuem teores médios de P entre 0,05 a 0,1% (Turekian & Wedepohl, 1961), sua dissolução nos solos, ainda que completa, disponibilizaria quantidades negligenciáveis de DP. Neste mesmo sentido, em áreas de xistos da Galícia, Calvo de Anta & Macías (1993) indicaram padrão de DP = 2 µg L⁻¹ em fluxos fluviais sem influências antrópicas, obviamente já se computando o DP natural de origem biogênica.

Considerado o padrão indicado por Calvo de Anta & Macías (1993), concentrações médias de DP que variaram de 4,19 a 9,71 µg.L⁻¹ de DP (Tabela 27), constituem prova incontestável do avanço da contaminação antrópica por aplicação de insumos agrícolas na área da bacia hidrográfica. A ordem de grandeza da intervenção antrópica em termos de incorporação de DP no fluxo fluvial, ao longo de um período de tempo presumido como de aproximadamente 15 anos, é denunciada por concentrações anormais de DP (2-4,5x o padrão natural regional). Sintomaticamente, esta “abnormalidade” atravessa toda a extensão de valores médios de PP/DP (Figura 24), e disto resulta que valores críticos não são exclusivos dos picos de *storm*. Sem o efeito de equalização, ou seja, em picos de *storm* individualizados, Rodríguez-Blanco (2009) registrou valores de DP da ordem de 50 µg L⁻¹. Estas observações permitem inferir que, sendo DOP essencialmente hidrofílico (Kaiser, 2001), somando-se aos ortofosfatos solúveis, estas espécies de DP infiltram-se facilmente em subsuperfície, e esta, sem dúvida, seria a via preferencial de exportação de DP de uma forma geral. Evoluindo por diferentes critérios de observação Pommel & Dorioz (1997) em outra bacia hidrográfica, especificamente agrícola, e Rodríguez-Blanco (2009) nesta mesma bacia do rio Corbeira, observaram os efeitos conseqüentes.

Consideradas as observações, pode-se concluir que a abnormalidade dos teores médios de DP é, essencialmente, resultado da infiltração de águas pluviais em terrenos

de ocupação agrícola, e sua principal fração é DP proveniente de insumos utilizados nesta atividade antrópica. Disso resulta, também, a razão porque águas de subsuperfície devem conter concentrações substantivas de DP, suficientes para provocar a inflexão ascendente de DP no intervalo $[2,0 - 0,3]$ de valores médios de PP/DP. Finalmente, em condições de fluxo de base verdadeiro e, sobretudo, sob condições climáticas aquecidas e prolongadamente secas, ocorre um nítido decaimento de DP, em razão de *uptake* biogênico.

A variável DAi pode corresponder a particulados coloidais de minerais micáceos, argilominerais, e até mesmo outros aluminosilicatos de origem pedogênica, carreados por *flushing* pluviométrico, além de hipotético Al livre (iônico). Minerais aluminosos são geologicamente abundantes em rochas da bacia do rio Corbeira, encravada em região dominada por xistos e granitos, e cuja hidrólise envolve a possibilidade de liberação de íons Al^{3+} por intensificação do processo de alteração. Os valores médios de DAi acompanham *grosso modo* as tendências decrescentes de SS e PP no intervalo de valores médios $[3,3 - 0,9]$ de PP/DP (Figura 24), precedendo as condições dominantes de fluxo de base verdadeiro. Este comportamento geral responde às condições também decrescentes de Q.

Em condições de predomínio dos fluxos de base as concentrações de DAi, ainda dependentes de fluxos residuais de *overland runoff* (onde o alumínio é representado principalmente por minerais coloidais), passam a ter *mixing* de fluxos de águas subsuperficiais, onde o alumínio é disponibilizado apenas sob forma iônica. Em primeira instância, se produz a estabilização da linearidade decrescente deste parâmetro. Finalmente, em condições de fluxo de base exclusivo ($\text{PP/DP} \leq 0,3$), ocorre conspícua reversão da linearidade de DAi, que deve ser imputada a influxos de águas de escoamento subsuperficial, com significativa participação de alumínio apenas iônico.

O ferro é o segundo metal mais abundante da crosta terrestre depois do alumínio (Greenwood & Earnshaw, 2005). Em solução ou integrando a composição de minerais, apresenta-se como Fe^{+2} e Fe^{+3} . No estado redutor (Fe^{+2}) é encontrado em algumas águas

subterrâneas e solos, enquanto Fe^{+3} predomina em condições oxidantes e na maioria das águas superficiais. Em geral, sua solubilidade aumenta à medida que diminui o pH e, quando as águas se tornam mais redutoras Fe^{+2} passa a ser a forma dominante (Neal *et al.*, 2008). Nas CNTP, o ferro pode se ligar à OM, integrando compostos organometálicos, formar oxihidróxidos cujas dimensões podem ser coloidais ($< 1\mu\text{m}$) e, portanto, podem constituir particulados passantes em filtros de $0,45\mu\text{m}$. Oxihidróxidos de Fe^{+3} podem se ligar à OM ou às suas superfícies (Tipping 1981; Filius *et al.* 2000), fenômeno este que contribui para sua estabilidade coloidal na água (Neal *et al.*, 2008).

O comportamento de DFe é dependente das várias formas em que o ferro pode se apresentar na Natureza, após sua liberação por hidrólise, a partir de um mineral primário ou secundário que o contenha. Para condições de $\text{PP/DP} > 2,0$, com definida predominância de *overland runoff*, DFe pode ser constituído essencialmente por ferro iônico e/ou compostos solubilizados de ferro, assim como por particulados coloidais (geralmente goethita). Em ambas as possibilidades, as verificadas covariâncias interdependentes $Q - SS - PP - \text{DFe} - \text{DAL}$, antagônicas ao pH, sustenta esta dualidade. Seja como for, vários autores (Wheeler & Proctor, 2000; Koshikawa *et al.*, 2005) já colocaram em evidência que concentrações de DFe aumentam com a diminuição de pH.

A definição da forma preferencial de transporte de ferro pode ser prevista por contraposição das concentrações médias de DFe em relação às médias de intervalos PP/DP o que, implicitamente, também está relacionado com as variações de Q . O aumento de hidrodinâmica possui covariante capacidade de remover particulados em suspensão, da mesma forma que de transportar solutos. A diferença é que, considerada uma diminuição de Q , a capacidade de transporte de particulados varia tanto granulometricamente quanto em termos de carga total transportada. Diferentemente, a diminuição de Q , que se reflete em perda de hidrodinâmica (considerando-se um gradiente fluvial constante) e diminuição de volume, não afeta a concentração do soluto no meio aquático, quando atingida sua constante de equilíbrio. Assim, compostos solúveis ou em estado iônico, perfeitamente homogeneizados no meio aquático transportante, mantêm basicamente seus valores de concentração e, desta forma, apresentam linearidade paralela ao eixo das abscissas (PP/DP).

O comportamento das concentrações médias de DFe, ao longo dos valores PP/DP (Figura 24) indica que, na bacia hidrográfica do rio Corbeira, a via preferencial de exportação do ferro, em condições de limbo francamente descendente, é sob a forma de compostos solúveis ou em estado iônico. Finalmente, a inflexão para concentrações médias mais altas, em condições de fluxo de base verdadeiro, sugere que suas concentrações médias em águas de subsuperfície são maiores que em águas residuais de escoamento superficial.

O comportamento das concentrações médias de DOC é caracterizado por uma linearidade muito pouco variável (amplitude de $0,11 \text{ mg L}^{-1}$; Tabela 27), ao longo dos intervalos PP/DP (Figura 24), com disposição paralela às abscissas. Sendo compostos solúveis, DOC sofre *flushing* a partir de suas concentrações pedogênicas durante fases de forte pluviosidade. Suas exportações em *overland runoff*, em princípio, são influenciadas pela intensidade pluviométrica, diluindo-se nos respectivos volumes de fluxo gerados por estes eventos, até atingir sua constante de equilíbrio. A concentração média de DOC ainda se mostrou estável, inclusive em condições de fluxo de base exclusivo. Aparentemente, neste estágio hidrográfico, mesmo sob condições prolongadamente secas e aquecidas, propícias ao aumento de produtividade primária, não se mostrou estatisticamente perceptível *uptake* de DOC. Presumivelmente, ocorre equilíbrio entre disponibilidade (concentração) deste nutriente e *uptake* biogênico, característica que tem sido notada em ambientes aquáticos naturais (Paerl, 1974; Farjalla *et al.*, 2006).

N_K compreende amônio (NH_4^+) + DON + PON, significando que este parâmetro apresenta um comportamento geoquímico dependente do grau de participação de seus constituintes nos fluxos aquáticos. O comportamento geral da linearidade de seus valores médios é pouco variável ao longo dos intervalos [3,3 – 0,3] de PP/DP (Figura 24). A amplitude de suas concentrações médias mal alcança $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 27).

Fortes correlações de N_K – SS – PP, verificadas durante invernos, reforçam a interpretação que, sob condições fortemente dominadas por *overland runoff*, N_K seja

mais efetivamente exportado como fração particulada (PON). Entretanto, em fluxo de base predominam DON e NH_4^+ , respectivamente resultantes da solubilização e “mineralização” da OM. Efetivamente, em solos florestais, o fluxo de nitrogênio total dentro dos solos tem sido reportado como dominado por DON (Lajtha *et al.*, 1995; Lepisto *et al.*, 1995 ; Currie *et al.*, 1996). De toda forma, aumentos na hidrodinâmica têm a particularidade de ampliar a capacidade de transporte de particulados de N_K e também de compostos solúveis de nitrogênio orgânico. Inversamente, a diminuição de Q , considerando estas formas distintas de exportação de nitrogênio, não afeta as concentrações médias de frações solubilizadas, porém diminui gradualmente aquelas das frações particuladas. Finalmente, em condições de fluxo de base exclusivo, sob condições climáticas prolongadamente secas e aquecidas, constata-se uma nítida depleção de N_K (amônia), produzida por *uptake* biogênico autotrófico.

7.2. Assinaturas hidrogeoquímicas das componentes de hidrógrafas, em limbo descendente

O tratamento estatístico permitiu visualizar conjuntos de covariâncias interdependentes (Figura 27), geralmente marcadas por fortes correlações entre seus integrantes. Como demonstrado anteriormente, a sazonalidade climática é controladora destas tendências correlativas, tendo como principal reflexo alterações na descarga (Q) dos fluxos fluviais. Condições sazonais mais enérgicas de Q , que habitualmente significam posicionamentos mais elevados em limbos de hidrógrafas e, por extensão, períodos de maior incidência e frequências de eventos pluviométricos (outono/inverno), são caracterizados basicamente pelas covariâncias interdependentes: $Q - \text{SS} - \text{PP} - \text{DAI} - \text{DFe}$. Todos estes parâmetros fazem correlações negativas com pH . A este conjunto pode se agregar DOC e, se o *overland runoff* transitar sobre áreas de cultivo agrícola, também DP e N_K . (Figura 27). Quanto mais alto se situar a amostragem em relação ao limbo de uma hidrógrafa, tanto maior será a participação de DFe e DAI como particulados colóides e, em oposição, em limbo descendente, transicionando-se para condições de fluxos de base, tanto maior será a fração solúvel ou iônica destes parâmetros quanto menor o valor de Q , ou seja, da razão PP/DP .

Águas de subsuperfície, provenientes de aquíferos livres na bacia hidrográfica do rio Corbeira, estão submetidas a tempos de residência razoavelmente prolongados no meio litogênico, notadamente porque transitam nos sistemas fissurais deste embasamento cristalino regional. Assim sendo, suas variáveis analíticas expressam estados iônicos ou de compostos em solução. É certo que, havendo ressurgências topograficamente acima do leito fluvial, estas serão eventualmente capazes de transportar particulados colóides e constituir efêmeros (e provavelmente negligenciáveis) influxos de particulados ao rio, durante condições estabelecidas em franco fluxo de base. A presença diluída destes influxos seria dificilmente perceptível em tratamento estatístico, ou, alternativamente, já fazem parte do *status quo* daquilo que se define como características hidrogeoquímicas do fluxo de base verdadeiro. Enfim, condições de fluxo de base verdadeiro são reflexos da hidrogeoquímica destas águas de subsuperfície, e são caracterizadas basicamente pela forte covariância Sal – pH – DFe, podendo ainda lhe serem agregados DOC – DP – NO₃⁻ – DAl, naturalmente todos em estado iônico ou como compostos solúveis (Figura 27).

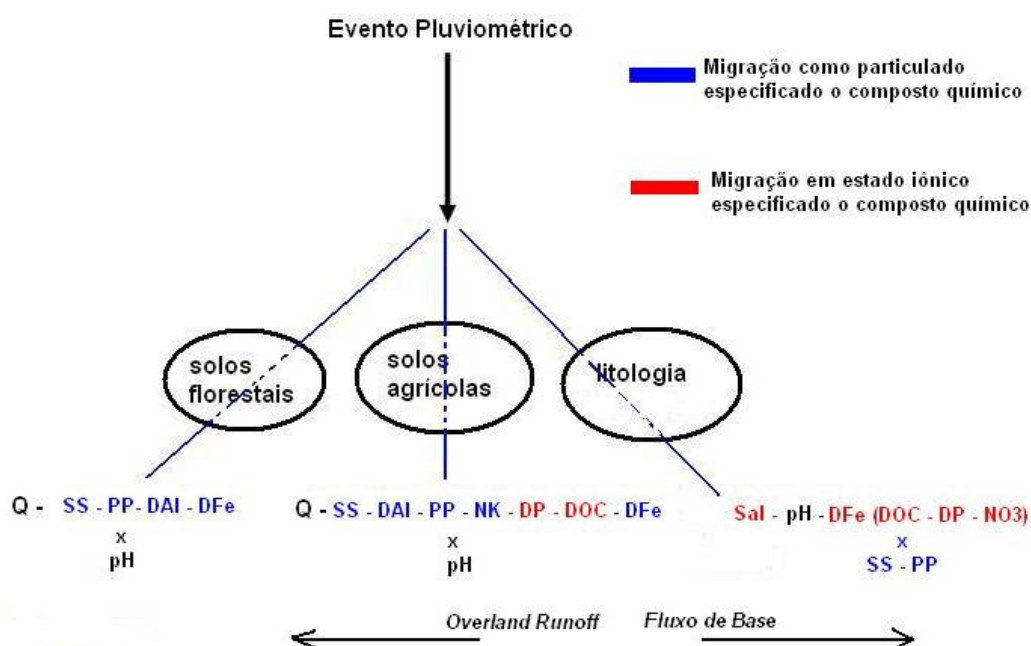


Figura 27. Representação esquemática dos principais influxos aos cursos fluviais, com suas características hidrogeoquímicas.

O condicionamento climatológico regional expressa sua assinatura geoquímica através da tendência divergente entre os *backgrounds* de SS e de DOC, a partir de meados da primavera a fins de verão, no contexto de um comportamento senoidal do *background* de DOC ao longo do ano (Figura 28). Os picos de SS e de DOC, inclusive o evidenciamento ou não de mimetismo entre suas concentrações nos fluxos fluviais, são conseqüências da intensidade/frequência dos eventos pluviométricos, com o contraponto na disponibilidade pedogênica destes parâmetros. Esta disponibilidade, por sua vez, dependente da natureza destes solos, gradientes de relevo, tipo e densidade da cobertura vegetal, metabolismos biogênicos, grau de desenvolvimento e espessura de serrapilheiras e, ainda, das intervenções antrópicas no espaço físico da bacia hidrográfica.

Picos miméticos entre concentrações de SS e DOC ocorrem quando há disponibilidade deste nutriente nos solos, e se a intensidade e/ou frequência pluviométrica for suficiente para também incluir frações particuladas a partir do *flushing* pedogênico. Isto ocorre principalmente no início do outono a meados do inverno, e por vezes na primavera (Figura 28). Se a intensidade pluviométrica não for suficiente, não consegue transportar quantidades significativas de particulados e, neste caso, são produzidos picos de DOC sem reciprocidade de SS (Figura 11, subitem 4). Seguindo o ciclo natural do ciclo biogeoquímico de DOC no solo, observa-se que já em meados de inverno, quando a disponibilidade de DOC torna-se sensivelmente deplecionada, *storms* poderão produzir picos de SS sem mimetismo de DOC nos *streams*. Todavia, todas estas possibilidades dependem do momento da amostragem em relação à hidrógrafa, ou seja: não ocorre mimetismo de picos de SS-DOC em condições de fluxo de base verdadeiro, porque nestas condições, sendo SS particulado inorgânico sua concentração tende a zero. Nestas mesmas condições, ainda que na composição de SS se incluam particulados orgânicos (PP) – circunstâncias observadas sob condições estivais secas e aquecidas – o DOC exerceria sempre sua particularidade de se compensar com a produtividade primária, tornando inviável que eventuais picos de DOC, neste estágio de uma hidrógrafa, possam ter mimetismo com as concentrações de SS.

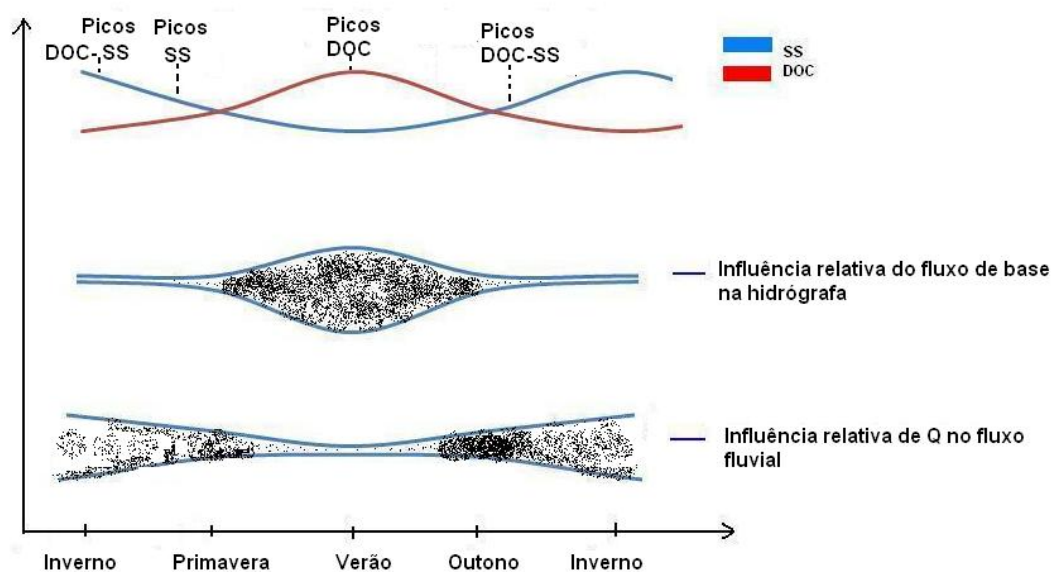


Figura 28. Representações esquemáticas das assinaturas geoquímicas temporais de DOC e SS na bacia hidrográfica

O transporte de parâmetros sob forma de particulados é definidamente dependente da hidrodinâmica, que se reflete nos valores de Q . O *plot* de valores médios destes parâmetros, contrapostos aos intervalos de valores médios PP/DP, ambos considerados por intervalos de frequência de PP/DP, exibem em diagrama cartesiano linearidades de primeiro grau e ângulos $\alpha \neq 0$ (zero) em relação às abscissas (Figura 29). Suas retas de regressão praticamente têm origem no cruzamento dos eixos das coordenadas. A diminuição de Q e o aumento gradual de *mixing* de águas de escoamento subsuperficial, resultam em deflexões desta linearidade, em razão das diferenças composicionais que caracterizam influxos de águas de escoamento superficial *versus* águas de escoamento subsuperficial. Esta circunstância ocorre, tipicamente, desde o limbo descendente para o domínio de fluxo de base recessivo de uma hidrógrafa.

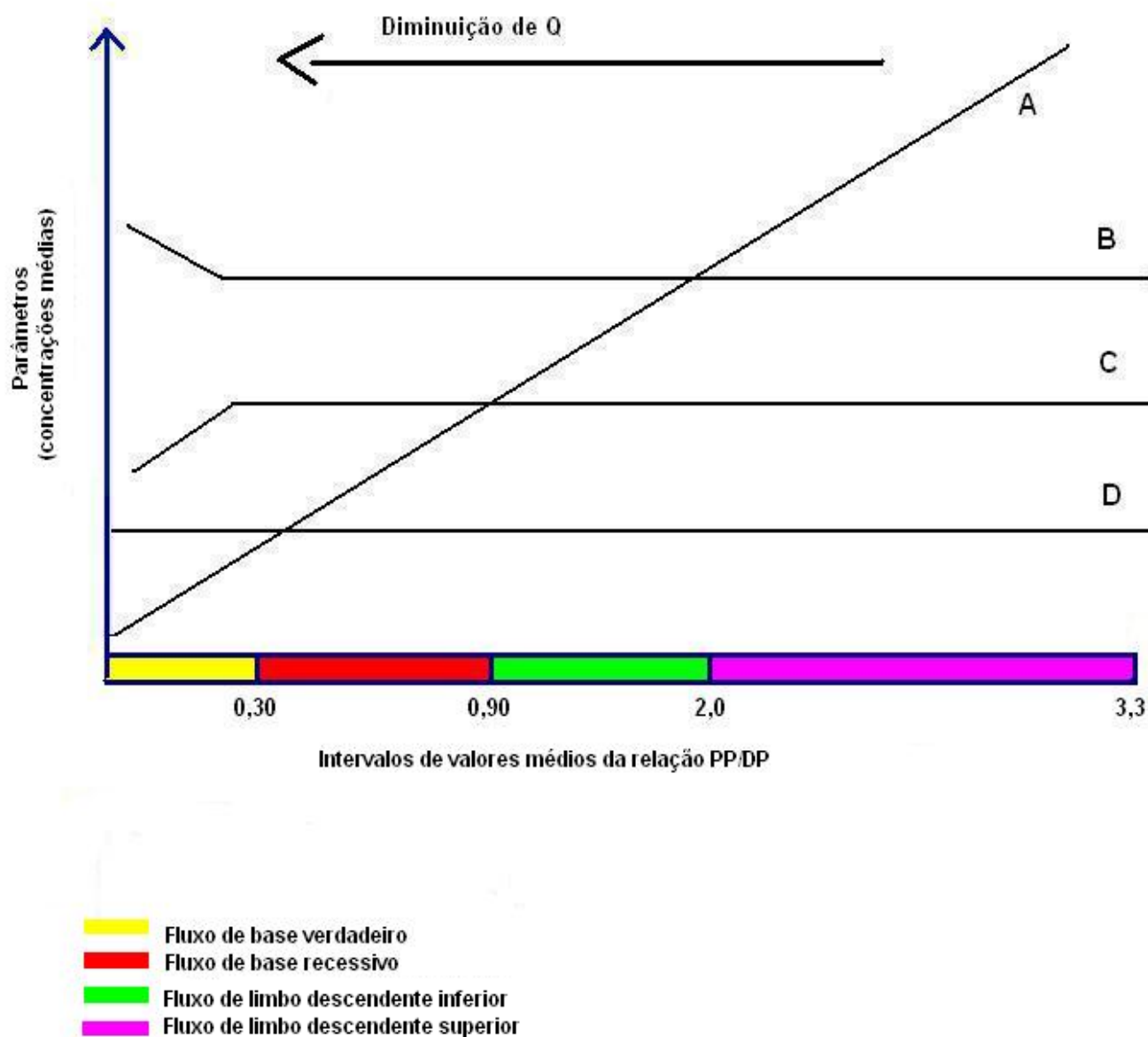


Figura 29 – Diagrama esquemático da morfologia cartesiana de espécies químicas em migração nos influxos aos sistemas fluviais, em condições como particulados (A) ou em estado iônico (B, C, D).

Em condições de fluxo de base verdadeiro, a migração de parâmetros químicos se faz sob forma iônica ou de compostos solubilizados. Sua composição química é essencialmente dependente das infiltrações de águas de subsuperfície desde os solos, e

através do meio litogênico, ocupando um tempo substancialmente mais prolongado que aqueles observados em águas de escoamento superficial. Agregam-se aí produtos de hidrólise mineral e da degradação pedogênica de OM. O *plot* de valores médios de parâmetros analíticos exportados desta forma, contrapostos aos intervalos de valores médios PP/DP, também exhibe linearidades de primeiro grau, porém com disposições paralelas em relação às abscissas, ou seja, $\alpha = 0$ (figura 29). Esta característica pode sofrer deflexões estatisticamente discerníveis em condições de fluxo de base verdadeiro, sob estiagem prolongada e aquecimento climático: descendentes por *uptake* biogênico, e ascendentes por *input* exclusivo de águas subsuperficiais.

8 – Conclusões

Águas de escoamento superficial (*overland runoff*) são basicamente caracterizadas por fortes covariâncias interdependentes Q – SS – PP – DFe – DAi com definida oposição ao pH. Nestas circunstâncias, DFe e DAi são principalmente representados por particulados inorgânicos coloidais (filtrados $< 0,45 \mu\text{m}$), notadamente em valores elevados de Q. Se estes influxos são procedentes ou transitaram em áreas agrícolas fertilizadas, DP – N_K – NO_3^- podem se incorporar ao conjunto covariante. Além destes, DOC também pode ser agregado se o período chuvoso incide quando os solos apresentam significativas disponibilidades deste nutriente (habitualmente fins de verão a outono). Tipologicamente, estas características estatísticas refletem condições iniciais de limbo descendente, no modelo hidrográfico do rio Corbeira. Estes mesmos conjuntos correlativos, quando expressos por valores moderados de R^2 expressam *mixing* com águas de escoamento subsuperficial, em decorrência de diminuição dos valores de Q, e ascendência na participação das características hidrogeoquímicas destas águas. Em relação ao posicionamento em uma hidrógrafa, caracterizam-se assim amostragem coletadas durante condições de limbo descendente inferior a fluxo de base recessivo.

Águas de escoamento subsuperficial são basicamente caracterizadas por fortes covariâncias Sal – pH – DFe, podendo ainda incorporar DOC – DP – NO_3^- – DAi, geralmente associando-se a marcada oposição ao conjunto covariante elementar de migrações sob forma de particulados (SS – PP). Nestas circunstâncias, DFe e DAi são representados por suas migrações sob estado iônico ou em solubilização, e assim são caracterizadas amostras colhidas em estágio de fluxo de base verdadeiro de uma hidrógrafa.

A contraposição de médias das variáveis hidrogeoquímicas estudadas em relação a PP/DP, por intervalos de frequência PP/DP, permitiu estabelecer as condições evolutivas de uma hidrógrafa em seu limbo descendente. No caso do rio Corbeira, o intervalo [3,3-2,0] de PP/DP representa estágios do limbo descendente. No intervalo [2,0-0,9] ocorrem *mixings* entre águas de escoamento superficial e subsuperficial,

típicos dos estágios finais do limbo descendente. No intervalo]0,9-0,3] já se observa o predomínio de influências de águas subsuperficiais (fluxo de base recessivo). Finalmente, o fluxo de base verdadeiro, é caracterizado por valores $PP/DP < 0,3$.

Além disso, a metodologia de contraposição dos valores médios das variáveis em relação às médias de intervalos PP/DP permitiu definir as condições de migração das espécies químicas envolvidas na composição dos principais influxos ao curso fluvial: escoamentos superficiais *versus* escoamentos de subsuperfície. Esta definição é expressa em diagrama cartesiano pela linearidade dos *plots* para cada variável testada. Migrações de espécies químicas compondo particulados em suspensão (minerais ou orgânicos) são representadas por regressões lineares (primeiro grau) formando ângulos $\alpha \neq 0$ em relação às abscissas (PP/DP), com origens praticamente coincidentes com cruzamento das coordenadas. Migrações sob forma iônica ou em solubilização são representadas por regressões lineares formando ângulos $\alpha = 0$ em relação às abscissas. Em condições de fluxo de base, deflexões ascendentes são indicativas de exclusivos inputs de águas subsuperficiais com compostos sob forma iônica. Em oposição, deflexões descendentes são resultados de *uptakes* biogênicos de substâncias de origem orgânica, no caso, os nutrientes.

Em última análise, as características hidrogeoquímicas dos influxos de superfície e de subsuperfície, em estágio de limbo descendente de uma hidrógrafa, são fortemente dependentes da sazonalidade climática, que se reflete na possibilidade de armazenamento e disponibilidade de muitas espécies químicas nos solos (ex. DOC), assim como nas alternativas de intensidade de *flushing* ou infiltração destas. Considerando-se SS e DOC como variáveis que definem a dualidade hidrogeoquímica de águas superficiais *versus* águas subsuperficiais, verifica-se que suas influências mostram um comportamento senoidal geralmente de baixa amplitude e de valor λ sazonal. Os *backgrounds* destas duas variáveis tornam-se divergentes ou convergentes nos períodos críticos de mudanças de influência sazonal, ou seja, divergentes no final de primavera até fins de verão (fins de predomínio sazonal de forte pluviosidade e início do período de estiagem), e convergentes no início de outono/inverno (início do período sazonal de alta pluviosidade).

9 - Referências Bibliográficas

- Aber J.D., Nadelhoffer K.J., Steudler P., Melillo J.M., 1989. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioSci.*, **39**: 378–386.
- Aber J.D., McDowell W., Nadelhoffer K., Magill A., Berntson G., Kamakea M., McNulty S., Currie W., Rustad L., Fernandez I., 1998. Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *BioSci.*, **48**: 921–934.
- Agren G.I. and Bosatta E., 1988. Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems. *Environ.Pollut.*, **54**: 185–198.
- Ahuja L.R., Sharpley A.N., Lehman O.R., 1982. Effect of soil slope and rainfall characteristics on phosphorus in runoff. *J. Environ. Qual.*, **11**: 9-13.
- Anderson S.P., Dietrich W.E., Montgomery D.R., Torres R., Conrad M.E., Loague K., 1997. Subsurface flow paths in a steep unchanneled catchment. *Water Resources Research*, **12**: 2637–2653.
- A.P.H.A. 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Washington, A.P.H.A., (20th ed.).
- Asano Y., Compton J.E., Church M. R., 2006. Hydrologic flowpaths influence inorganic and organic nutrient leaching in a forest soil. *Biogeochemistry*, **81**:1 91–204.
- Australia and New Zealand Environment and Conservation Council, 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Canberra, *National Water Quality Management Strategy Paper 4*. ANZECC, 7 chap.
- Berchtold J.S., Edwards R.T., Naiman R.J., 2003. Biotic versus hydrologic control over seasonal nitrate leaching in a floodplain forest. *Biogeochemistry*, **63**: 53-71.
- Bernal S., Butturini A., Sabater F., 2002. Variability of DOC and nitrate responses to storms in a small Mediterranean forested catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, **6(6)**: 1031-1041.
- Biggs B.J.F., 2000. Eutrophication of streams and rivers: dissolved nutrient-chlorophyll relationships for benthic algae. *J. N. Am. Benthol. Soc.*, **19(1)**: 17-31.
- Bosch A.P., 2007. Nociones de hidrogeología para ambientólogos. Almería, *Universidad de Almería*, 492 p.
- Boutron C.F., Gorlach U., Candelone J.P., Bolshov M.A., Delmas R.J., 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **353**: 153–156.

- Boyer E.W., Hornberger G.M., Bencala K.E., Mcknight D.M., 1997. Response characteristics of DOC flushing in an Alpine Catchment. *Hydrological Processes*, **18**: 1635-1647.
- Brammer D.D. and McDonnell J.J., 1996. An evolving perceptual model of hillslopes flow at the Maimai catchment. *In: Advances in Hillslope Hydrology*; M.G. Anderson and S.M. Brooks (eds.). New York, *John Wiley and Sons*, p. 35-60.
- Brown V.A., McDonnell J.J., Burns D.A., Kendall C., 1999. The role of event water, a rapid shallow flow component, and catchment size in summer stormflow. *Hydrological Processes*, **217**: 171-190.
- Buffam I., Galloway J.N., Blum L.K., McGlatery K.J., 2001. A storm-flow/baseflow comparison of dissolved organic matter concentrations and bioavailability in an Appalachian stream. *Biogeochemistry*, **53**: 269-306.
- Burns D., 2005. What do hydrologists mean when they use the term flushing? *Hydrological Process*, **19**: 1325-1327.
- Caissie D., Pollock T.L., Cunjak R.A., 1996. Variation in stream water chemistry and hydrograph separation in a small drainage basin. *Journal of Hydrology*, **178**: 137-157.
- Calvo R.A. and Macías F., 1993. Influence of geological material in the composition of surface waters of Galicia (NW Spain). Genesis of clay minerals. *Clay Minerals*, **28**: 285 -296.
- Chester R., 1990. *Marine Geochemistry*. London, Blackwell Sci Ltd., 491 p.
- Christopher S.F., Mitchell M.J., McHale M.R., Boyer E.W., Burns D.A., Kendall C., 2008. Factors controlling nitrogen release from two forested catchments with contrasting hydrochemical responses. *Hydrological Processes*, **22**: 46-62.
- Christopher S.F., Page B.D., Campbell J.L., 2006. Contrasting stream water NO_3^- and Ca^{2+} in two nearly adjacent catchments: the role of soil Ca and forest vegetation. *Global Change Biology*, **12**: 364-381.
- Compton J.E., Boone R.D., 2000. Long-term impacts of agriculture on soil carbon and nitrogen in New England forests. *Ecology*, **81**: 2314-2330.
- Cooke J.G., 1988. Sources and sinks of nutrients in a New Zealand hill pasture catchment: II. Phosphorus. *Hydrol. Processes*, **2**: 123-133.
- Correll D.L., 1998. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *J. Environ. Qual.*, **27**: 261-266.

- Creed I.F., Band L.E., 1998. Export of nitrogen from catchments within a temperate forest: evidence for a unifying mechanism regulated by variable source area dynamics. *Water Resources Research*, **34**: 3105-3120.
- Cronan C.S. and Aiken G.R., 1985. Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochim.Cosmochim.Acta*, **49**: 457-463.
- Cronan C.S., Lakshman S., Patterson H.H., 1992. Effects of disturbance and soil amendments on dissolved organic carbon and organic acidity in red pine forest floors. *J. Environ. Qual.*, **21**: 457-463.
- Currie W.S., Aber J.D., McDowell W.H., Boone R.D., Magill A.H., 1996. Vertical transport of dissolved organic C and N under long-term N amendments in pine and hardwood forests. *Biogeochemistry*, **35**: 471 – 505.
- Department of Environmental Quality (DEQ), 2006. Low-Flow and Base-Flow Characteristics of Streams in Virginia: Emphasis on Regulatory Flow and Water Supply Planning Requirements. Richmond, U.S. *Geological Survey/Water-Resources Division*. Disponível em: http://va.water.usgs.gov/vadeq_data/index.htm. Acessado em 01/08/06.
- Dewandel, B., Lachassagne P., Qatan A., 2004. Spatial Measurements of Stream Baseflow, a Relevant Method for Aquifer Characterization and Permeability Evaluation. Application to a Hard-Rock Aquifer, the Oman Ophiolite. *Hydrological Processes*, **18**: 3391-3400.
- Dickson, W., 1980. Properties of acidified waters. In: Ecological impacts of acid precipitation; D. Dablos and A. Tollan (eds.), *SNSF Project*, p. 75-83.
- Dictionary of Earth Science, 2003. New York, *McGraw-Hill*, 466 p. (2nd ed.)
- Diéguez, A.M., 2005. Calidad de las águas superficiales en dos microcuencas de aprovechamiento agrícola. A Coruña, *UDC – Univ. A Coruña*, Thesis Doct., 271 p.
- Dunne T. and Leopold L., 1978. Water in Environmental Planning. New York, *Freeman Co.*, 818 p.
- El-Kadi, A.I. and Brutsaert W., 1985. Applicability of Effective Parameters for Unsteady Flow in Nonuniform Aquifers. *Water Resources Research*, **21**: 183-198.
- Eckhardt, K., 2005. How to construct recursive digital filters for base flow separation, *Hydrol. Process.*, **19**: 507-515.
- F.A.O. 1998. World reference base for soil resources. In: World soil resources reports Nr. 84. Rome, *F.A.O.*, 88 p.

- Farjalla V.F., Azevedo D.A., Esteves F.A., Bozelli R.L., Roland F., Enrich-Prast A., 2006. Influence of hydrological pulse on bacterial growth and DOC uptake in a clear-water Amazonian lake. *Microb. Ecol.*, **52**(2): 334-344.
- Fernández M.J. and Macías, F. 1985. Contribución a la caracterización químico – mineralógica de los esquistos del Complejo de Ordes. *Cadernos do Laboratório Xeológico de Laxe*, 9: 469 – 494.
- Filius J. D., Lumsdon D.G., Meeussen J.C.L., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim Cosmochim Acta*, **64**: 51-60.
- Fiori A., Romanelli M., Cavalli D.J., Russo D., 2007. Numerical experiments of streamflow generation in steep catchments. *Journal of Hydrology*, **339**: 183-192.
- Fleming G., 1975. Computer Simulation Techniques in Hydrology. New York, Elsevier Amer. Publ. Co., 352p.
- Foster N. W., Nicolson J.A., Hazlett P. W., 1989. Temporal Variation in Nitrate and Nutrient Cations in Drainage Waters from a Deciduous Forest. *Journal of Environmental Quality*, **18**(2): 238-244.
- Franken W., Leopoldo P.R., Matsui E., Ribeiro M.N.G., 1982. Interceptação das precipitações em floresta amazônica de terra firme. *Acta Amazônica*, **12**(3): 15-22.
- Freeze R. A., 1972. Role of Subsurface Flow in Generating Surface Runoff 2. Upstreams Source Areas. *Water Resources Research*, **8**: 1272-1283.
- García C.P., Macías F.V., Díaz-Fierros, F., 1977. Relación entre la composición química de las águas superficiales y la mineralogía de los suelos de Galicia. *Acta Cient. Compostelana*, **14**: 337-363.
- Gonzales A. L., Nonner J., Heijkers J., Uhlenbrook S., 2009. Comparison of different base flow separation methods in a lowland catchment. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, **6**: 3483-3515.
- Goodale C.L., Aber J.D., 2001. The long-term effects of land-use history on nitrogen cycling in northern hardwood forests. *Ecological Applications*, **11**: 253-267.
- Goody D. and Hinsby K., 2007. Dissolved organic carbon in European groundwaters. In: Geophysical Research Abstracts. Vienna, EGU (ed.), vol. 9.
- Gore J.A., 2006. Discharge measurements and streamflow analysis. In: Methods In Stream Ecology; F.R. Hauer and G.A. Lamberti (eds.). Amsterdam, Elsevier, p. 51-77.
- Greenwood N.N. and Earnshaw A., 2005. Chemistry of the elements. Amsterdam, Elsevier, 1341 p.
- Grover J.P., 1989. Phosphorous – dependent growth kinetics of 11 species of freshwater algae. *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 341-348.

- Guggenberger G. and Zech W., 1994. Composition and dynamics of dissolved organic carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests, N.E. Bavaria. *Soil Biol. Biochem.*, **26**: 19-27.
- Harriman R., Gillespie E., King, D., Watt A.W., Christie A.E.G., Cowan A.A., Edwards T., 1990. Short-term ionic responses as indicators of hydrochemical processes in the Allt A'Mharcaidh catchment, western Cairngorms, Scotland. *Journal of Hydrology*, **116**: 267-285.
- Hart M.R., Quin B.F., Nguyen M.L., 2004. Phosphorus Runoff from Agricultural Land and Direct Fertilizer Effects: A Review. *J. Environ. Qual.*, **33**: 1954-1972.
- Haygarth P.M., 1997. Agriculture as a source of phosphorus transfer to water: Sources and pathways. In: SCOPE Newsletter n° 21. Brussels, *Centre Europeen d'Etudes des Polyphosphates*, p. 1-15.
- Hem J., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Washington, U.S.G.S. *Water Supply Paper*, Nr. 2254, 384 p. (3th ed.).
- Herpe Y.V., Troch P.A., 2000. Spatial and temporal variations in surface water nitrate concentrations in a mixed land use catchment under humid temperate climatic conditions. *Hydrological Processes*, **14**: 2439-2455.
- Hewlett J.D. and Hibbert A.R., 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In: *Forest Hydrology*. W.E. Sopper and H.M. Lull (Eds.); Oxford, *Pergamon Press*, p. 275-290.
- Hill A.R., 1993. Nitrogen dynamics of storm runoff in the riparian zone of a forested watershed. *Biogeochemistry*, **20**: 19-44.
- Hill A.R., Kemp W.A., Buttle J.M., Goodyear D., 1999. Nitrogen Chemistry of Subsurface Storm Runoff on Forested Canadian Shield Hillslopes. *Water Resour. Res.*, **35**(3): 811-821.
- Hinton M.J., Schiff S.L., English M.C., 1997. The significance of storms for the concentration and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry*, **36**: 67-88.
- Hinton M.J., Schiff S.L., English M.C., 1998. Sources and flowpaths of dissolved organic carbon during storms in two forested watersheds of the Precambrian Shield. *Biogeochemistry*, **41**: 175-197.
- Hoeg S., Uhlenbrook S., Leibundgut Ch., 2000. Hydrograph separation in a mountainous catchment—combining hydrochemical and isotopic tracers. *Hidrol. Process.*, **14**: 1199- 1216.

- Holloway J. and Dahlgren R.A., 2001. Seasonal and event-scale variations in solute chemistry for four Sierra Nevada catchments. *Journal of Hydrology*, **250**: 106-121.
- Holman I.P., Whelan M.J., Howden N.J.K., Bellamy P.H., Willby N.J., Rivas-Casado M., McConvey P., 2008. Phosphorus in groundwater – an overlooked contributor to eutrophication? *Hydrol. Process.*, **22**: 5121-5127.
- Hooper R.P. and Shoemaker C.A., 1986. A comparison of chemical and isotopic hydrograph separation. *Water Resour. Res.*, **22(10)**: 1444-1454.
- Hopkinson J.R.C.S. and 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(4)**: 598-621.
- House W.A., 2003. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry*, **18**: 739-748.
- Inamdar S.P., Mitchell M.J., McDonnell J.J., 2000. Topographic and riparian controls on hydrologic and biogeochemical response of forested catchments. In: *Riparian Ecology and Management in Multi-Land Use Watersheds*; P.J. Wigington and R.L. Beschta (eds.), Middleburg, *American WaterResources Association*, p. 137-142.
- Inamdar S.P., Christopher S.F., Mitchell M.J., 2004. Export mechanisms for dissolved organic carbon and nitrate during summer storm events in a glaciated forested catchment in New York, USA. *Hydrological Processes*, **18**: 2651-2661.
- Ito M., Mitchell M.J., Driscoll C.T., Roy K.M., 2005. Nitrogen input-output budgets for lake-containing watersheds in the Adirondack region of New York. *Biogeochemistry*, **72**: 283-314.
- Joos F., Raynaud D., Wigley T., 1996. Radiative forcing of climate change. In: *Climate Change 1995*. Cambridge, *Cambridge Univ. Press*, p. 76-86.
- Kaiser K., Guggenberger G., Zech W., 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, **74**: 281-303.
- Kaiser K., 2001. Dissolved organic phosphorus and sulphur as influenced by sorptive interactions with mineral subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, **52**: 489-493.
- Kalbitz K., Solinger S., Park J.H., Michalzik B., Matzner E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science*, **165**: 277-304.
- Kliner K. and Knezek, M., 1974. The underground runoff separation method making use of the observation of ground water table. *Hydrol. hydromech.*, p. 457-466.

- Krause S. and Bronstert A., 2007. The impact of groundwater–surface water interactions on the water balance of a mesoscale lowland river catchment in northeastern Germany. *Hydrol. Process.*, **21**: 169-184.
- Krauskopf K.B., 1994. *Introduction to Geochemistry*. New York, MacGraw-Hill, 640 p.
- Koshikawa M. K., Fujita N., Sugiyama M., Hori T., 2005. Distributions of pH and chemical components in Mizorogaike, a pond with a floating – mat bog. *Limnology*, **6**: 27 – 37.
- Ladouche B., Probst A., Viville D., Idir S., Baqué D., Loubet M., Probst J-L., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*, **242**: 255-274.
- Lajtha K., Seely B., Valiela I., 1995. Retention and leaching losses of atmospherically – derived nitrogen in the aggrading coastal watershed of Waquoit Bay, Ma. *Biogeochemistry*, **28**: 33-54
- Lebo M.E. 1991. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Mar.Chem.*, **34**: 225-246.
- Lehman O.R. and Ahuja L.R. 1985. Interflow of water and tracer chemical on sloping fields plots exposed seepage faces. *Jour. Hidrology.*, **76**: 307-317.
- Lepisto A., Andersson L., Arheimer B., Sundblad K., 1995. Influence of catchment characteristics, forestry activities and deposition on nitrogen export from small forested cathments. *Water Air Soil Pollution*, **84**: 81-102.
- Marc V., Didon-Lescot J-F., Michael C., 2001. Investigation of the hydrological processes using chemical and isotopic tracers in a small Mediterranean forested catchment during autumn recharge. *Journal of Hydrology*, **247**: 215-229.
- Mason B. and Moore C.B., 1982. *Principles of Geochemistry*. New York, John Wiley and Sons, 350 p.
- Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.J., Smeyers-Verbeke J., 1997. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*, Vol. 20A. Amsterdam, Elsevier Sci., 302 p.
- McDonnell J.J., 1990. A rationale for old water discharge through macropores in a steep, humid catchment. *Water Resources Research*, **26**: 2821-2832.
- McHale M.R., Mitchell M.J., Mcdonell J.J., Cirimo C.P., 2000. Nitrogen solutes in an Adirondack forested watershed: importance of dissolved organic nitrogen. *Biogeochemistry*, **48**: 165-184.

- McHale M.R., McDonnell J.J., Mitchell M.J., Cirimo C.P., 2002. A field based study of soil and groundwater nitrate release in an Adirondack forested watershed. *Water Resources Research*, **38**: 1031-1046.
- Meybeck M., 1982. Carbon, Nitrogen, and Phosphorus transport by world rivers. *Amer. Jour. Sci.*, **282**: 401-450.
- Meybeck M., 1985. Variabilité dans le temps de la composition chimique des rivières et de leurs transports en solution et en suspension. *Rev. Fr. Sci.*, **4**: 93-121.
- Michalzik B. and Matzner E., 1999. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a central European Norway spruce ecosystem. *Europ. Jour. Soil Science*, **50**: 579-590.
- Millot G., 1971. Clay minerals. Berlin, *Springer Verlag*, 425 p.
- Moldan B. & Cerny J., 1994. Small catchment research. In: Biogeochemistry of Small Catchments: a Tool for Environmental Research; B. Moldan & J. Cerny (Eds.). *SCOPE*, p. 1-29.
- Murphy, J. and Riley J.B., 1962. A modified single solution methods for determination of phosphates in natural waters. *Analytical Chimica Acta*, **27**: 31-36.
- Nakagawa Y. and Iwatsubo G., 2000. Water chemistry in a number of mountains streams of East Asia. *J Hydrol.*, **240**: 118-130.
- Nakashima S. and Yamada Y., 2005. Temporal-spatial distributions of high nitrogen concentrations in headwater areas of regions with low precipitation. *Limnology*, **6**: 53-60.
- Neal C., Loftis S., Evans C. D., Reynolds B., Tipping E., Neal M., 2008. Increasing Iron Concentrations in UK Upland Waters. *Aquat. Geochem.*, **14**: 263-288.
- Neff J.C., Hobbie S.E., Vitousek P.M., 2000. Nutrient and mineralogical controls on dissolved organic C, N, and P fluxes and stoichiometry in Hawaiian soils. *Biogeochemistry*, **51**: 283-302.
- Négrel P. and Deschamps P., 1996. Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central France: chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquatic Geochem.*, **2**: 1-27.
- Nihlgard B., 1985. The ammonium hypothesis- An additional explanation for the forest dieback in Europe. *Ambio*, **14**: 2-8.
- Noguchi S., Tsuboyama Y., Sidle R.C., Hosoda I., 1999. Morphological characteristics of macropores and the distribution of preferential flow pathways in a forested slope segment. *Soil Science Society of America Journal*, **63**: 1413-1423.

Nriagu J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**: 134-139.

Ogawa A., Shibata H., Suzuki K., Mitchell M.J., Ikegami Y., 2006. Relationship of topography to surface water chemistry with particular focus on nitrogen and organic carbon solutes within a forested watershed in Hokkaido, Japan. *Hydrol. Process.*, **20**: 251-265.

Ohrui K. and Mitchell M.J., 1998. Spatial patterns of soil nitrate in Japanese forested watersheds: importance of the near-stream zone as a source of nitrate in streamwater. *Hydrological Processes*, **12**: 1433-1445.

Onda Y., Komatsu Y., Tsujimura M., Fujihara J. I., 2001. The role of subsurface runoff through bedrock on storm flow generation. *Hydrol. Process.*, **15**: 1693-1706.

Onodera S., 1991. Subsurface water flow in the multi-layered hillslope. *Geographical Review of Japan*, **64A**: 549-568.

Osorio J.C., Rendón-López J.E., Hermelin M., 2003. Balance geoquímico para la cuenca alta del río Medellín, Cordillera Central (Antioquia, Colombia). *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, **27(102)**: 71-84.

Ovalle A.R.C., 1985. Estudo Geoquímico de Águas Fluviais da Bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca, RJ. Niterói, UFF/Inst. Quím., Diss. Mestrado, 85p.

Owens L.B., Starr G.C., Lightell D.L., 2002. Total organic carbon losses in subsurface flow under two management practices. *Jour. Soil and Water Conserv.*, **57(2)**: 74-78.

Paerl H.W., 1974. Bacterial uptake of dissolved organic matter in relation to detrital aggregation in marine and freshwater systems. *Limnol. Ocean.*, **19(6)**: 966-972.

Park J., Mitchell M.J., McHale P.J., Christopher S.F., Meyers T.P., 2003. Impacts of changing climate and atmospheric deposition on N and S drainage losses from a forested watershed of the Adirondack Mountains, New York State. *Global Change Biology* **9**: 1-18.

Pearce A.J., Stewart M.K., Sklash M.G., 1986. Storm runoff generation in humid headwater catchments, 1. Where does the water come from? *Water Resources Research*, **22**: 1263-1272.

Pereira J.C., Silva-Guimarães A.K., Júnior H.A.N., Lena J.C., (2007). Distribuição e fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Quím.Nova*, **30(5)**: 1249-1255.

Petelet-Giraud E. and Negrel P., 2007. Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology*, **337**: 224– 241.

- Pilgrim D.H., Huff D.D., Steele T.D., 1979. Use of specific conductance and contact time relations for separating flow components in storm runoff. *Water Resour. Res.***15**: 329-339.
- Pinder G. F. and Jones J.F., 1969. Determination of the Ground-Water Component of Peak Discharge from the Chemistry of Total Runoff. *Water Resour. Res.*, 5(2): 438-445.
- Pionke H.B., Gburek W.J., Schnabel R.R., Sharpley A.N., Elwinger G.F., 1999. Seasonal flow, nutrient concentrations and loading patterns in stream flow draining an agricultural hill-land watershed. *Journal of Hydrology*, **220**: 62-73.
- Pommel B. and Dorioz J. M. 1997. Movement of phosphorus from agricultural soil to water. En: Phosphorus loss from soil to water. Tunney H., Carton O.H., Brookes P.C., Johnston A.E. (Eds.). CAB International Publishing. Wallingford – UK, 243 – 251p.
- Qualls R.G., 2000. Comparison of the behavior of soluble organic and inorganic nutrients in forested soils. *Forest Ecology and Management*, **138**: 29-50.
- Qualls R.G. and Richardson C.J., 2003. Factors controlling concentrations, export, and decomposition of dissolved organic nutrients in the Everglades of Florida. *Biogeochemistry*, **62**: 197-229.
- Rodríguez-Blanco M.L., 2009. Estudio integrado de los procesos de escorrentía y exportación de sedimentos y fósforo en una cuenca rural. La Coruña, UDC, Dep. Cien. Naveg. y de la Tierra, Th. Doct., 317 p.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Patterson C.C., 1994. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophys. Res. Lett.*, **21 (24)**: 2669-2672.
- Ruiz L., Abiven S., Durand P., Martin C., Vertès F., Beaujouan V., 2002. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences*, **6(3)**: 497-505.
- Rutherford J.E. and Hynes H.B.N., 1987. Dissolved organic carbon in streams and groundwater. *Hydrobiologia*, **154**: 33-48.
- Schanz F. and Juon H., 1983. Two different methods of evaluating nutrient limitations of periphyton bioassays, using water from the River Rhine and eight of its tributaries. *Hydrobiologia*, **102**: 187-195.
- Schelske C.L., Rothman E.D., Stoermer E.F., Santiago M.A., 1974. Responses of phosphorus limited Lake Michigan phytoplankton to factorial enrichments with nitrogen and phosphorus. *Limnol. Oceanogr.*, **19**: 409-419.
- Schiff S.L., Devito K.J., Elgood R.J., McCrindle P.M., Spoelstra J., Dillon P., 2002. Two adjacent forested catchments: dramatically different NO₃⁻ export. *Water Resources Research*, **38**: 1292-1304.

Schwartz S.S., 2007. Automated Algorithms For Heuristic Base-Flow Separation. *Journal of The American Water Resources Association*, **43**: 6.

Scott M.J., Jones M.N., Woof C., Tipping E., 1998. Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in drainage water from an upland peat system. *Environ. Int.*, **24**: 537-546.

Sharpley A.N. and Syers J.K., 1976. Phosphorus transport in surface runoff as influenced by fertiliser and grazing cattle. *N. Z. J. Sci.*, **19**: 277-282.

Sharpley A.N. and Rekolainen S., 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications.. *In: Phosphorus loss from soil to water*; H. Tunney et al. (Eds.). *CAB.I. Publ.*, Wallingford, UK. 1-53p.

Sharpley A.N., Daniel T., Sims T., Lemunyon J., Stevens R., Parry R., 1999. Agricultural phosphorus and eutrophication. Springfield, *USDA*, 33 p. (2nd Ed.).

Sklash M.G., Farvorden R.N., 1979. The role of groundwater in storm runoff. *Journal of Hydrology*, **43**: 45-65.

Soulsby C., 1995. Contrasts in storm event hydrochemistry in an acidic afforested catchment in upland Wales. *Journal of Hydrology*, **170**: 159-179.

Soulsby C., Chen M., Ferrier R. C., Helliwell R. C., Jenkins A., Harriman R., 1998. Hydrogeochemistry of shallow groundwater in an upland Scottish catchment. *Hydrol. Process.*, **12**: 1111-1127.

Subagyono K. and Tanaka T., 2007. Subsurface Flow and Dissolve Organic Carbon (DOC) Pathways in a Forested Headwater Catchment. *Geophysical Research Abstracts*, **Vol. 9**, 00331.

Sugiyama Y., Anegawa A., Kumagai T., Harita Y., Hori T., Sugiyama M., 2004. Distribution of dissolved organic carbon in lakes of different trophic types. *Limnology*, **5**: 165-176.

Szilagyi J., Parlange M. B., Albertson J. D., 1998. Recession Flow Analysis for Aquifer Parameter Determination. *Water Resources Research*, **34**: 1851-1857.

Taboada M.M., Dieguez A., Taboada M.T., 2002. Effect of soil use and practices on heavy metals levels in surface waters. *Comm. Soil Sci. and Plant Anal.*, **33(15-18)**: 2833-2849.

Taboada M.M., Dieguez A., Taboada M.T., 2003. Temporal variation of nitrogen and phosphorus contents in surface waters from a small agricultural catchment in NW Spain. *In: Water Pollution VII: Modelling, Measuring and Prediction*; C.A. Brebbia, D. Almorza and D. Sales (Eds.). Southampton, UK. *Wit Press*, p. 499-508.

- Tanaka T., 1982. The role of subsurface water infiltration in soil erosion processes. *IAHS Publication*, **137**: 73-80.
- Tardy Y. 1971. *Petrology of Laterites and Tropical Soils*. Paris: Masson and Armand Colin, 408p.
- Tipping E., 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, **45**: 191–199.
- Tipping E., 1998. Modelling the properties and behavior of dissolved organic matter in soils. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenk. Gesellsch.*, **87**: 237-252.
- Tipping E., Woof C., Rigg E., Harrison A.F., Inneson P., Taylor K., Benham D., Poskitt J., Rowland A.P., Bol R., Harkness D.D., 1999. Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environ. Int.*, **25**: 83-95.
- Troch P.A., Troch F.P., Brutsaert W., 1993. Effective Water Table Depth to Describe Initial Conditions Prior to Storm Rainfall in Humid Regions. *Water Resources Research*, **29**: 427-434.
- Turekian K.K., Wedepohol, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **72**: 175-192.
- Turgeon J.M.L. and Courchesne F., 2008. Hydrochemical behavior of dissolved nitrogen and carbon in a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions. *Hydrological Process*, **22**: 327-339.
- Van Breemen N., Boyer E. W., Goodale C. L., Jaworski N. A., Paustian K., Seitzinger S. P., Lajtha K., Mayer B., Van Dam D., Howarth R W., Nadelhoffer K. J., Eve M., Billen G., 2002. Where did all the nitrogen go? Fate of nitrogen inputs to large watersheds in the northeastern USA. *Biogeochemistry*, **57**: 267-293.
- Vitousek P.M., Aber J.D., Howarth R.W., Likens G.E., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W.H., Tilman D.G., 1997. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: sources and Consequences. *Ecological Applications*, **7(3)**: 737-750.
- Wallis P.M., 1981. The uptake of dissolved organic matter in groundwater by stream sediments a case study. *In: Perspectives in Running Waters Ecology*; M.A. Lock and D.D. Williams (Eds.). New York, Plenum Edit., p. 97-111.
- Wels C., Cornett R.J., Lazerte B.D., 1991. Hydrograph Separation: A comparison of Geochemical and Isotopic Tracers. *Journal of Hydrology*, **122**: 253 – 274.
- Wheeler, B.D. and Proctor M. C. F., 2000. Ecological gradients, subdivisions, and terminology of north-west European mires. *J. of Ecology* **88**: 187-203.

Whitehead K., Ramsey M.H., Maskall J., Thornton I., Bacon J.R., 1997. Determination of the extent of anthropogenic Pb migration through fractured sandstone using Pb isotope tracing. *Appl. Geochem.*, **12**: 75-81.

Wigington P.J., Baker J.P., DeWalle D.R., Krester W.A., Murdoch P.S., Simonin H.A., Van Sickle J., McDowell M.K., Peck D.V., Barchet W.R., 1996. Episodic acidification of small streams in the northeastern United States: ionic control of episodes. *Ecological Applications*, **6**: 389–407.

William B.L. and Edwards A.C., 1993. Processes influencing dissolved organic nitrogen, phosphorus and sulphur in soils. *Chem. Ecol.*, **8**: 203-215.

Wilson C.J. and Dietrich W.E., 1987. The contribution of bedrock groundwater flow to storm runoff and high pore pressure development in hollows. *IAHS Publication*, **165**: 49-59.

Withers P.J.A. and Haygarth P.M., 2007. Agriculture, phosphorus and eutrophication: a European perspective. *Soil Use and Management*, **23(1)**: 1–4.

Zhang Z., Fukushima T., Onda Y., Gomi T., Fukuyama T., Sidle R., Kosugi K., Matsushige K., 2007. Nutrient runoff from forested watersheds in central Japan during typhoon storms: Implications for understanding runoff mechanisms during storm events. *Hydrol. Process.*, **21**: 1167-1178.

10 – Anexos

Anexo 1. Matriz de correlação correspondente aos dados de inverno de 2004 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese inverno de 2004) Marked correlations are significant at p < ,05000 N=10 (Casewise deletion of missing data)																				
	pH	Sal	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Mg	K	Ca	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																				
Sal	0,67	1,00																			
EC	0,62	0,98	1,00																		
SS	-0,53	-0,64	-0,53	1,00																	
HCO3	0,59	0,64	0,62	-0,26	1,00																
DIC	0,79	0,89	0,84	-0,69	0,79	1,00															
DOC	-0,51	-0,35	-0,35	0,01	-0,41	-0,32	1,00														
Mg	-0,68	-0,42	-0,40	0,27	-0,36	-0,52	0,39	1,00													
K	-0,59	-0,60	-0,54	0,40	-0,96	-0,81	0,37	0,28	1,00												
Ca	-0,35	-0,47	-0,46	0,25	-0,46	-0,46	0,47	0,72	0,34	1,00											
Cl	0,60	0,79	0,72	-0,67	0,57	0,67	-0,41	-0,34	-0,58	-0,43	1,00										
SO4	-0,62	-0,63	-0,54	0,61	-0,83	-0,84	0,37	0,41	0,92	0,42	-0,67	1,00									
NO3	-0,77	-0,80	-0,72	0,68	-0,81	-0,94	0,40	0,45	0,88	0,37	-0,76	0,95	1,00								
NK	-0,67	-0,83	-0,81	0,69	-0,59	-0,88	0,19	0,64	0,55	0,69	-0,58	0,61	0,70	1,00							
DAI	-0,32	-0,60	-0,60	0,29	-0,84	-0,62	0,23	0,29	0,80	0,46	-0,65	0,74	0,67	0,51	1,00						
DFe	0,24	0,16	0,13	-0,21	-0,42	0,02	0,14	-0,04	0,43	0,21	0,01	0,36	0,09	-0,09	0,63	1,00					
Mn	0,16	0,23	0,14	-0,47	0,39	0,43	0,33	0,23	-0,58	0,38	0,28	-0,61	-0,57	-0,10	-0,39	-0,17	1,00				
Cu	-0,24	-0,24	-0,26	0,04	-0,67	-0,40	0,24	0,47	0,63	0,52	-0,24	0,59	0,41	0,39	0,81	0,82	-0,14	1,00			
Zn	0,32	0,40	0,34	-0,31	0,43	0,60	0,11	-0,02	-0,50	0,02	0,03	-0,45	-0,53	-0,41	-0,07	0,26	0,54	0,10	1,00		
DP	-0,46	-0,24	-0,21	0,07	-0,68	-0,47	0,46	0,13	0,77	-0,06	-0,28	0,72	0,65	0,06	0,56	0,51	-0,55	0,55	-0,26	1,00	
PP	-0,63	-0,76	-0,70	0,80	-0,71	-0,89	0,12	0,37	0,78	0,34	-0,69	0,85	0,86	0,79	0,73	0,22	-0,58	0,54	-0,37	0,47	1,00

Anexo 2. Matriz de correlação correspondente aos dados de primavera de 2004 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese primavera 2004) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=9 (Casewise deletion of missing data)																				
	pH	Sal	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Mg	K	Ca	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																				
Sal	0,66	1,00																			
EC	0,52	0,93	1,00																		
SS	-0,65	-0,78	-0,56	1,00																	
HCO3	0,80	0,82	0,68	-0,62	1,00																
DIC	0,25	0,66	0,54	-0,47	0,69	1,00															
DOC	-0,52	-0,91	-0,83	0,86	-0,66	-0,64	1,00														
Mg	-0,81	-0,70	-0,55	0,70	-0,72	-0,43	0,55	1,00													
K	-0,63	-0,68	-0,58	0,82	-0,54	-0,14	0,79	0,45	1,00												
Ca	-0,54	0,14	0,15	-0,10	-0,03	0,42	-0,30	0,31	-0,05	1,00											
Cl	0,50	0,68	0,58	-0,78	0,34	0,32	-0,71	-0,51	-0,57	-0,11	1,00										
SO4	-0,16	0,13	0,27	-0,22	-0,41	-0,34	-0,27	-0,02	-0,30	0,08	0,45	1,00									
NO3	0,35	0,44	0,23	-0,34	0,57	0,53	-0,34	-0,19	-0,17	0,10	0,21	-0,53	1,00								
NK	0,21	-0,15	-0,05	0,46	0,16	-0,35	0,45	-0,01	0,20	-0,42	-0,53	-0,42	0,14	1,00							
DAI	-0,72	-0,92	-0,75	0,77	-0,92	-0,77	0,82	0,68	0,59	-0,09	-0,62	0,21	-0,66	0,11	1,00						
DFe	-0,45	-0,79	-0,87	0,59	-0,49	-0,31	0,85	0,42	0,77	-0,18	-0,48	-0,48	0,01	0,17	0,54	1,00					
Mn	-0,64	-0,85	-0,65	0,92	-0,75	-0,61	0,91	0,57	0,82	-0,19	-0,69	-0,03	-0,60	0,34	0,89	0,64	1,00				
Cu	-0,60	-0,82	-0,91	0,41	-0,70	-0,53	0,72	0,57	0,45	0,07	-0,41	-0,11	-0,21	-0,08	0,68	0,81	0,54	1,00			
Zn	0,05	0,07	0,03	-0,33	0,11	0,03	-0,37	0,11	-0,60	0,35	-0,04	0,09	-0,22	-0,38	-0,04	-0,42	-0,34	-0,02	1,00		
DP	-0,30	-0,28	-0,35	0,24	-0,28	-0,04	0,44	0,17	0,55	-0,05	0,12	-0,15	0,02	-0,10	0,13	0,67	0,33	0,51	-0,60	1,00	
PP	-0,69	-0,81	-0,61	0,95	-0,68	-0,50	0,86	0,62	0,83	-0,05	-0,82	-0,14	-0,34	0,44	0,83	0,60	0,92	0,46	-0,35	0,15	1,00

Anexo 3. Matriz de correlação correspondente aos dados de verão de 2004 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

	Correlations (tabela tese verao 2004) Marked correlations are significant at p < ,05000 N=9 (Casewise deletion of missing data)																				
Variable	pH	Sal	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Mg	K	Ca	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																				
Sal	0,59	1,00																			
EC	0,59	1,00	1,00																		
SS	0,02	-0,00	0,01	1,00																	
HCO3	0,31	0,49	0,50	0,14	1,00																
DIC	-0,04	0,70	0,71	-0,11	0,08	1,00															
DOC	-0,19	-0,04	-0,04	-0,33	-0,44	0,44	1,00														
Mg	0,16	0,31	0,32	-0,04	-0,12	0,57	0,72	1,00													
K	0,26	0,43	0,43	-0,46	-0,37	0,65	0,75	0,77	1,00												
Ca	0,45	0,81	0,82	-0,25	0,35	0,73	0,45	0,55	0,67	1,00											
Cl	0,17	0,75	0,76	0,22	0,17	0,79	0,14	0,25	0,36	0,59	1,00										
SO4	-0,34	0,20	0,18	-0,51	-0,11	0,50	0,53	0,09	0,41	0,45	0,29	1,00									
NO3	-0,20	0,58	0,58	0,16	0,24	0,86	0,40	0,50	0,37	0,61	0,73	0,56	1,00								
NK	-0,61	-0,82	-0,82	-0,35	-0,35	-0,41	0,29	-0,04	-0,14	-0,56	-0,60	0,04	-0,34	1,00							
DAI	0,07	-0,09	-0,09	-0,18	-0,60	-0,05	-0,23	-0,10	0,20	-0,35	-0,09	-0,28	-0,42	-0,03	1,00						
DFe	-0,17	0,29	0,30	-0,17	-0,12	0,68	0,29	0,60	0,53	0,34	0,21	0,07	0,42	-0,13	0,32	1,00					
Mn	-0,26	-0,10	-0,11	-0,30	0,21	0,05	0,20	0,35	0,09	0,04	-0,43	0,26	0,23	0,35	-0,26	0,32	1,00				
Cu	0,14	0,16	0,15	-0,33	-0,02	0,03	-0,46	-0,19	0,03	-0,07	-0,23	-0,19	-0,30	-0,25	0,68	0,50	0,13	1,00			
Zn	0,19	0,45	0,44	0,01	0,41	0,11	-0,75	-0,52	-0,31	0,06	0,17	-0,07	-0,03	-0,61	0,30	0,14	-0,15	0,73	1,00		
DP	-0,33	-0,03	-0,03	0,11	0,07	0,14	0,05	-0,21	-0,18	0,19	-0,00	0,31	0,21	-0,26	-0,31	0,15	-0,05	0,09	0,28	1,00	
PP	-0,18	-0,38	-0,38	0,39	0,36	-0,64	-0,55	-0,78	-0,90	-0,48	-0,29	-0,14	-0,28	0,09	-0,44	-0,77	-0,14	-0,29	0,17	0,28	1,00

Anexo 4. Matriz de correlação correspondente aos dados de outono de 2004 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese outono 2004) Marked correlations are significant at p < ,05000 N=9 (Casewise deletion of missing data)																				
	pH	Sal	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Mg	K	Ca	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																				
Sal	-0,51	1,00																			
EC	-0,52	1,00	1,00																		
SS	-0,50	0,59	0,58	1,00																	
HCO3	-0,19	0,36	0,37	-0,20	1,00																
DIC	0,71	-0,33	-0,33	-0,54	-0,03	1,00															
DOC	0,49	-0,12	-0,13	0,20	-0,28	-0,10	1,00														
Mg	-0,55	0,73	0,74	0,61	0,37	-0,18	-0,37	1,00													
K	-0,21	0,12	0,12	-0,20	0,50	-0,34	-0,09	-0,01	1,00												
Ca	-0,38	0,60	0,59	0,37	0,03	0,11	-0,30	0,73	0,02	1,00											
Cl	0,39	0,36	0,35	-0,27	0,16	0,59	0,09	0,01	-0,26	0,30	1,00										
SO4	-0,44	0,86	0,86	0,74	0,16	-0,44	0,17	0,48	-0,03	0,30	0,23	1,00									
NO3	-0,72	0,55	0,56	0,29	0,10	-0,56	-0,52	0,34	-0,01	0,10	-0,06	0,47	1,00								
NK	-0,25	0,26	0,25	0,37	0,20	-0,26	0,38	0,18	0,44	0,33	-0,10	0,38	-0,35	1,00							
DAI	-0,37	0,45	0,44	0,80	0,06	-0,50	0,40	0,60	-0,09	0,34	-0,23	0,52	-0,03	0,56	1,00						
DFe	0,64	-0,11	-0,12	0,14	-0,16	0,31	0,84	-0,10	-0,33	-0,03	0,31	0,04	-0,72	0,30	0,44	1,00					
Mn	-0,73	0,76	0,76	0,52	0,34	-0,78	-0,11	0,40	0,45	0,18	-0,14	0,77	0,71	0,33	0,34	-0,43	1,00				
Cu	0,44	0,38	0,37	0,24	0,13	0,28	0,65	0,06	-0,19	0,10	0,64	0,54	-0,36	0,37	0,31	0,75	0,02	1,00			
Zn	0,54	-0,08	-0,09	-0,18	-0,33	0,22	0,46	-0,64	-0,22	-0,46	0,46	0,20	-0,05	-0,21	-0,43	0,24	-0,06	0,50	1,00		
DP	-0,39	-0,12	-0,12	-0,21	-0,19	-0,15	-0,14	-0,21	-0,02	0,20	0,05	-0,16	0,16	0,18	-0,06	-0,24	0,02	-0,34	-0,17	1,00	
PP	0,43	-0,69	-0,70	-0,14	-0,65	0,19	0,28	-0,65	-0,01	-0,37	-0,37	-0,42	-0,50	0,03	-0,35	0,11	-0,45	-0,14	0,36	-0,10	1,00

Anexo 5. Matriz de correlação correspondente aos dados de inverno de 2005 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese inverno 2005) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=9 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,04	1,00																	
Q	-0,68	-0,51	1,00																
EC	-0,03	0,99	-0,56	1,00															
SS	-0,67	-0,54	0,98	-0,59	1,00														
HCO3	0,67	0,08	-0,62	0,10	-0,59	1,00													
DIC	0,81	0,21	-0,63	0,21	-0,70	0,78	1,00												
DOC	-0,78	-0,37	0,95	-0,41	0,97	-0,67	-0,77	1,00											
Cl	0,27	0,71	-0,59	0,67	-0,68	0,32	0,54	-0,68	1,00										
SO4	-0,75	0,40	0,56	0,31	0,54	-0,53	-0,48	0,64	0,05	1,00									
NO3	-0,76	0,48	0,47	0,40	0,43	-0,54	-0,47	0,54	0,20	0,97	1,00								
NK	-0,71	-0,51	0,97	-0,55	1,00	-0,62	-0,76	0,97	-0,68	0,55	0,45	1,00							
DAI	-0,56	-0,77	0,87	-0,77	0,89	-0,60	-0,70	0,83	-0,80	0,18	0,09	0,89	1,00						
DFe	-0,39	-0,84	0,81	-0,84	0,85	-0,38	-0,60	0,76	-0,81	0,06	-0,02	0,84	0,91	1,00					
Mn	-0,38	-0,72	0,75	-0,74	0,83	-0,25	-0,59	0,76	-0,81	0,18	0,05	0,83	0,80	0,92	1,00				
Cu	-0,66	-0,60	0,97	-0,63	0,99	-0,61	-0,71	0,94	-0,68	0,45	0,37	0,98	0,92	0,89	0,83	1,00			
Zn	-0,67	-0,54	0,98	-0,59	1,00	-0,55	-0,67	0,96	-0,67	0,52	0,42	0,99	0,88	0,85	0,83	0,99	1,00		
DP	-0,16	-0,04	0,17	-0,07	0,28	-0,05	-0,37	0,34	-0,41	0,29	0,20	0,30	0,12	0,29	0,57	0,19	0,24	1,00	
PP	-0,66	-0,55	0,98	-0,60	1,00	-0,58	-0,70	0,96	-0,68	0,52	0,42	1,00	0,89	0,86	0,84	0,99	1,00	0,28	1,00

Anexo 6. Matriz de correlação correspondente aos dados de primavera de 2005 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese primavera 2005) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=9 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,36	1,00																	
Q	-0,53	-0,32	1,00																
EC	0,36	1,00	-0,32	1,00															
SS	-0,42	-0,24	0,77	-0,24	1,00														
HCO3	0,49	-0,58	-0,02	-0,58	0,03	1,00													
DIC	-0,17	0,10	-0,55	0,10	-0,27	-0,43	1,00												
DOC	-0,02	-0,20	0,45	-0,19	0,51	0,36	-0,46	1,00											
Cl	0,08	0,05	-0,79	0,05	-0,74	-0,13	0,63	-0,49	1,00										
SO4	-0,48	0,03	0,77	0,03	0,61	-0,24	-0,55	0,43	-0,79	1,00									
NO3	0,02	-0,46	0,32	-0,45	0,43	0,61	-0,45	0,87	-0,23	0,13	1,00								
NK	-0,64	-0,21	0,86	-0,21	0,86	-0,13	-0,37	0,55	-0,67	0,82	0,42	1,00							
DAI	-0,05	0,37	-0,09	0,37	0,35	-0,20	0,03	0,50	-0,12	0,30	0,34	0,31	1,00						
DFe	0,23	0,69	-0,47	0,69	-0,32	-0,42	0,44	0,11	0,36	-0,19	-0,10	-0,20	0,46	1,00					
Mn	0,52	0,59	-0,27	0,59	-0,56	-0,08	-0,37	-0,21	-0,05	0,13	-0,40	-0,38	-0,10	0,24	1,00				
Cu	-0,17	0,24	0,30	0,24	0,16	-0,32	0,05	0,51	-0,05	0,11	0,33	0,32	0,18	0,54	-0,19	1,00			
Zn	0,32	0,59	-0,07	0,59	0,40	-0,22	0,12	0,05	-0,26	-0,02	-0,07	0,06	0,52	0,29	-0,09	0,13	1,00		
DP	-0,11	-0,56	-0,09	-0,56	0,06	0,41	0,27	0,19	0,45	-0,50	0,55	0,04	-0,11	0,01	-0,68	0,22	-0,23	1,00	
PP	-0,60	-0,39	0,94	-0,39	0,60	-0,03	-0,57	0,45	-0,73	0,84	0,29	0,80	-0,10	-0,48	-0,14	0,21	-0,32	-0,19	1,00

Anexo 7. Matriz de correlação correspondente aos dados de verão de 2005 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese verão 2005) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=8 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	CI	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,22	1,00																	
Q	-0,38	-0,46	1,00																
EC	0,21	1,00	-0,47	1,00															
SS	-0,07	-0,29	0,72	-0,30	1,00														
HCO3	0,36	0,05	0,10	0,06	0,17	1,00													
DIC	-0,44	-0,21	0,88	-0,22	0,62	-0,16	1,00												
DOC	0,06	0,37	0,42	0,37	0,67	0,52	0,46	1,00											
CI	0,22	0,74	-0,60	0,75	-0,55	0,32	-0,61	0,05	1,00										
SO4	0,26	0,33	-0,50	0,33	-0,28	0,24	-0,26	0,20	0,21	1,00									
NO3	-0,60	-0,38	-0,08	-0,37	-0,22	-0,42	-0,18	-0,56	-0,21	-0,40	1,00								
NK	-0,22	0,31	0,44	0,31	0,20	0,55	0,50	0,72	0,19	0,28	-0,48	1,00							
DAI	-0,29	-0,11	0,88	-0,12	0,78	0,16	0,91	0,73	-0,49	-0,22	-0,26	0,62	1,00						
DFe	-0,38	-0,21	0,94	-0,22	0,72	0,11	0,95	0,61	-0,53	-0,28	-0,22	0,62	0,98	1,00					
Mn	-0,18	0,18	0,67	0,17	0,74	0,36	0,71	0,92	-0,22	-0,03	-0,33	0,71	0,92	0,83	1,00				
Cu	-0,01	0,11	0,29	0,10	0,54	0,04	0,54	0,65	-0,32	0,53	-0,58	0,47	0,55	0,50	0,58	1,00			
Zn	-0,56	-0,50	0,87	-0,51	0,44	-0,25	0,91	0,11	-0,74	-0,40	0,14	0,30	0,75	0,84	0,45	0,25	1,00		
DP	0,30	0,38	-0,44	0,39	0,12	-0,06	-0,35	0,20	0,37	0,35	-0,40	-0,18	-0,30	-0,37	-0,11	0,39	-0,61	1,00	
PP	0,20	0,17	0,46	0,16	0,78	0,39	0,44	0,84	-0,04	0,04	-0,71	0,48	0,63	0,56	0,71	0,69	0,09	0,47	1,00

Anexo 8. Matriz de correlação correspondente aos dados de outono de 2005 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese outono 2005) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,38	1,00																	
Q	-0,83	0,08	1,00																
EC	-0,38	1,00	0,10	1,00															
SS	-0,83	0,01	0,85	0,03	1,00														
HCO3	0,69	-0,04	-0,82	-0,10	-0,73	1,00													
DIC	0,84	-0,07	-0,83	-0,09	-0,99	0,79	1,00												
DOC	0,51	-0,69	-0,56	-0,70	-0,20	0,33	0,18	1,00											
Cl	0,54	-0,10	-0,27	-0,10	-0,17	0,43	0,24	0,09	1,00										
SO4	-0,76	0,54	0,62	0,57	0,79	-0,66	-0,84	-0,40	-0,11	1,00									
NO3	-0,91	0,38	0,93	0,40	0,88	-0,81	-0,88	-0,62	-0,27	0,86	1,00								
NK	-0,82	0,03	0,71	0,04	0,96	-0,68	-0,97	-0,02	-0,30	0,79	0,78	1,00							
DAI	-0,68	-0,08	0,57	-0,09	0,91	-0,49	-0,91	0,15	-0,11	0,70	0,64	0,96	1,00						
DFe	0,41	-0,71	-0,44	-0,75	-0,09	0,49	0,14	0,88	0,24	-0,44	-0,55	0,02	0,25	1,00					
Mn	-0,33	-0,45	0,24	-0,48	0,64	-0,14	-0,61	0,54	-0,03	0,27	0,21	0,74	0,87	0,69	1,00				
Cu	-0,28	-0,22	-0,08	-0,26	0,37	-0,03	-0,40	0,64	-0,37	0,21	0,01	0,60	0,68	0,62	0,83	1,00			
Zn	-0,75	-0,08	0,71	-0,08	0,97	-0,61	-0,96	0,01	-0,13	0,73	0,75	0,98	0,98	0,12	0,80	0,55	1,00		
DP	-0,78	0,15	0,94	0,18	0,92	-0,78	-0,89	-0,50	-0,02	0,78	0,94	0,78	0,69	-0,39	0,32	-0,03	0,81	1,00	
PP	-0,94	0,30	0,69	0,30	0,80	-0,72	-0,85	-0,26	-0,67	0,76	0,81	0,87	0,73	-0,28	0,43	0,50	0,76	0,65	1,00

Anexo 9. Matriz de correlação correspondente aos dados de inverno de 2006 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese inverno 2006) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO ₃	DIC	DOC	Cl	SO ₄	NO ₃	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,06	1,00																	
Q	-0,04	1,00	1,00																
EC	0,01	0,37	0,39	1,00															
SS	-0,83	-0,33	-0,36	-0,34	1,00														
HCO ₃	-0,20	-0,56	-0,56	0,16	0,33	1,00													
DIC	0,39	-0,24	-0,24	-0,84	0,03	-0,11	1,00												
DOC	-0,81	-0,35	-0,37	-0,31	1,00	0,35	0,02	1,00											
Cl	0,29	-0,48	-0,49	-0,93	0,11	-0,21	0,87	0,10	1,00										
SO ₄	-0,79	-0,46	-0,47	0,12	0,75	0,60	-0,49	0,75	-0,28	1,00									
NO ₃	0,01	-0,53	-0,52	0,20	-0,02	0,00	-0,47	-0,01	-0,02	0,41	1,00								
NK	0,08	-0,57	-0,56	-0,14	-0,15	0,35	-0,11	-0,17	0,19	0,32	0,54	1,00							
DAI	-0,86	-0,41	-0,44	-0,37	0,95	0,40	-0,03	0,94	0,13	0,83	0,08	0,13	1,00						
DFe	-0,55	-0,44	-0,47	-0,80	0,83	0,09	0,46	0,80	0,62	0,44	-0,05	0,06	0,84	1,00					
Mn	-0,37	0,12	0,10	-0,71	0,40	-0,62	0,37	0,37	0,56	-0,04	-0,08	-0,13	0,41	0,71	1,00				
Cu	0,50	-0,43	-0,43	-0,33	0,04	0,11	0,64	0,08	0,52	-0,32	-0,11	-0,34	-0,15	0,15	-0,13	1,00			
Zn	0,76	-0,27	-0,26	-0,02	-0,46	-0,35	0,25	-0,43	0,36	-0,51	0,41	-0,09	-0,57	-0,29	-0,13	0,66	1,00		
DP	-0,86	-0,09	-0,11	-0,02	0,93	0,34	-0,19	0,94	-0,21	0,72	-0,11	-0,38	0,83	0,58	0,21	-0,02	-0,50	1,00	
PP	0,29	-0,86	-0,86	-0,47	0,26	0,37	0,55	0,29	0,64	0,10	0,25	0,15	0,20	0,41	-0,07	0,83	0,53	0,06	1,00

Anexo 10. Matriz de correlação correspondente aos dados de primavera de 2006 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese primavera 2006) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,22	1,00																	
Q	-0,23	1,00	1,00																
EC	-0,88	0,36	0,37	1,00															
SS	-0,87	0,02	0,03	0,88	1,00														
HCO3	0,90	-0,19	-0,20	-0,71	-0,66	1,00													
DIC	0,89	-0,54	-0,55	-0,95	-0,77	0,74	1,00												
DOC	-0,39	0,59	0,60	0,37	0,33	-0,31	-0,56	1,00											
Cl	0,85	-0,17	-0,17	-0,93	-0,77	0,75	0,87	-0,16	1,00										
SO4	-0,94	0,37	0,38	0,96	0,91	-0,79	-0,95	0,54	-0,85	1,00									
NO3	-0,55	0,73	0,73	0,83	0,54	-0,40	-0,85	0,56	-0,68	0,76	1,00								
NK	-0,70	0,72	0,73	0,80	0,54	-0,73	-0,84	0,49	-0,68	0,80	0,84	1,00							
DAI	-0,40	0,40	0,41	0,54	0,64	-0,07	-0,52	0,57	-0,21	0,59	0,58	0,37	1,00						
DFe	0,51	0,06	0,06	-0,41	-0,19	0,64	0,43	0,25	0,71	-0,33	-0,15	-0,34	0,51	1,00					
Mn	-0,44	0,90	0,91	0,48	0,24	-0,32	-0,63	0,48	-0,27	0,50	0,65	0,72	0,53	0,01	1,00				
Cu	-0,25	0,13	0,13	0,40	0,56	-0,09	-0,33	0,65	-0,13	0,49	0,46	0,27	0,75	0,53	0,05	1,00			
Zn	-0,63	0,11	0,11	0,86	0,80	-0,50	-0,73	0,33	-0,81	0,80	0,74	0,60	0,47	-0,25	0,08	0,63	1,00		
DP	-0,78	0,56	0,56	0,88	0,60	-0,78	-0,90	0,29	-0,88	0,82	0,82	0,93	0,23	-0,61	0,60	0,09	0,67	1,00	
PP	-0,67	0,43	0,43	0,90	0,77	-0,56	-0,83	0,54	-0,75	0,87	0,89	0,80	0,60	-0,14	0,38	0,68	0,93	0,77	1,00

Anexo 11. Matriz de correlação correspondente aos dados de verão de 2006 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (Tabela tese verao 2006) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,57	1,00																	
Q	0,56	1,00	1,00																
EC	0,32	0,07	0,09	1,00															
SS	-0,27	-0,78	-0,77	0,10	1,00														
HCO3	0,59	-0,22	-0,24	0,12	0,46	1,00													
DIC	-0,73	-0,66	-0,67	-0,70	0,23	-0,24	1,00												
DOC	0,52	0,44	0,45	-0,18	-0,01	0,38	-0,33	1,00											
Cl	-0,13	0,66	0,66	-0,43	-0,80	-0,75	0,08	0,13	1,00										
SO4	-0,36	0,37	0,37	-0,18	-0,75	-0,89	0,22	-0,35	0,84	1,00									
NO3	-0,10	-0,03	-0,03	0,15	-0,40	-0,47	0,18	-0,71	0,22	0,61	1,00								
NK	-0,17	0,15	0,16	-0,28	-0,52	-0,64	0,38	-0,22	0,64	0,77	0,74	1,00							
DAI	0,09	-0,26	-0,23	0,90	0,48	0,24	-0,47	-0,10	-0,65	-0,40	-0,10	-0,45	1,00						
DFe	0,27	0,39	0,39	0,14	0,17	0,18	-0,61	0,37	-0,07	-0,42	-0,59	-0,64	0,13	1,00					
Mn	0,38	0,29	0,30	0,68	0,23	0,27	-0,84	0,17	-0,36	-0,47	-0,39	-0,69	0,63	0,82	1,00				
Cu	0,31	0,41	0,37	-0,07	-0,26	0,12	-0,37	-0,17	0,07	-0,08	0,02	-0,30	-0,31	0,59	0,40	1,00			
Zn	0,22	0,08	0,04	0,16	-0,02	0,36	-0,33	-0,33	-0,31	-0,30	-0,07	-0,59	0,01	0,46	0,46	0,86	1,00		
DP	0,39	0,12	0,08	-0,48	-0,03	0,50	0,01	0,12	-0,09	-0,37	-0,14	-0,22	-0,57	0,32	-0,02	0,74	0,60	1,00	
PP	-0,57	-0,46	-0,44	0,22	0,72	-0,11	0,06	-0,14	-0,37	-0,32	-0,41	-0,50	0,51	0,44	0,46	-0,14	0,01	-0,37	1,00

Anexo 12. Matriz de correlação correspondente aos dados de outono de 2006 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese outono 2006) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,15	1,00																	
Q	0,15	1,00	1,00																
EC	0,11	-0,82	-0,82	1,00															
SS	-0,68	-0,36	-0,36	0,09	1,00														
HCO3	-0,03	0,81	0,81	-0,96	0,02	1,00													
DIC	-0,10	0,94	0,94	-0,94	-0,08	0,93	1,00												
DOC	-0,42	0,20	0,20	-0,26	0,79	0,41	0,39	1,00											
Cl	0,26	0,82	0,82	-0,62	-0,75	0,52	0,67	-0,37	1,00										
SO4	-0,05	0,88	0,88	-0,61	-0,04	0,67	0,83	0,50	0,58	1,00									
NO3	0,16	-0,33	-0,33	0,69	-0,12	-0,73	-0,50	-0,10	-0,28	-0,17	1,00								
NK	-0,86	-0,36	-0,36	0,10	0,92	-0,05	-0,10	0,62	-0,59	-0,04	-0,19	1,00							
DAI	-0,73	0,03	0,04	-0,29	0,91	0,36	0,32	0,90	-0,43	0,30	-0,26	0,84	1,00						
DFe	-0,58	0,39	0,39	-0,70	0,64	0,76	0,67	0,75	-0,02	0,48	-0,66	0,61	0,86	1,00					
Mn	-0,64	0,27	0,27	-0,61	0,73	0,67	0,57	0,77	-0,15	0,37	-0,62	0,68	0,91	0,99	1,00				
Cu	-0,65	0,14	0,14	-0,34	0,87	0,45	0,40	0,93	-0,35	0,42	-0,34	0,80	0,98	0,89	0,92	1,00			
Zn	-0,18	0,33	0,34	-0,17	0,57	0,36	0,39	0,90	-0,18	0,69	-0,03	0,43	0,68	0,56	0,55	0,78	1,00		
DP	-0,83	-0,23	-0,23	0,01	0,95	0,05	0,03	0,76	-0,57	0,12	-0,15	0,98	0,92	0,68	0,75	0,90	0,59	1,00	
PP	-0,62	-0,16	-0,15	0,04	0,94	0,07	0,06	0,92	-0,63	0,21	0,07	0,82	0,92	0,62	0,69	0,90	0,76	0,91	1,00

Anexo 13. Matriz de correlação correspondente aos dados de inverno de 2007 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese inverno 2007) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,78	1,00																	
Q	-0,76	-0,78	1,00																
EC	0,77	1,00	-0,78	1,00															
SS	-0,53	-0,30	0,10	-0,29	1,00														
HCO3	0,07	-0,08	0,17	-0,08	-0,52	1,00													
DIC	0,56	0,66	-0,73	0,66	-0,47	0,42	1,00												
DOC	0,14	0,25	-0,46	0,26	0,76	-0,56	-0,12	1,00											
Cl	0,51	0,81	-0,46	0,81	-0,58	0,24	0,72	-0,27	1,00										
SO4	-0,01	0,15	0,37	0,15	-0,09	0,15	-0,26	-0,10	0,11	1,00									
NO3	0,49	0,44	-0,38	0,45	0,25	-0,64	-0,24	0,67	-0,09	0,32	1,00								
NK	0,57	0,74	-0,49	0,75	-0,07	0,30	0,49	0,36	0,52	0,47	0,36	1,00							
DAI	-0,54	-0,38	0,10	-0,37	0,98	-0,47	-0,46	0,74	-0,68	-0,12	0,22	-0,11	1,00						
DFe	-0,39	-0,17	-0,10	-0,15	0,87	-0,27	-0,12	0,72	-0,48	-0,02	0,18	0,16	0,91	1,00					
Mn	-0,60	-0,43	0,06	-0,42	0,80	-0,16	-0,14	0,48	-0,58	-0,21	-0,13	-0,14	0,87	0,93	1,00				
Cu	-0,34	-0,10	-0,13	-0,08	0,97	-0,56	-0,30	0,88	-0,47	-0,11	0,38	0,08	0,95	0,91	0,79	1,00			
Zn	-0,72	-0,71	0,73	-0,71	-0,14	0,52	-0,15	-0,72	-0,22	0,02	-0,86	-0,51	-0,09	-0,09	0,21	-0,33	1,00		
DP	0,00	0,45	-0,03	0,46	0,20	0,24	0,18	0,25	0,43	0,62	0,10	0,80	0,11	0,30	0,07	0,24	-0,13	1,00	
PP	-0,50	-0,28	0,08	-0,26	1,00	-0,53	-0,46	0,79	-0,57	-0,09	0,28	-0,05	0,98	0,87	0,79	0,97	-0,18	0,20	1,00

Anexo 14. Matriz de correlação correspondente aos dados de primavera de 2007 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese primavera 2007) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,03	1,00																	
Q	0,12	-0,92	1,00																
EC	-0,03	1,00	-0,91	1,00															
SS	-0,56	-0,34	0,43	-0,34	1,00														
HCO3	0,26	0,68	-0,44	0,69	-0,50	1,00													
DIC	-0,14	0,66	-0,86	0,65	-0,31	0,17	1,00												
DOC	0,16	0,22	-0,00	0,23	0,09	0,31	-0,27	1,00											
Cl	0,75	-0,12	0,18	-0,12	-0,63	0,20	-0,34	-0,19	1,00										
SO4	-0,16	-0,68	0,77	-0,68	0,17	-0,14	-0,83	-0,10	0,26	1,00									
NO3	0,90	-0,06	0,19	-0,06	-0,57	0,45	-0,20	0,32	0,59	0,00	1,00								
NK	-0,07	0,63	-0,34	0,64	-0,09	0,70	-0,15	0,57	0,06	0,02	0,00	1,00							
DAI	-0,84	0,43	-0,44	0,43	0,19	0,14	0,21	-0,05	-0,46	0,07	-0,77	0,51	1,00						
DFe	-0,79	0,44	-0,39	0,45	0,19	0,29	0,13	0,02	-0,43	0,14	-0,67	0,60	0,98	1,00					
Mn	-0,79	0,30	-0,35	0,30	0,09	0,18	0,20	0,17	-0,58	0,13	-0,55	0,40	0,86	0,87	1,00				
Cu	0,20	0,49	-0,52	0,49	-0,21	0,30	0,62	0,47	-0,41	-0,76	0,31	-0,00	-0,21	-0,20	0,07	1,00			
Zn	0,64	0,17	-0,15	0,17	-0,47	0,43	0,37	0,08	0,15	-0,42	0,77	-0,25	-0,66	-0,59	-0,42	0,68	1,00		
DP	-0,06	-0,70	0,59	-0,70	0,46	-0,88	-0,52	-0,07	0,08	0,33	-0,29	-0,39	-0,20	-0,30	-0,29	-0,48	-0,57	1,00	
PP	-0,54	0,11	-0,01	0,12	0,84	-0,30	-0,06	0,37	-0,68	-0,19	-0,61	0,25	0,38	0,35	0,24	0,06	-0,51	0,32	1,00

Anexo 15. Matriz de correlação correspondente aos dados de verão de 2007 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese verão 2007) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,53	1,00																	
Q	0,50	-0,18	1,00																
EC	-0,55	1,00	-0,15	1,00															
SS	0,80	-0,43	0,78	-0,41	1,00														
HCO3	0,73	-0,74	0,76	-0,72	0,85	1,00													
DIC	-0,60	0,33	-0,88	0,32	-0,78	-0,86	1,00												
DOC	0,69	-0,67	0,76	-0,65	0,68	0,84	-0,67	1,00											
Cl	-0,42	0,36	-0,96	0,33	-0,71	-0,82	0,86	-0,82	1,00										
SO4	-0,65	0,41	-0,63	0,42	-0,79	-0,83	0,90	-0,46	0,61	1,00									
NO3	0,40	-0,47	0,88	-0,43	0,64	0,78	-0,70	0,89	-0,95	-0,42	1,00								
NK	-0,64	0,68	0,13	0,71	-0,15	-0,31	-0,04	-0,50	-0,07	0,03	-0,07	1,00							
DAI	0,68	-0,43	-0,00	-0,44	0,52	0,28	0,06	0,31	0,08	-0,11	0,05	-0,62	1,00						
DFe	0,10	-0,11	-0,68	-0,13	-0,29	-0,42	0,73	-0,23	0,71	0,55	-0,52	-0,61	0,66	1,00					
Mn	-0,02	-0,01	-0,69	-0,04	-0,52	-0,53	0,75	-0,20	0,69	0,69	-0,51	-0,64	0,37	0,91	1,00				
Cu	0,42	-0,18	0,58	-0,15	0,84	0,56	-0,50	0,29	-0,49	-0,58	0,44	0,24	0,47	-0,26	-0,61	1,00			
Zn	0,75	-0,48	0,37	-0,48	0,86	0,63	-0,41	0,41	-0,29	-0,60	0,29	-0,29	0,81	0,15	-0,22	0,84	1,00		
DP	0,45	-0,44	-0,16	-0,43	0,30	0,12	0,30	0,25	0,18	0,18	0,03	-0,62	0,94	0,78	0,52	0,31	0,64	1,00	
PP	0,25	0,00	0,57	0,03	0,15	0,21	-0,29	0,66	-0,56	0,12	0,64	-0,21	-0,07	-0,18	0,07	-0,17	-0,21	-0,03	1,00

Anexo 16. Matriz de correlação correspondente aos dados de outono de 2007 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese outono 2007) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	-0,58	1,00																	
Q	0,16	-0,73	1,00																
EC	-0,59	1,00	-0,72	1,00															
SS	0,21	-0,89	0,80	-0,88	1,00														
HCO3	0,48	-0,24	0,12	-0,22	-0,03	1,00													
DIC	-0,60	0,17	0,10	0,19	-0,04	0,37	1,00												
DOC	-0,15	-0,20	0,46	-0,17	0,17	0,69	0,84	1,00											
Cl	0,70	-0,52	0,35	-0,51	0,46	0,34	-0,47	-0,11	1,00										
SO4	0,55	-0,58	0,55	-0,57	0,61	-0,02	-0,59	-0,25	0,90	1,00									
NO3	-0,12	0,40	-0,68	0,38	-0,62	0,00	0,15	-0,09	-0,73	-0,85	1,00								
NK	-0,59	0,58	-0,71	0,56	-0,50	-0,47	0,21	-0,29	-0,82	-0,81	0,78	1,00							
DAI	-0,51	-0,29	0,57	-0,27	0,51	0,14	0,81	0,76	-0,26	-0,20	-0,21	-0,04	1,00						
DFe	-0,47	-0,11	0,52	-0,08	0,46	0,09	0,59	0,55	0,18	0,22	-0,68	-0,33	0,76	1,00					
Mn	0,18	-0,38	0,16	-0,41	0,19	-0,30	-0,25	-0,18	-0,41	-0,19	0,47	0,27	-0,02	-0,58	1,00				
Cu	-0,15	0,14	-0,32	0,14	-0,35	0,42	0,61	0,49	-0,64	-0,85	0,81	0,52	0,28	-0,26	0,31	1,00			
Zn	-0,17	0,27	-0,44	0,26	-0,49	0,26	0,46	0,30	-0,74	-0,90	0,92	0,64	0,11	-0,44	0,42	0,97	1,00		
DP	0,17	0,56	-0,48	0,57	-0,78	0,59	0,13	0,21	0,01	-0,29	0,28	-0,06	-0,41	-0,24	-0,47	0,29	0,31	1,00	
PP	-0,50	-0,07	0,24	-0,04	0,41	0,07	0,61	0,42	0,13	0,06	-0,47	-0,06	0,71	0,91	-0,59	-0,10	-0,29	-0,28	1,00

Anexo 17. Matriz de correlação correspondente aos dados de inverno de 2008 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese inverno 2008) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,51	1,00																	
Q	-0,34	-0,56	1,00																
EC	0,63	0,96	-0,45	1,00															
SS	-0,31	-0,26	0,59	-0,32	1,00														
HCO3	0,35	0,01	0,03	-0,02	-0,15	1,00													
DIC	-0,07	0,80	-0,29	0,72	-0,15	-0,14	1,00												
DOC	0,38	0,34	0,33	0,43	-0,04	0,59	0,32	1,00											
Cl	0,79	0,77	-0,26	0,86	-0,29	0,17	0,41	0,45	1,00										
SO4	0,32	0,33	0,37	0,45	0,22	-0,22	0,23	0,27	0,69	1,00									
NO3	-0,28	0,35	0,31	0,25	0,65	-0,22	0,57	0,13	0,19	0,55	1,00								
NK	0,59	0,80	-0,29	0,80	-0,31	0,55	0,62	0,77	0,71	0,18	0,13	1,00							
DAI	0,35	0,44	-0,26	0,35	-0,24	0,70	0,29	0,33	0,55	0,18	0,19	0,62	1,00						
DFe	0,28	0,22	-0,92	0,15	-0,59	-0,09	-0,07	-0,53	0,03	-0,52	-0,57	-0,01	0,04	1,00					
Mn	0,33	0,63	-0,82	0,52	-0,37	-0,09	0,37	-0,38	0,50	0,10	0,10	0,26	0,53	0,67	1,00				
Cu	0,80	0,81	-0,36	0,86	-0,38	0,34	0,45	0,51	0,97	0,53	0,12	0,83	0,67	0,11	0,54	1,00			
Zn	-0,52	-0,59	0,32	-0,49	-0,30	-0,39	-0,26	-0,32	-0,39	-0,01	-0,30	-0,61	-0,40	-0,13	-0,32	-0,47	1,00		
DP	0,18	0,06	-0,08	0,07	0,46	-0,42	-0,17	-0,19	-0,14	-0,10	0,02	-0,18	-0,63	0,17	-0,13	-0,22	-0,43	1,00	
PP	0,38	0,30	0,34	0,45	-0,24	0,24	0,26	0,64	0,71	0,76	0,19	0,48	0,42	-0,50	-0,05	0,66	0,16	-0,54	1,00

Anexo 18. Matriz de correlação correspondente aos dados de primavera de 2008 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese primavera 2008) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=5 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,06	1,00																	
Q	-0,38	0,24	1,00																
EC	0,37	0,59	0,63	1,00															
SS	-0,76	-0,17	0,81	0,13	1,00														
HCO3	0,35	-0,38	-0,98	-0,66	-0,71	1,00													
DIC	0,58	-0,53	-0,88	-0,54	-0,74	0,89	1,00												
DOC	0,07	0,03	0,64	0,71	0,52	-0,53	-0,49	1,00											
Cl	0,24	0,07	-0,83	-0,58	-0,80	0,72	0,65	-0,92	1,00										
SO4	-0,98	0,11	0,46	-0,25	0,74	-0,45	-0,68	-0,06	-0,24	1,00									
NO3	-0,76	0,48	0,11	-0,22	0,30	-0,15	-0,54	-0,25	0,12	0,82	1,00								
NK	-0,13	-0,03	0,78	0,40	0,53	-0,81	-0,47	0,25	-0,51	0,18	-0,27	1,00							
DAI	-0,56	-0,55	0,40	-0,13	0,81	-0,23	-0,31	0,57	-0,72	0,45	0,07	0,11	1,00						
DFe	0,07	-0,85	-0,23	-0,33	0,16	0,40	0,44	0,35	-0,29	-0,24	-0,47	-0,24	0,69	1,00					
Mn	-0,10	-0,96	-0,17	-0,49	0,27	0,34	0,42	0,19	-0,25	-0,07	-0,42	-0,07	0,72	0,95	1,00				
Cu	-0,48	0,25	0,42	0,29	0,58	-0,33	-0,65	0,65	-0,62	0,49	0,52	-0,23	0,62	0,15	0,01	1,00			
Zn	-0,07	0,59	0,47	0,70	0,31	-0,44	-0,66	0,74	-0,59	0,15	0,31	-0,13	0,24	-0,12	-0,34	0,86	1,00		
DP	-0,27	0,77	0,09	0,07	-0,14	-0,25	-0,39	-0,51	0,42	0,41	0,67	0,06	-0,61	-0,95	-0,87	-0,10	0,04	1,00	
PP	-0,64	0,23	-0,29	-0,53	0,05	0,27	-0,16	-0,44	0,38	0,64	0,91	-0,59	0,06	-0,21	-0,18	0,40	0,11	0,48	1,00

Anexo 19. Matriz de correlação correspondente aos dados de verão de 2008 da estação D, rio Corbeira, Galícia-Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese verão 2008) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=6 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	Cl	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,21	1,00																	
Q	0,32	0,07	1,00																
EC	0,19	0,98	0,20	1,00															
SS	0,46	0,87	0,17	0,81	1,00														
HCO3	0,77	0,51	0,39	0,47	0,85	1,00													
DIC	0,26	0,48	0,54	0,51	0,58	0,50	1,00												
DOC	0,73	0,10	-0,01	0,07	0,24	0,49	-0,40	1,00											
Cl	-0,31	-0,54	-0,81	-0,61	-0,66	-0,65	-0,83	0,13	1,00										
SO4	0,55	-0,09	-0,56	-0,20	-0,01	0,15	-0,45	0,72	0,59	1,00									
NO3	-0,77	-0,23	-0,79	-0,28	-0,49	-0,77	-0,69	-0,26	0,77	0,09	1,00								
NK	-0,66	-0,56	-0,73	-0,63	-0,63	-0,74	-0,42	-0,50	0,76	0,11	0,78	1,00							
DAI	0,70	0,46	-0,07	0,42	0,48	0,54	-0,23	0,92	0,00	0,66	-0,24	-0,59	1,00						
DFe	0,73	0,42	0,06	0,39	0,48	0,59	-0,21	0,94	-0,08	0,59	-0,32	-0,67	0,99	1,00					
Mn	0,14	0,23	0,56	0,39	-0,10	-0,14	0,20	0,03	-0,32	-0,24	-0,31	-0,51	0,15	0,17	1,00				
Cu	0,44	0,35	-0,19	0,31	0,33	0,35	-0,49	0,89	0,16	0,58	0,04	-0,44	0,93	0,93	0,04	1,00			
Zn	-0,71	-0,12	-0,12	-0,08	-0,35	-0,63	0,31	-0,95	0,05	-0,55	0,35	0,58	-0,85	-0,90	0,09	-0,84	1,00		
DP	0,18	0,71	0,01	0,74	0,44	0,12	0,56	-0,15	-0,30	0,01	-0,20	-0,26	0,19	0,10	0,52	-0,04	0,30	1,00	
PP	0,64	0,13	-0,05	0,02	0,53	0,78	-0,09	0,72	-0,10	0,50	-0,35	-0,36	0,61	0,65	-0,55	0,58	-0,84	-0,36	1,00

Anexo 20. Matriz de correlação correspondente aos dados de outono de 2008 da estação D, rio Corbeira, Galícia - Espanha.

Variable	Correlations (tabela tese outono 2008) Marked correlations are significant at p < ,05000 N=7 (Casewise deletion of missing data)																		
	pH	Sal	Q	EC	SS	HCO3	DIC	DOC	CI	SO4	NO3	NK	DAI	DFe	Mn	Cu	Zn	DP	PP
pH	1,00																		
Sal	0,83	1,00																	
Q	-0,42	-0,19	1,00																
EC	0,84	0,96	-0,23	1,00															
SS	-0,69	-0,33	0,69	-0,44	1,00														
HCO3	0,64	0,33	-0,96	0,38	-0,81	1,00													
DIC	0,82	0,48	-0,49	0,51	-0,89	0,69	1,00												
DOC	0,71	0,88	-0,13	0,72	-0,17	0,25	0,46	1,00											
CI	0,81	0,78	-0,65	0,73	-0,48	0,73	0,52	0,75	1,00										
SO4	0,50	0,76	0,43	0,69	0,17	-0,28	0,07	0,70	0,38	1,00									
NO3	0,08	0,38	0,81	0,34	0,49	-0,70	-0,26	0,33	-0,12	0,87	1,00								
NK	-0,04	0,34	0,28	0,32	0,49	-0,30	-0,36	0,21	0,01	0,35	0,43	1,00							
DAI	0,51	0,70	-0,14	0,54	-0,09	0,18	0,23	0,84	0,71	0,65	0,28	-0,11	1,00						
DFe	0,35	0,11	-0,94	0,07	-0,57	0,89	0,47	0,22	0,63	-0,45	-0,83	-0,33	0,23	1,00					
Mn	-0,65	-0,67	-0,06	-0,51	-0,01	-0,11	-0,33	-0,84	-0,64	-0,74	-0,46	-0,15	-0,71	-0,08	1,00				
Cu	0,51	0,55	-0,53	0,39	-0,10	0,55	0,25	0,71	0,83	0,22	-0,18	0,22	0,59	0,66	-0,69	1,00			
Zn	0,11	0,05	0,54	0,01	0,44	-0,38	-0,18	0,09	-0,06	0,49	0,62	0,29	-0,06	-0,47	-0,56	0,09	1,00		
DP	-0,45	-0,75	0,13	-0,56	-0,01	-0,15	-0,22	-0,93	-0,65	-0,58	-0,24	-0,23	-0,89	-0,26	0,69	-0,70	0,11	1,00	
PP	-0,20	0,29	0,56	0,10	0,76	-0,61	-0,49	0,47	-0,03	0,57	0,65	0,64	0,41	-0,42	-0,43	0,27	0,31	-0,61	1,00