Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Transferência de arsénio, metais e fósforo entre solos, sedimentos e águas em duas bacias hidrográficas: Ribeira da Vilariça e Rio Vizela

- Versão Final -

Tese de Doutoramento em Ciências Agronómicas e Florestais

Bernardete dos Santos Vieira



Vila Real, 29 de novembro de 2022

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Transferência de arsénio, metais e fósforo entre solos, sedimentos e águas em duas bacias hidrográficas: Ribeira da Vilariça e Rio Vizela

– Versão Final –

Tese de Doutoramento em Ciências Agronómicas e Florestais

Bernardete dos Santos Vieira

Orientação:

Professora Doutora Marta Von Hafe Roboredo Professora Doutora Anabela Ribeiro Dos Reis De Castro Oliveira



Vila Real, 29 de novembro de 2022

Dissertação apresentada na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD) para obtenção do grau de Doutor em Ciências Agronómicas e Florestais, de acordo com o disposto no Diário da República n.º 194/2018, Série II de 2018-10-09

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Marta Roboredo e Professora Doutora Anabela Reis, o meu muito obrigada pela forma como me receberam nesta instituição e me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente ao longo de todo o processo. Obrigada por todo o tempo dedicado, compreensão e amizade. As nossas saídas de campo ficarão na memória pelos momentos divertidos que nos proporcionaram.

À minha família: pais, irmãs e cunhado, pela compreensão, apoio, incentivo e ajuda. Ao meu sobrinho que me proporcionou momentos de descontração e gargalhadas, nos tempos mais difíceis. Foram incansáveis durante todo o meu percurso.

Ao laboratório de solos da UTAD, Professor João Coutinho, Engenheiro Ricardo Alves, Doutora Paula Rodrigues, aos técnicos Cláudio Duarte, Rui Braz e Lúcia Rodrigues, muito obrigada pela ajuda e disponibilidade no decorrer do processo laboratorial relativo às análises de caracterização físico-química e de fósforo.

Ao laboratório de geologia da UTAD, aos técnicos Tito Azevedo, Álvaro Miranda e Márcio Silva, muito obrigada pela ajuda no processo de preparação, moagem e quarteamento das amostras para a caracterização físico-química e determinação de metais.

Ao laboratório de água da UTAD e ao técnico Carlos Matos pela ajuda e disponibilidade na caracterização das amostras de água.

Aos Professores da UTAD: Fernando Raimundo, José Louzada, José Lourenço, Ricardo Sousa e Rui Teixeira, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao laboratório AmbiTerra da Universidade de Évora, à Professora Rita Fonseca e à Doutora Ana Pinho por me terem recebido tão bem, pela transmissão de conhecimentos, por toda a ajuda prestada no processo de determinação de metais.

Ao Reitor da UTAD pela oportunidade de frequentar e concluir este projeto. Ao projeto Interact e a todos os envolvidos, que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Marisa Castro e à Catarina Felizardo pela amizade, companheirismo e momendos de desabafo.

Resumo

A região norte de Portugal apresenta contrastes nos usos do solo, atribuídos principalmente à geomorfologia e ao clima. Dada esta heterogeneidade, as práticas de gestão do solo contribuem de diferentes formas para a poluição difusa. Estudos recentes apoiam as preocupações relacionadas com perdas de nutrientes e contaminantes nos solos, conflitos no uso do solo e elevados teores de fósforo e metais em sistemas fluviais regionais. Quando libertados para o ambiente, os metais e o P tendem a acumular nas camadas superficiais dos solos e sedimentos fluviais, por processos de adsorção/retenção. O enriquecimento significativo destes elementos nos ambientes terrestres e aquáticos causa efeitos adversos no ecossistema e na saúde humana. O objetivo deste trabalho foi estudar o potencial de disponibilidade de arsénio, metais e fósforo em solos, margens e sedimentos fluviais, águas fluviais e intersticiais, em duas bacias hidrográficas com geomorfologia, conectividade, uso do solo e pressões ambientais distintas: (i) predomínio de uma agricultura de regadio na bacia da Ribeira da Vilariça; (ii) predomínio de culturas associadas à pecuária, forte componente industrial e elevada densidade populacional na bacia do Rio Vizela. A amostragem dos solos decorreu no fim da estação seca, selecionando-se amostras representativas dos principais usos do solo em cada bacia. As margens, sedimentos e águas foram amostradas no final da estação seca e estação húmida.

Os teores parciais de metais e arsénio determinados por digestão com *aqua regia* demonstraram uma amplitude de variação de teores elevada nas duas bacias. Nas amostras de solos observaramse teores relativamente elevados de cobalto, cobre, chumbo e zinco em Vizela, e de o arsénio, cádmio e níquel em Vilariça. As amostras de sedimentos de ambas as bacias, mostram uma tendência idêntica, mas um padrão de distribuição mais complexo em relação à época e ponto de amostragem. Para avaliar a mobilidade e a possível origem destes elementos, recorreu-se a um método sequencial de extração química, considerando cinco frações geoquímicas. Os resultados revelaram que o cádmio, chumbo, cobre e zinco apresentam uma elevada proporção nas frações mais lábeis, sugerindo contribuição de fontes antrópicas. Na fração de troca, os teores destes elementos excedem em alguns locais de amostragem o *threshold effect limit* e o *probable effect limit*, indicando um maior risco potencial de mobilidade para a coluna de água. O níquel, cobalto e crómio apresentam proporções relativamente altas na fração residual, expressando uma contribuição significativa de fontes litológicas. No que diz respeito ao fósforo, fez-se uma caracterização para o conjunto de todas as amostras, considerando o fósfoto total, inorgânico, orgânico e biodisponivel. Num conjunto de amostras selecionadas, para além destes parâmetros, fez-se um estudo aprofundado dos seguintes parâmetros, que permitem compreender as diversas formas de fósforo nos materiais e sua labilidade: fracionamento do fósforo inorgânico, isotermas de adsorção, capacidade máxima de retenção e grau de saturação em fósforo.

Os solos de Vizela apresentam teores de fósforo total, e consequentemente inorgânico e orgânico mais elevados. Estes resultados refletiram-se na avaliação do fósforo extraído por membranas de troca aniónica, contudo os valores mais elevados de fósforo extraído em água observados em Vilariça para a mesma classe de fertilidade são indicativos de maior suscetibilidade a perdas nesta bacia. Em Vizela o fósforo dos solos encontra-se maioritariamente associado a alumínio, e em Vilariça predomina associado a cálcio e ferro. Relativamente ao uso do solo, destacam-se em Vilariça os solos ocupados pela vinha, fruteiras e culturas hortícolas e em Vizela os solos hortícolas pela elevada saturação em fósforo. Nas margens, o fósforo extraído em água e por membranas de troca aniónica identificaram situações com elevadas quantidades de fósforo biodisponível, em ambas as bacias. Tanto a capacidade máxima de retenção como o grau de saturação em fósforo apresentaram valores com pouca oscilação entre bacias, destacando-se os valores de grau de saturação mais elevados no fim da estação húmida. Os parâmetros de adsorção e a análise do fósforo permitiram identificar áreas de elevado risco de perdas de fósforo em Vilariça e em Vizela, confirmando os teores de fósforo solúvel reativo obtidos nas amostras de água intersticial. Em Vilariça, no fim da estação seca os sedimentos contribuem para o enriquecimento das águas em fósforo, contrariamente à estação húmida, as águas de escorrência enriquecidas em fósforo podem do mesmo modo contribuir para este enriquecimento, dado os elevados valores de grau de saturação. Em Vizela destacam-se os elevados graus de saturação em fósforo nos sedimentos, em particular na época seca. Em suma, estes resultados revelam uma grande variabilidade de As, Cu, Pb, Zn e P disponível nos solos, margens e sedimentos de ambas as bacias e, nalgumas situações os valores obtidos são indicativos de risco ambiental para os cursos de água.

Palavras-chave: metais, fósforo, bacia hidrográfica, solo, sedimentos.

Abstract

The Northern region of Portugal shows contrasting land uses which are attributed mainly to the geomorphology and climate. Given this heterogeneity, land management practices infer differences in the factors that contribute to non-point source pollution. Recent studies support concerns related to soil losses and land use conflict, high levels of P, metals and organic contaminants in the regional fluvial systems. When released into the environment, metals tend to accumulate in upper soil layers and fluvial sediments due to sorption processes. The significant enrichment of these elements in terrestrial and aquatic environments causes adverse effects on the ecosystem and human health. This study aims to recognize the pattern between two sample seasons, sample points and the potential availability of metals, metalloid and phosphorus in soils, riverbanks, streambed sediments, fluvial and interstitial water, in two catchments with distinct geomorphology and connectivity, land use and under environmental pressures: (i) irritated productions in Vilariça Riverine; (ii) textile industry and livestock productions in River Vizela. Soils were collected at the end of dry season, selecting the major soil uses in which catchment. The riverbank, streambed sediments and water samples were collected at the end of the dry season and the end of the rainy season.

The quantification of As and metals was done by the aqua regia digestion procedure. The results showed a large range of variation in the contents of the analyzed elements in both catchments. Regarding top soil samples, relative higher contents of Co, Cu, Pb and Zn were observed in Vizela, whereas in Vilariça As, Cd and Ni stood out. In the fluvial sediments from both catchments, the As and metal contents show a similar trend, but with a more complex pattern of distribution in relation to spatial and temporal sampling. To assess the potential mobility and possible origins of these elements, a sequential chemical extraction approach was used, considering five geochemical fractions. The results showed that Cd, Pb, and Cu, are present in higher proportions in the most labile fractions, suggesting the contribution of anthropogenic activities, assigned to distinct sources. In the exchange fraction, the contents of these elements exceed the threshold effect limit and probable effect limit in some sampling sites, indicating a greater potential mobility risk to the water column. Nickel, Co and Cr presented relatively higher contents in the residual fraction, expressing a significant contribution from a lithological source.

Phosphorus was characterized in all the samples, considering total, inorganic and organic P, and bioavailable P. In selected samples, in addition to these parameters, an in-depth study of the following parameters was carried out, which allows the identification of the different forms of P in the materials and an understanding of their lability: fractionation of inorganic P, P adsorption isotherms, maximum retention capacity and degree of saturation in P.

The soils of Vizela presented higher total P contents, and consequently organic and inorganic P. These results were reflected in the evaluation of the most labile P forms, however the higher values of water extractable P observed in Vilariça, for the same fertility class, are indicative of greater susceptibility to losses in this basin. In Vizela soils, P is mostly in the Al-P form, and in Vilariça Ca-P and Fe-P predominate. Regarding land uses, in Vilariça the soils occupied by vines, fruit trees and horticultural crops stand out, and in Vizela horticultural soils due to the high degree of P saturation. On the riverbanks, the most labile P fractions identified situations with high amounts of bioavailable P, in both basins. Although both the maximum P retention capacity and degree of P saturation presented values with little oscillation between basins, the highest values obtained at the end of the rainy season stood out. The adsorption parameters and P analysis identified areas of high risk of P losses in Vilariça and Vizela, confirming the soluble reactive P contents obtained in interstitial water samples. In Vilariça, at the end of the dry season, sediments contribute to the enrichment of the waters in P; on the contrary, at the end of the wet season, runoff waters enriched in P can also contribute to this enrichment, given the high degree of P saturation. In Vizela sediments, the higher degree of P saturation at the end of the dry season stood out.

In summary, these results reveal a great variability of As, Cu, Pb, Zn and P available in the soils, banks and sediments of both basins and, in some situations, the values obtained are indicative of environmental risk for water courses.

Key-words: metals, phosphorus, catchment, soils, sediments.

Índice

| Capítulo 1. Introdução | 1 |
|--|----|
| 1.1. Objetivo | 2 |
| 1.2. Estrutura da tese | 3 |
| Capítulo 2. Revisão bibliográfica | 5 |
| 2.1. Metais e arsénio | 6 |
| 2.1.1. Digestão parcial: extração por aqua regia | |
| 2.1.2. Fracionamento geoquímico de arsenio e metais, metodo de Tessier adaptado 2.1.2. Metais(oide) estudados (As Cd Co Cr Cu Ni Ph Zn) | 15 |
| 2.1.2. Índices de qualidade e de risco ecológico | |
| 2.2. Fósforo | 22 |
| 2.2.1. Caracterização das formas de P | 28 |
| 2.2.2. Mecanismos de adsorção e dessorção | 32 |
| Capítulo 3. Caracterização das bacias hidrográficas | 35 |
| 3.1. A bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça | 35 |
| 3.1.1. Considerações gerais | 35 |
| 3.1.2. Clima | 35 |
| 3.1.3. Características populacionais e económicas | 36 |
| 3.1.4. Características geológicas e geomorfológicas | 37 |
| 3.1.5. Características e usos do solo | 41 |
| 3.2. A bacia hidrográfica do Rio Vizela | 43 |
| 3.2.1. Considerações gerais | 43 |
| 3.2.2. Clima | 43 |

| 3.2.3. Características populacionais e económicas | 43 |
|--|----|
| 3.2.4. Características geológicas e morfológicas | 46 |
| 3.2.5. Características e usos do solo | 49 |
| Capítulo 4. Sistema experimental | 51 |
| 4.1. Amostragem e preparação | 51 |
| 4.1.1. Solos, margens e sedimentos | 51 |
| 4.1.2. Águas intersticiais | 58 |
| 4.1.3. Águas fluviais | 58 |
| 4.2. Caracterização geral dos materiais amostrados | 58 |
| 4.2.1 Solos, margens e sedimentos | 58 |
| 4.2.1.1. Análise granulométrica | |
| 4.2.1.2. Matéria orgânica | 61 |
| 4.2.1.3. pH | 62 |
| 4.2.1.4. Complexo de troca | 63 |
| 4.2.2. Águas intersticiais e fluviais | 65 |
| Águas intersticiais | 65 |
| Águas fluviais | 66 |
| 4.3. Metodologias usadas no estudo dos metais(oide) | 69 |
| 4.3.1. Solos, margens e sedimentos | 69 |
| 4.3.1.1. Digestão com aqua regia | 69 |
| 4.3.1.2. Extração sequencial de arsénio e metais pelo método de Tessier adaptado | 69 |
| 4.3.2. Índices de avaliação da contaminação e risco ecológico | 71 |
| 4.3.2.1. Fator de enriquecimento (EF) | 71 |
| 4.3.2.2. Índice de geoacumulação (Igeo) | |
| 4.3.2.3. Fator individual de contaminação (ICF) | 73 |
| 4.3.2.4. Avaliação de risco ecotoxicológico (RAC) | 73 |
| 4.3.3. Águas intersticiais | 74 |

| 4.3.4. Águas fluviais | 74 |
|---|-----|
| 4.4. Metodologias usadas no estudo do fósforo | 74 |
| 4.4.1. Solos, margens e sedimentos | 74 |
| 4.4.1.1. Método de ignição: fósforo total, inorgânico e orgânico | |
| 4.4.1.2. Extração de P com água (P-H ₂ O) | |
| 4.4.1.3. Extração de P com membranas de troca aniónica (P-MTA) | |
| 4.4.1.4. Fracionamento do fósforo | |
| 4.4.1.5. Fósforo, ferro e alumínio extraídos pelo método do oxalato de amónio | |
| 4.4.1.6. Isotermas de adsorção | |
| 4.4.2. Águas intersticiais (PSR, PTD e PT) | |
| 4.5. Tratamento estatístico de dados | |
| Capítulo 5. Resultados e discussão | |
| 5.1. Caracterização dos metais(oide) nos materiais amostrados | |
| 5.1.1. Digestão Parcial | |
| Arsénio | |
| Cádmio | |
| Cobalto | |
| Cobre | |
| Crómio | |
| Níquel | |
| Chumbo | |
| Zinco | |
| 5.1.2. Fracionamento geoquímico dos metais(oide) | 116 |
| Arsénio | |
| Cádmio | 127 |
| Ferro e manganês | |
| Cobalto, níquel e crómio | |
| Cobre, chumbo e zinco | |
| 5.1.2.1. Relações entre os metais(oide) e as propriedades dos solos | |

| 5.1.3. Avaliação da contaminação e risco ecológico | 164 |
|--|--|
| 5.1.3.1. Fator de enriquecimento | 164 |
| 5.1.3.2. Índice de geoacumulação | 166 |
| 5.1.3.3. Fator individual de contaminação | 168 |
| 5.1.3.4. Avaliação de risco ecotoxicológico – RAC | 170 |
| 5.2. Caracterização dos teores de metais(oide) presentes nas amostras de águas | 174 |
| 5.2.1. Águas fluviais | 174 |
| 5.2.2. Águas intersticiais | 176 |
| 5.3. Caracterização do fósforo nos materiais amostrados | 185 |
| 5.3.1. Fósforo total (Pt), inorgânico (Pi) e orgânico (Po) | 185 |
| Solos | 186 |
| Margens | 188 |
| Sedimentos | 191 |
| 5.3.2. Fósforo extraível | 194 |
| Solos: P-H ₂ O e P-MTA | 195 |
| Margens: P-H ₂ O e P-MTA | 198 |
| Sedimentos: P-H ₂ O e P-MTA | 201 |
| 5.3.2.1. Relação entre o P extraível por membranas de troca aniónica e o P extraível em ág | gua 203 |
| 5.3.3. Fracionamento do P pelo método de Chang e Jackson | 205 |
| Solos | 207 |
| Margens | 208 |
| Sedimentos | 213 |
| 5.3.3.1. Relação entre as frações de P e os parâmetros de caracterização físico-química, P _t , P-H ₂ O e P-MTA | , P _i , P _o , 215 |
| 5.3.4. Fósforo, ferro e alumínio extraídos segundo a metodologia de oxalato de amón | nio220 |
| 5.3.4.1. Capacidade de retenção e grau de saturação de P | 221 |
| 5.3.4.2. Correlação entre o Pox, Feox, Alox, CMRP e GSP com parâmetros de caracterização químicos e com métodos de extração do P |) físico- 228 |
| 5.3.5. Isotermas de adsorção de P | 234 |

| 5.3.5.1. Correlação entre $S_{máx}$, S_0 e EPC ₀ com parâmetros físico-químicos e de cara | cterização do |
|---|---------------|
| fósforo | |
| 5.3.6. Águas intersticiais | 242 |
| Capítulo 6. Conclusões | 251 |
| Capítulo 7. Referências bibliográficas | 257 |
| Capítulo 8. Anexos | |

Índice de figuras

| Figura 1. Potenciais fontes de metais(oides) no ambiente (adaptado de Garbarino et al., 1995)7 |
|---|
| Figura 2. O ciclo do P no solo (adaptado de Vadas e Sims, 2014) |
| Figura 3. Mapa geológico da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça (Adaptado da Carta Geológica de Portugal, Escala 1:200 000)40 |
| Figura 4. Uso dos solos na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça (modificado de Carta dos Solos do Nordeste de Portugal, à escala 1:100 000 (Agroconsultores/Coba, 1991)42 |
| Figura 5. Mapa geológico da bacia hidrográfica do Rio Vizela (Adaptado da Carta Geológica de Portugal, Escala 1:200 000) |
| Figura 6. Uso dos solos na bacia hidrográfica do Rio Vizela (modificado de Carta dos Solos do Nordeste de Portugal, à escala 1:100 000 (Agroconsultores/Coba, 1991)49 |
| Figura 7. Pontos de amostragem selecionados na rede de drenagem da bacia hidrográfica do Rio Vizela (A) da Ribeira da Vilariça (B) |
| Figura 8. Fotografias dos locais correspondentes aos pontos de amostragem de margens e de sedimentos na bacia hidrográfica de Vilariça |
| Figura 9. Fotografias dos locais correspondentes aos pontos de amostragem de margens e de sedimentos na bacia hidrográfica de Vizela |
| Figura 10. Distribuição dos teores de As (mg kg ⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E e F) e de sedimentos (G e H – fração <2mm; I e J – fração <63 μ m) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, |
| • valor <i>outlier</i> e $ - $ intervalo sem valor <i>outlier</i> ; n.d. – nao determinado; # – inferior ao limite de deteção (< 1.00 mg As kg ⁻¹). () TEL 5.9 mg As kg ⁻¹ . () PEL 17 mg As kg ⁻¹ . (Continua)85 |
| Figura 11. Distribuição dos teores de Cd (mg kg ⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63 μ m) nas bacias hidrográficas de |
| Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, □ 25% - 75% dos valores, — mediana, valor <i>outlier</i> e intervalo sem valor <i>outlier</i>; n.d. – não determinado; # – inferior ao limite de deteção (< 0.25 mg Cd kg⁻¹). () TEL 0.6 mg Cd kg⁻¹. () PEL 3.5 mg Cd kg⁻¹. (Continua). 89 |

Figura 14. Distribuição dos teores de Cr (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, _____ mediana, • valor outlier e |–| intervalo sem valor outlier; n.d. – não determinado. TEL 35.7 mg kg⁻¹; PEL 197 mg kg⁻¹ (Continua). ______101

| Figura 18. Distribuição dos teores de As (mg kg-1) pelas várias frações geoquímicas, para as |
|---|
| amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m) das bacias |
| de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante |
| Figura 19. Distribuição dos teores de Cd (mg kg ⁻¹) pelas várias frações geoquímicas, para as amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m) das bacias |
| de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante |
| Figura 20. Distribuição dos teores de ferro pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m, ES e EH) das bacias de Vilariça |
| e Vizela, no sentido montante para jusante |
| Figura 21. Distribuição dos teores de manganês pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m, ES e EH) das bacias de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante |
| Figura 22. Distribuição dos teores de cobalto, níquel e de crómio pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 µm, ES e EH) de Vilariça. |
| Figura 23. Distribuição dos teores de cobalto, níquel e de crómio pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 µm, ES e EH) de Vizela |
| Figura 24. Distribuição dos teores de cobre, chumbo e de zinco pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 µm, ES e EH) de Vilariça |
| Figura 25. Distribuição dos teores de cobre, chumbo e de zinco pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 µm, ES e EH) de Vizela |
| Figura 26. Diagramas de caixa para o fator de enriquecimento de metais(oide) nas amostras de solos, margens e de sedimentos das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela. (- EF igual a 1.5) |

| Figura 27. Diagrama de caixa para o fator de enriquecimento de cádmio determinado nas amostras |
|---|
| de margens e sedimentos das bacias hidrográficas da Ribeira de Vilariça (A) e do Rio Vizela (B), |
| para as duas épocas de amostragem166 |
| Figura 28. Distribuição dos teores de As, Cd, Cu, Pb e Zn (µg L ⁻¹) nas amostras de águas fluviais |
| de Vilariça e de Vizela, em ambas as épocas de amostragem175 |
| Figura 29. Distribuição espacial dos teores de Cu (µg L ⁻¹) obtidos para as amostras de sedimentos |
| de Vilariça (A) e Vizela (B), em ambas as épocas de amostragem176 |
| Figura 30. Diagramas de caixa dos teores de P_t (mg $P kg^{-1}$) das amostras de solo da (A) Vilariça e |
| (B) Vizela, de acordo com o uso do solo. Em X é o valor médio, \square 25% - 75% dos valores, — |
| mediana, • valor outlier e $\left -\right $ intervalo sem valor outlier. Rácio P_i / P_o nas amostras de solos de |
| Vilariça (C) e Vizela (D), de acordo com os diferentes usos do solo187 |
| Figura 31. Teores de P_t (mg P kg ⁻¹) das amostras de margens da ribeira da Vilariça (A e B) e do rio |
| $Vizela \ (E \ e \ F). \ R\acute{a}cio \ P_i/P_o \ das \ amostras \ de \ margens \ da \ ribeira \ da \ Vilariça \ (C \ e \ DF) \ e \ do \ rio \ Vizela$ |
| (G e H), (n.d. não determinado). Continua |
| Figura 32. Teores de Pt (mg Pkg ⁻¹) das amostras de sedimentos de Vilariça (A) e Vizela (B). Rácio |
| P _i /P _o das amostras de sedimentos de Vilariça (C) e Vizela (D)193 |
| Figura 33. Diagramas de caixa do P-H ₂ O (A e B) e de P-MTA (C e D), em mg P kg ⁻¹ , das amostras |
| de solo da Vilariça e Vizela, de acordo com o uso do solo. Em X é o valor médio, \square 25% - 75% |
| dos valores, — mediana, • valor outlier e $ - $ intervalo sem valor outlier197 |
| Figura 34. Teores de P-H ₂ O e P-MTA (mg P kg ⁻¹) das amostras de margens da ribeira da Vilariça |
| (A, P-H ₂ O margem direita; B, P-H ₂ O margem esquerda; C, P-MTA margem direita; D, P-MTA |
| margem esquerda) e do rio Vizela (E, P-H ₂ O margem direita; F, P-H ₂ O margem esquerda; G, P- |
| MTA margem direita; H, P-MTA margem esquerda)200 |
| Figura 35. Teores de P-H ₂ O e P-MTA (mg P kg ⁻¹) das amostras de sedimentos de Vilariça (A e C) |
| e Vizela (B e D)202 |
| Figura 36. Equações de regressão entre as quantidades de P extraídas pelo método das membranas |
| de troca aniónica (P-MTA) e pela extração em água (P-H2O) observada nos solos de Vilariça e |
| Vizela |

Figura 39. Somatório de todas as frações e frações mais ativas (mg P kg⁻¹) nas amostras de sedimentos de Vilariça (A) e Vizela (B), segundo a época de amostragem, ES e EH......213

Figura 41. Capacidade máxima de retenção de P (CMRP, A e B) e grau de saturação em P (GSP, C e D) das amostras de solos da ribeira de Vilariça (A e C) e do rio Vizela (B e D) (---- GSP 25%).

Figura 44. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, A e B) e grau de saturação em P (GSP, C e D), das amostras de sedimentos de Vilariça (A e C) e Vizela (B e D) (---- GSP 25%).228

| Figura 47. Diagramas de caixa, para comparação dos valores de EPC_0 (A), P-H ₂ O (B), S _{máx} (C) e |
|--|
| GSP (D) entre os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça241 |
| Figura 48. Diagramas de caixa, para comparação dos valores de EPC ₀ (A), P-H ₂ O (B), S _{máx} (C) e |
| GSP (D) entre os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vizela241 |
| Figura 49. Teores de PT determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas bacias |
| de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante- |
| jusante. (100 µg PT L ⁻¹) |
| Figura 50. Partição do PT entre PTD e PP, expressa em percentagem, nas amostras de águas |
| intersticiais das bacias de Vilariça (A) e Vizela (B), organizados de acordo com épocas de |
| amostragem e sentido montante-jusante |
| Figura 51. Teores de PTD determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas |
| bacias de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido |
| montante-jusante |
| Figura 52. Partição do PTD entre PSR e PHD, expressa em percentagem, nas amostras de águas |
| intersticiais das bacias de Vilariça (A) e Vizela (B), organizados de acordo com épocas de |
| amostragem e sentido montante-jusante |
| Figura 53. Relação entre o PTD (µg P L ⁻¹) e PSR (µg P L ⁻¹) nas águas intersticiais da Ribeira da |
| Vilariça (A) e Rio Vizela (B) |
| Figura 54. Teores de PSR determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas |
| bacias de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido |
| montante-jusante |
| Figura 55. Teores de PSR das amostras de águas intersticiais e a média de EPC ₀ das amostras de |
| margens (direita e esquerda) e de sedimentos, nas bacias de Vilariça (A e B) e de Vizela (C e D), |

organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante......248

Índice de tabelas

| Tabela 1. Concentrações médias de metais(oide) (mg kg ⁻¹) em solos na Europa e no Mundo e, produção mundial (em toneladas) entre 1973 a 2010 (adaptado de Alloway, 2013 ^{a,b}) |
|---|
| Tabela 2. Teores médios de metais(oide) em fertilizantes orgânicos e inorgânicos, concentração média na crusta Terrestre (mg kg ⁻¹ , expresso em peso seco) (adaptado de Sager, 2007; Taylor et al., 2016) |
| Tabela 3. Valores de referência para metais(oide) em solos (de acordo com o uso do solo) e sedimentos (mg kg ⁻¹ peso seco) (adaptado de Smith et al., 1996; MacDonald et al., 2000; APA, 2019) |
| Tabela 4. Número de empresas nos municípios de Vila Flor e Torre de Moncorvo em 2011.Adaptado de INE, 2013 |
| Tabela 5. Número de empresas nos municípios de Fafe, Vizela e Santo Tirso em 2011. Adaptadode INE, 2013 |
| Tabela 6. Amostras de solos da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça: enquadramentogeográfico, altitude e uso e classificação dos solos.52 |
| Tabela 7. Amostras de solos da bacia hidrográfica do Rio Vizela: enquadramento geográfico,altitude e uso e classificação dos solos |
| Tabela 8. Número de amostras recolhidas em cada bacia e época de amostragem, ES e EH58 |
| Tabela 9. Estatística descritiva dos resultados obtidos nas frações granulométricas dos solos,margens e sedimentos amostrados nas duas bacias hidrográficas |
| Tabela 10. Estatística descritiva dos teores de matéria orgânica (g kg ⁻¹) obtidos nos solos, margens e sedimentos, das duas bacias hidrográficas61 |
| Tabela 11. Estatística descritiva dos valores de pH (H ₂ O) dos solos, margens e sedimentos, amostrados nas duas bacias hidrográficas |

| $Tabela \ 12. \ Estatística \ descritiva \ do \ complexo \ de \ troca \ (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^{2+}, H^+ \ e \ Al^{3+}), \ capacidade \ and \ and$ |
|--|
| de troca catiónica efetiva e acidez potencial das amostras de solos, margens e sedimentos, |
| amostrados nas duas bacias hidrográficas64 |
| Tabela 13. Estatística descritiva dos parâmetros químicos determinados nas amostras de água |
| intersticial das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela |
| Tabela 14. Estatística descritiva dos parâmetros químicos avaliados nas águas fluviais das bacias |
| hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela |
| Tabela 15. Número de amostras selecionadas para os métodos de ignição, fracionamento de Chang |
| e Jackson, método do oxalato e isotermas de adsorção75 |
| Tabela 16. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos, |
| margens (ES, EH) e sedimentos (ES, EH) da bacia hidrográfica de Vilariça82 |
| Tabela 17. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos, |
| margens (ES, EH) e sedimentos (ES, EH) da bacia hidrográfica de Vizela |
| Tabela 18. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de As (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela |
| Tabela 19. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cd (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela91 |
| Tabela 20. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Co (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela95 |
| Tabela 21. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cu (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela99 |

| Tabela 22. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
|---|
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cr (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela103 |
| Tabela 23. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Ni (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela107 |
| Tabela 24. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Pb (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela111 |
| Tabela 25. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 |
| fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Zn (mg |
| kg ⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela115 |
| Tabela 26. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos das |
| bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela118 |
| Tabela 27. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de sedimentos |
| (< 2 mm e < 63 µm, ES e EH) da bacia hidrográfica de Vilariça. Continua119 |
| Tabela 28. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de sedimentos |
| (< 2 mm e < 63 µm, ES e EH) da bacia hidrográfica de Vizela. Continua121 |
| Tabela 29. Teores de As (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com |
| o uso do solo, de Vilariça e de Vizela125 |
| Tabela 30. Teores de As (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e |
| < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua125 |
| Tabela 31. Teores de As (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e |
| < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, de Vizela126 |
| Tabela 32. Teores de Cd (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com |
| o uso do solo, de Vilariça e de Vizela. Continua |

| Tabela 33. Teores de Cd (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e |
|---|
| < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça130 |
| Tabela 34. Teores de Cd (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e |
| < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, de Vizela131 |
| Tabela 35. Teores de Fe e Mn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo |
| com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela135 |
| Tabela 36. Teores de Fe e Mn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 |
| mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua136 |
| Tabela 37. Teores de Fe e Mn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 |
| mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua |
| Tabela 38. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de |
| acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela143 |
| Tabela 39. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< |
| $2 \text{ mm} \text{ e} < 63 \mu\text{m})$ para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua144 |
| Tabela 40. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< |
| $2 \text{ mm} \text{ e} < 63 \mu\text{m})$ para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua146 |
| Tabela 41. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de |
| acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela153 |
| Tabela 42. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos |
| (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua154 |
| Tabela 43. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos |
| $(<2$ mm e <63 $\mu m)$ para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua156 |
| Tabela 44. Coeficientes de correlação entre os teores de metais(oide) nos solos em cada fração |
| geoquímica com as propriedades do solo. Continua160 |
| Tabela 45. Coeficientes de correlação entre os teores de metais(oide) nos sedimentos < 2mm em |
| cada fração geoquímica com as propriedades dos sedimentos < 2mm. Continua |

| Tabela 46. Classificação e resultados de I _{geo} para amostras de solos, margens e sedimentos da bacia de Vilarica e de Vizela. Continua |
|---|
| Tabela 47. Classificação e resultados do ICF nas amostras de solos e sedimentos da bacia de Vilariça e de Vizela |
| Tabela 48. Avaliação da disponibilidade da fração #1 nas amostras de solos e sedimentos da bacia de Vilariça e de Vizela, para o risco de espécies aquáticas de acordo com o critério RAC171 |
| Tabela 49. Síntese dos parâmetros determinados na avaliação da contaminação e risco ecológico. 172 |
| Tabela 50. Resumo estatístico descritivo dos teores de As, Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Pb e Zn nas amostras de águas fluviais provenientes das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, para as duas épocas de amostragem, ES e EH, em setembro/outubro de 2016 e maio/junho de 2017, respetivamente |
| Tabela 51. Síntese dos metais(oide) com teores acima do TEL e PEL, obtidos na digestão com aqua regia e na fração mais lábil (sais solúveis, catiões de troca e carbonatos) da análise por extração sequencial. São indicadas as amostras de sedimentos com valores elevados, fração granulométrica ($<2 \text{ mm}$, $<63 \square$ m) e época de amostragem (ES, EH) |
| Tabela 52. Síntese dos metais(oide) com associação preferencial aos óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos e cristalinos (VI – Vilariça; Vz – Vizela) |
| Tabela 53. Estatística descritiva relativa aos teores de P_t , $P_i e P_o (mg P kg^{-1})$ obtida nos diferentes materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo |
| Tabela 54. Resultado da análise de dados (ANOVA 1 fator, efeito uso do solo) do Pt e rácio Pi/Po das amostras de solos de Vilariça e Vizela |
| Tabela 55. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) do Pt e Pi/Po das amostras de margens de Vilariça e Vizela |
| Tabela 56. Teores de Pt e (mg p kg ⁻¹) e Pi/Po, médias segundo época e ponto de amostragem, nas margens direita e esquerda de Vilariça e Vizela |

| Tabela 57. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem |
|---|
| e interação época*ponto) para o P_t e rácio P_i / P_o das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela. |
| |
| |
| Tabela 58. Teores de P_t e rácio P_i/P_o , médias segundo ponto de amostragem e época, nos sedimentos |
| de Vilariça e Vizela |
| Tabela 59. Estatística descritiva relativa aos resultados de P-H ₂ O e P-MTA (mg P kg ⁻¹) obtida nos |
| diferentes materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo195 |
| Tabela 60. Teores médios de P-H ₂ O e P-MTA (mg P kg ⁻¹) para solos de Vilariça e de Vizela, por |
| uso do solo. Resultado da ANOVA de 1 fator para o efeito do uso do solo197 |
| Tabela 61. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem |
| e interação época*ponto) para o P-H ₂ O e P-MTA das amostras de margens de Vilariça e Vizela. |
| |
| Tabela 62. Teores de P-H ₂ O e de P-MTA (mg P kg ⁻¹), médias segundo época e ponto de |
| amostragem, nas margens direita e esquerda de Vilariça e Vizela |
| Tabela 63. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem |
| e interação época*ponto) para o P-H2O e P-MTA das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela. |
| |
| Tabela 64. Teores de P.H.O. e de P.MTA (ma n ka^{-1}) médias segundo época e ponto de |
| rabela 04. reoles de 1-1120 e de 1-1011A (ling p kg), medias segundo epoca e ponto de |
| amostragem, nos sedimentos de vilariça e vizeia. Continua201 |
| Tabela 65. Equações de regressão linear entre P-H2O e P-MTA para solos, margens, sedimentos e |
| conjunto de materiais, nas bacias da ribeira da Vilariça e rio Vizela204 |
| Tabela 66 Estatística descritiva relativa às frações de P obtidas com recurso ao médodo de |
| fracionamento de Chang e Jackson, dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça e |
| de Vizela |
| Tabala 67. Taoras módios do $P(mg P ko^{-1} \%)$ obtidos, frações mais ativas nos solas do Vilarios o |
| da Vizala, sagundo o uso do solo |
| UE V IZEIA SEQUIDO O HSO OO SOLO 708 |

| Tabela 68. Teores de P (mg P kg-1, %) pelas várias frações nas margens direita e esquerda de |
|---|
| Vilariça e de Vizela, por época de amostragem. Continua |
| Tabela 69. Teores de P (mg P kg ⁻¹ , %) pelas várias frações nos sedimentos de Vilariça e de Vizela, |
| por época de amostragem214 |
| Tabela 70. Matriz de correlação de Pearson entre as frações de P obtidas e propriedades físico- |
| químicas dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça217 |
| Tabela 71. Matriz de correlação de Pearson entre as frações de P obtidas e propriedades físico- |
| químicas dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vizela218 |
| Tabela 72. Estatística descritiva relativa aos resultados de Pox, Feox e Alox, obtida nos diferentes |
| materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo |
| Tabela 73. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem |
| e interação época*ponto) dos índices CMRP e GSP das amostras de margens de Vilariça e Vizela. |
| |
| Tabela 74. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, mmol P kg ⁻¹) e de grau de saturação em |
| P (GSP, %), médias segundo época e ponto de amostragem, nas margens direita e esquerda de |
| Vilariça e Vizela |
| Tabela 75. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem |
| e interação época*ponto) para a CMRP e GSP das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela. |
| |
| Tabela 76. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, mmol P kg ⁻¹) e grau de saturação em P |
| (GSP, %), médias segundo ponto de amostragem e época, nos sedimentos de Vilariça e Vizela. |
| |
| Tabela 77. Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros e índices determinados na extração |
| com oxalato e as propriedades físico-químicas e e os parâmetros do fósforo dos materiais |

provenientes da bacia hidrográfica da ribeira de Vilariça......232

| Tabela 78. Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros e índices determinados na extração |
|--|
| com oxalato e as propriedades físico-químicas e e os parâmetros do fósforo dos materiais |
| provenientes da bacia hidrográfica do rio Vizela233 |
| Tabela 79. Estatística descritiva relativa aos parâmetros determinados pelo modelo de Langmuir |
| modificado, para os materiais amostrados na bacia de Vilariça |
| Tabela 80. Estatística descritiva relativa aos parâmetros determinados pelo modelo de Langmuir |
| modificado, para os materiais amostrados na bacia de Vizela. Continua |
| Tabela 81. Matriz de correlação de Pearson entre $S_{máx}$, S_0 e EPC ₀ com parâmetros de caracterização |
| físico-químicos e com o P extraído pelos métodos anteriores, para os materiais amostrados na bacia |
| hidrográfica de Vilariça |
| Tabela 82. Matriz de correlação de Pearson entre Smáx, S0 e EPC0 com parâmetros de |
| caracterização físico-químicos e com o P extraído pelos métodos anteriores, para os materiais |
| amostrados na bacia hidrográfica de Vizela238 |
| Tabela 83. Equações de regressão linear entre o EPC ₀ e P-H ₂ O e GSP |

Lista de abreviaturas

 \sum C&J Somatório de todas as frações de C&J

 \sum frações ativas Somatório das frações mais ativas de C&J

- Al_{ox} Alumínio extraível pelo oxalato de amónio
- AP Acidez potencial
- APA Associação Portuguesa do Ambiente
 - AT Acidez de troca
- B.R. Baixo risco
- C&J Chang e Jackson
- C.A. Contaminação alta
- C.B. Contaminação baixa
- C.C. Contaminação considerável
- C.M. Contaminação moderada
- CBD Citrato-bicarbonato-ditionito
- CBPA Código de boas práticas agrícolas
- CMRP Capacidade máxima de retenção de fósforo
- CTCe Capacidade de troca catiónica efetiva
- DAP Fosfato diamónio
- DOP Denominação de origem protegida
 - EF Fator de enriquecimento (enrichment factor)
 - EH Época húmida, maio, junho de 2017
 - eH Potencial redox
- EPC₀ Concentração de fósforo em equilibrio
 - ES Época seca, setembro, outubro de 2016
- Feox Ferro extraível pelo oxalato de amónio
- GSP Grau de saturação em fósforo
- ICF Fator individual de contaminação (individual contamination factor)
- Igeo Índice de geoacumulação
- INE Instituto Nacional de Estatística

IPMA Instituto Português do Mar e da Atmosfera

- k Energia de ligação
- MO Matéria orgânica
- NPK Fertilizantes de azoto, fósforo e potássio
- ODSs Objetivos de desenvolvimento sustentável
 - PEL Probable effect level
- P-H₂O Fósforo extraído em água
 - PHD Fósforo hidrolisável dissolvido
 - Pi Fósforo inorgânico
- P-MTA Fósforo extraído por membranas de troca aniónica
 - Po Fósforo orgânico
 - Pox Fósforo extraível pelo oxalato de amónio
 - PP Fósforo particulas
 - PSR Fósforo solúvel reativo
 - Pt Fósforo total
 - PT Fósforo total, nas amostras de águas intersticiais
 - PTD Fósforo total dissolvido
 - R.A. Risco alto
 - R.M. Risco médio
- R.M.A. Risco muito alto
 - RAC Código de avaliação de risco (risk assessment code)
 - S₀ Quantidade de fósforo inicialmente adsorvida
 - SAU Superfície agrícola utilizada
 - Smáx Quantidade máxima de fósforo adsorvido
 - SP Superfosfato
 - TEL Threshold effect level
 - WHO Organização mundial de saúde (*world health organization*)

Capítulo 1. Introdução

Ellis e Ramankutty (2008) apresentam a densidade populacional como um bom indicador da intensidade da interação humana com o ecossistema, estes autores caracterizam as principais atividades antrópicas presentes por todo o mundo. Com o aumento da população mundial, o sistema agrícola necessitou de sofrer alterações, de forma a atingirem-se níveis elevados de produtividade; para tal, recorreu-se a elevados inputs de fertilizantes e pesticidas, que se traduzem posteriormente em perdas de nutrientes e metais para o ambiente (Green et al., 2005; Foley et al. 2005, 2011; Van Meter et al., 2016). Assim, a densidade populacional, em zonas rurais e urbanas, encontra-se amplamente associada à atividade agrícola intensiva (Ellis e Ramankutty, 2008). Na Europa, destacam-se as culturas anuais, misturas de árvores e áreas de cultivo de sequeiro, como principais fontes antrópicas (Ellis e Ramankutty, 2008).

Em Portugal continental, dados de 2010 indicam que florestas e solos agrícolas são os usos e ocupação do solo predominantes, cada um deles com cerca de 35 % no território continental (Meneses et al., 2014). Meneses et al., (2014) observaram que no ano de 2010 matos, culturas temporárias de sequeiro e florestas resinosas (cerca de 11.4 %, 9.3 % e 9 %, respetivamente) eram os usos do solo com maior representatividade em Portugal continental.

Estudos recentes suportam as preocupações com perdas existentes nos solos agrícolas (Valle et al., 2014; Emmerson et al. 2016) relativamente à transferência de fósforo (P), metais e contaminantes orgânicos, para sedimentos fluviais e consequentemente, para o ambiente aquático (Tilman et al., 2002). O clima, a topografia, as práticas agrícolas e as diferentes propriedades físico-químicas do solo, influenciam o transporte de contaminantes entre solos e sedimentos e, consequentemente, para reservatórios de água, suscetíveis de causarem problemas ambientais e de saúde pública (Van Meter et al., 2016). Os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODSs) vão de encontro das preocupações para uma gestão sustentável da água. Alguns dos principais objetivos da Agenda 2030 são (i) a implementação da gestão integrada dos recursos hídricos; (ii) proteger e restaurar ecossistemas relacionados com a água; (iii) melhor a qualidade da água, reduzindo a poluição (BCSD Portugal, 2022).

O presente estudo foi conduzido em duas bacias hidrográficas situadas no Norte de Portugal, a Ribeira da Vilariça e o Rio Vizela, selecionadas devido às suas diferenças edafo-climáticas e de uso do solo. A bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça é uma sub-bacia da bacia hidrográfica do Rio Sabor, na qual predominam os solos agrícolas e solos ocupados por floresta, sendo uma zona rural, os centros urbanos encontram-se dispersos em pequenas vilas e aldeias, distribuídas pela bacia (Sanches Fernandes et al., 2018), caracterizada por um clima quente e seco, com precipitação reduzida (Santos et al, 2017). A bacia hidrográfica do Rio Vizela integra a bacia hidrográfica do Rio Ave, na qual predominam maioritariamente solos de pasto em conjunto com centros urbanos e áreas industrializadas (Sanches Fernandes et al., 2018), apresentando um clima ameno e elevada taxa de precipitação (Santos et al. 2017).

1.1. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo da transferência de arsénio, metais e fósforo, nos sistemas solo-sedimentos-águas fluviais, em duas bacias hidrográficas com características climáticas, ambientais e sociais distintas. Assim, este estudo pretende ser uma contribuição para o conhecimento do estado ambiental, através da avaliação e previsão da suscetibilidade a perdas destes contaminantes, em cada bacia hidrográfica.

Para a prossecução do objetivo geral, foi necessário avaliar a qualidade dos materiais amostrados, relativamente a teores dos contaminantes em frações geoquímicas com diferentes significados ambiental e agronómico. Assim, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- 1. Caracterização físico-química dos materiais amostrados nas duas bacias hidrográficas;
- Avaliar os teores parciais de As e metais e o seu fracionamento químico, para a avaliação da contaminação e do risco ecológico, em solos, margens e sedimentos;
- 3. Avaliar os teores de metais e arsénio nas águas intersticiais e fluviais;
- Caracterização das formas de P, pela avaliação dos teores de P lábil e biodisponível, e pelo fracionamento químico do P inorgânico;
- Determinação do grau de saturação em P e da capacidade máxima de retenção de P pelos solos, margens e sedimentos, bem como da concentração de equilíbrio de P, de forma a compreender a suscetibilidade a perdas de P;
- Avaliar os teores de P solúvel reativo, P total dissolvido e P total nas águas intersticiais.
 Estabelecimento dos sedimentos como fonte ou reservatório de P nos cursos de água.

1.2. Estrutura da tese

Capítulo 1. Introdução – apresenta-se uma breve nota introdutória de contextualização do trabalho, descrevendo-se o objetivo principal do mesmo, bem como os objetivos secundários.

Capítulo 2. Revisão bibliográfica – apresenta-se um enquadramento da problemática ambiental de metais, arsénio e fósforo, vias de entrada antropogénicas, bem como a justificação da escolha das metodologias a usar na determinação dos mesmos.

Capítulo 3. Caracterização das bacias hidrográficas – caracterização pormenorizada das bacias, relativamente a: densidade populacional e económica, uso do solo, clima, geologia.

Capítulo 4. Sistema experimental – descrição das metodologias usadas, bem como alguns resultados de caracterização físico-química dos materiais amostrados.

Capítulo 5. Resultados e Discussão – apresentação e discussão dos resultados obtidos, onde se separam os resultados obtidos para solos, margens, sedimentos e águas intersticiais

Capítulo 6. Conclusões

Capítulo 7. Referências bibliográficas

Capítulo 8. Anexos

Capítulo 2. Revisão bibliográfica

O crescimento constante da população mundial requer uma maior necessidade de suprir as necessidades primárias do ser humano, surgindo, assim, a necessidade de intensificar e aumentar o sistema de produção agropecuário, com recurso a fertilizantes, fitofármacos, pesticidas, suplementos alimentares de crescimento e medicamentos, (Firbank et al., 2008; Alexandratos e Buinsma, 2012; Morand e Lajaunie, 2018). Com o crescimento da população, também as áreas urbanas e industriais cresceram consideravelmente, aumentando proporcionalmente a produção de resíduos e de efluentes (United Nations, 2019). Assim, aumento da atividade antrópica intensifica e/ou cria novas vias de entrada de poluentes no ecossistema terrestre e aquático, e perturbando os seus equilíbrios (Ellis e Ramankutty, 2008; Morand e Lajaunie, 2018).

O enriquecimento dos solos em metais, metaloides e fósforo, acompanhou o aumento da densidade populacional e da intensificação agrícola (Ellis e Ramankutty, 2008; Mahendranathan e Thaya, 2018; Morand e Lajaunie, 2018), tornando-se importante caracterizar a capacidade de retenção dos solos, de forma a prevenir perdas destes elementos para o sistema sedimentos – águas, já que concentrações excessivas nestes ecossistemas são prejudiciais (Withers et al., 2014; Tang et al., 2015; Hou et al., 2020).

O presente trabalho centra-se no estudo de metais e arsénio, que passarei a designar metais(oide), e fósforo. Estes elementos são constituintes de fertilizantes químicos e orgânicos, fitofármacos, suplementos alimentares e de crescimento das produções animais, sendo também utilizados na indústria e frequentemente fazem parte da composição dos efluentes urbanos e industriais. Assim, são suscetíveis de provocar problemas ambientais no meio envolvente, tais como toxicidades por metais(oide) nas plantas, animais aquáticos ou ser humano, ou ainda problemas de eutrofização das águas de superfície associados a quantidades excessivas de P (Daniel et al., 1998; Agudelo et al., 2011; Hongthanat et al., 2011; Ahmad et al., 2015; Copaja et al., 2016; Hongthanat et al., 2016; Ali et al., 2019). O estudo decorreu nas bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, ambas situadas na região Norte de Portugal, mas com características urbanas, industriais e agropecuárias muito distintas. A bacia da Ribeira da Vilariça, pertencente ao distrito de Bragança, enquadra uma forte componente agrícola atualmente em expansão devido, em parte, à recente implementação do regadio. A bacia do Rio Vizela abrange os distritos do Porto e Braga, sendo uma região fortemente industrializada coexistente com uma agricultura centrada na produção agropecuária.

Através do presente trabalho pretende-se caracterizar os metais(oide) e o fósforo em diversos materiais estudados provenientes de ambas as bacias (solos, margens e sedimentos), assim como estudar os principais mecanismos que levam à retenção e ou libertação de metais (oide) e de P, que podem potencialmente contribuir para o enriquecimento das águas nestes elementos.

2.1. Metais e arsénio

Os metais(oides) ocorrem naturalmente no ambiente, provenientes de diferentes fontes litológicas. A litologia dos solos é o principal fator influenciador da concentração total de metais(oide) em solos (Alloway, 2013^{a,b}). A composição mineralógica dos solos influência as suas propriedades físico-químicas, principalmente a capacidade de adsorção de aniões e catiões, importantes na capacidade de os solos reterem metais(oide), tornando-os mais os menos disponíveis para as culturas instaladas ou a perdas para o ambiente (Adriano, 2001; Alloway, 2013^b; Khan et al., 2018).

Para além das vias de entrada naturais, os metais(oides) são libertados no ambiente principalmente através de fontes antrópicas, tendo impacto negativo no sistema solos-sedimentos-rede hidrográfica envolvente (Figura 1) (Alloway, 2013). A sua utilização encontra-se presente no nosso dia-a-dia, desde a atividade agropecuária (micronutrientes, suplementos de crescimento, pesticidas, fertilizantes) à atividade industrial (indústria metalúrgica, farmacêutica, cosmética, têxtil, automóvel, eletrónica, entre outras). Contudo, quando presentes em elevadas concentrações podem originar problemas ambientais e de saúde pública (Wuana e Okieimen, 2011; Tóth et al., 2016; Hurley er al., 2017). Assim, é importante a caracterização dos metais(oides) em solos de áreas agrícolas, urbanas e industriais, em sedimentos de sistemas fluviais, de forma a monitorizar o transporte e caracterização da qualidade ambiental de sistemas terrestres e aquáticos (Stone e

Droppo, 1996; Wuana e Okieimen, 2011; Yang et al., 2016; Tóth et al., 2016^a, 2016; Palleiro et al., 2016; Lundy et al, 2017; Kelepertzis et al., 2018).



Figura 1. Potenciais fontes de metais(oides) no ambiente (adaptado de Garbarino et al., 1995).

Em 1988, Nriagu alertou para o perigo do envenenamento silencioso do ambiente por metais(oides), realçando as emissões de metais tóxicos e os problemas de saúde públicos que daí advêm, apresentando uma série de dados relativos à produção primária de metais entre os anos de 1930 a 1985. Todavia, o problema de contaminação de solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, bem como de organismos vivos por metais e metaloides é ainda um problema da sociedade atual (Gupta et al., 2014; Ali e Khan, 2017; Ali, et al., 2019; Haronn et al., 2019; Vardhan et al., 2019; Huang, et al., 2020; Guo et al., 2020), devido ao seu impacto negativo e à desordem causada no ambiente, sendo considerados os maiores contaminantes inorgânicos. A produção anual de metais(oide) continuou a crescer ao longo das últimas décadas, sendo o cobre e o zinco os metais que apresentam um maior crescimento (Tabela 1).

| | | Europa | Mundo | Produção mundial (t) | | | | | |
|----------|----|----------------|--------|----------------------|-----------|------------|------------|--|--|
| | | $(mg kg^{-1})$ | | 1973 | 1994 | 2004 | 2010 | | |
| Arsénio | As | 6.00 | 4.70 | - | 43,000 | 37,500 | 54,500 | | |
| Cádmio | Cd | 0.15 | 1.10 | 17,200 | 18,100 | 17,200 | 22,000 | | |
| Cobalto | Co | 7.00 | 6.90 | - | - | - | - | | |
| Crómio | Cr | 22.00 | 42.00 | - | - | - | - | | |
| Cobre | Cu | 12.00 | 14.00 | 7,116,900 | 9,430,000 | 14,500,000 | 16,200,000 | | |
| Manganês | Mn | 382.00 | 418.00 | - | - | - | - | | |
| Níquel | Ni | 14.00 | 18.00 | 710,000 | 906,000 | 1,400,000 | 1,550,000 | | |
| Chumbo | Pb | 15.00 | 25.00 | 3,487,000 | 2,800,000 | 3,150,000 | 4,100,000 | | |
| Vanádio | V | 33.00 | 60.00 | - | 33,900 | 44,000 | 56,000 | | |
| Zinco | Zn | 48.00 | 62.00 | 5,709,400 | 6,810,000 | 9,100,000 | 12,000,000 | | |

Tabela 1. Concentrações médias de metais(oide) (mg kg⁻¹) em solos na Europa e no Mundo e, produção mundial (em toneladas) entre 1973 a 2010 (adaptado de Alloway, 2013^{a,b}).

A contaminação por metais(oides) através de fontes antrópicas pode afetar áreas extensas, ou áreas localizadas (Alloway, 2013^{a,b}). A contaminação de áreas extensas pode dar-se por (i) deposição atmosférica, uma das formas extensivas de contaminação que transporta as partículas por longas distâncias ou, por (ii) inundação e deposição de sedimentos, com contaminação de solos de aluvião por sedimentos provenientes de explorações mineiras (Ahmad et al., 2015; Alloway, 2013^{a,b}). Em áreas localizadas, as principais fontes de contaminação antrópicas são: (i) a atividade agrícola, que pode ser seccionada pela aplicação de: estrumes/chorumes de origem animal; fertilizantes inorgânicos e fitofármacos; (ii) atividade urbana; (iii) atividade industrial (Mortvedt, 1996; Alloway, 2013^{a,b}, Gupta et al., 2014; Benassi et al., 2019).

Os solos agrícolas estão sujeitos à aplicação de fertilizantes orgânicos e inorgânicos, bem como de pesticidas, sendo considerados as principais vias de entrada antrópicas de metais(oide) (Khan et al. 2018; Gupta et al. 2014; Mortvedt, 1996). Assim, a contaminação de solos com metais(oide) tem sido alvo de interesse, uma vez que pode comprometer a cadeia alimentar. Na tabela 2 encontramse os teores médios de metais(oide) em fertilizantes orgânicos e inorgânicos, em relação ao teor médio dos metais presentes na crusta terrestre.

| | Estrume | Compostado | Chorume | DAP | NPK | SP | Crusta Terrestre |
|----|---------|------------|---------|-----|-----|-----|------------------|
| As | 0.3 | 7.0 | 11.2 | 14 | 13 | 141 | 1.8 |
| Cd | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 22 | 6 | 12 | 0.2 |
| Cr | 6.6 | 38.3 | 30.6 | 159 | 43 | 58 | 100 |
| Co | 2.1 | 7.5 | 12.8 | 87 | 3 | 4 | 25 |
| Cu | 51 | 100 | 166 | 33 | 92 | 57 | 55 |
| Mn | 180 | 447 | 265 | 137 | 339 | 825 | 950 |
| Ni | 6.3 | 25.7 | 25.7 | 42 | 18 | 27 | 75 |
| Pb | 4.1 | 43.4 | 38.3 | 5 | 5 | 20 | 13 |
| Zn | 164 | 267 | 683 | 245 | 377 | 207 | 70 |
| V | 2.9 | 24.7 | 27.7 | 209 | 71 | 68 | 135 |

Tabela 2. Teores médios de metais(oide) em fertilizantes orgânicos e inorgânicos, concentração média na crusta Terrestre (mg kg⁻¹, expresso em peso seco) (adaptado de Sager, 2007; Taylor et al., 2016).

DAP - fosfato diamónio; NPK - fertilizantes de azoto, fósforo e potássio; SP - superfosfato.

Bolan e Duraisamy (2003), num estudo relativo à imobilização e à fito-disponibilidade de metais em solos, sugerem que a aplicação de fertilizantes orgânicos em solos, para além de contribuir para o enriquecimento dos solos em metais(oides), influencia também a sua disponibilidade relativamente à utilização destes por parte das culturas, como micronutrientes. A aplicação de estrumes e/ou chorumes de origem animal em solos agrícolas é uma prática comum, principalmente em zonas com atividade agropecuária intensiva (Wuana e Okieimen, 2011; Zhang et al., 2012). Os estrumes e chorumes são compostos ricos em metais(oides), provocando a contaminação de solos, sendo suscetíveis a transferências para sedimentos e consequentemente para a rede hidrográfica (Chaney e Olivier, 1996; Sumner, 2000; Basta et al., 2005; Sager, 2007).

A aplicação de fertilizantes inorgânicos em solos agrícolas é, também, uma das principais vias de entrada de metais(oides) em solos. Raven e Loepert (1997) apresentam uma sequência decrescente de concentração de metais(oide) nos seguintes materiais: rocha fosfatada > fertilizantes fosfatados comerciais > compostos orgânicos > outros fertilizantes (K, N), concluindo que as rochas fosfatadas e os fertilizantes fosfatados, apresentam elevados níveis de toxicidade por metais(oides). Os fertilizantes fosfatados contêm na sua composição metais(oide), os valores máximos admissíveis encontram-se regulamentados em Portugal pelos seguintes Decretos-Lei n.º 103/2015

de 15 de junho de 2015 e n.º 30/2022 de 11 de abril de 2022. Em Portugal, o recurso a adubos fosfatados de origem inorgânica tem vindo a diminuir desde 2016. No entanto, no ano de 2018 ainda se verificou um excesso de 20.5 mil toneladas de P por hectare; o equivalente a 5.7 kg de P por superfície agrícola utilizada, podendo originar problemas ambientais relativos quer ao excesso de P, quer ao excesso de metais(oides) presentes na composição destes fertilizantes (INE, 2019).

Existem vários estudos relativos à quantificação de metais e avaliação do impacto da exploração mineira de rochas fosfatadas para a produção de fertilizantes, que referem e quantificam a presença de metais(oide) associados a este tipo de indústria. Attar et al. (2012) concluíram, num estudo de caracterização da indústria de fosfato na Síria, que uma elevada percentagem dos metais(oide) fica retida no fertilizante introduzindo-se assim, posteriormente, no sistema solo-plantas, podendo conduzir a casos de toxicidade. Mais recentemente, Faridullah et al. (2017) identificaram As, Zn, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni e Pb em depósitos sedimentares de rocha fosfatada, numa zona de exploração para produção de fertilizantes fosfatados, sendo que os teores de Pb, Cr, Zn e Cu se encontravam acima dos valores de referência e, portanto, suscetíveis de causar problemas de carácter ambiental, sugerindo que devem ser tomadas medidas preventivas para minimizar os impactos nas zonas mineiras.

A determinação de teores de metais(oide) em solos agrícolas é importante para a avaliação da necessidade ou excesso de metais como micronutrientes para as culturas. Nunes et al. (2014) obtiveram correlações significativas e positivas entre metais, P e K disponíveis em solos agrícolas, refletindo a presença de metais nos fertilizantes. Estes autores obtiveram também correlações significativas e positivas entre os metais disponíveis, sugerindo que eles apresentam uma origem similar.

A relação entre a contaminação de solos por metais provenientes de indústria, seja por efluentes ou devido à proximidade a áreas industriais, tem também vindo a ser estudada ao longo dos anos. D'Emilio et al. (2013) monitorizaram as frações lábeis de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, entre 1993 a 2004, com o objetivo de avaliarem o impacto industrial em solos relacionado com a atividade agropecuária. Os autores constataram que durante o período de ensaio os teores médios dos metais sofreram um aumento ao longo dos anos, com exceção do Mn e Pb, sugerindo que estes

últimos são de origem natural, enquanto que os restantes serão provenientes de atividades antrópicas envolventes.

Recentemente, estudos que relacionam os teores de metais provenientes da atividade industrial, permitiram constatar que os teores de metais e metaloides em solos de áreas industriais, associados à fração fina estão associados a enriquecimento antrópico (Hurley et al., 2017; Kumar e Anbazhagan, 2018)

Em Portugal, Costa e Jesus-Rydin (2001) estudaram a contaminação por poluentes tóxicos, entre eles As, Hg, Pb e Zn, em solos e sedimentos de uma área industrial, na qual ocorrem descargas de efluentes diretamente nos cursos de água, bem como acumulação de lixo diretamente nos solos envolventes. Os teores de metais(oide) determinados foram elevados, principalmente nos sedimentos do leito, a alguns quilómetros do complexo industrial. Em alguns casos, o teor aumentava em profundidade, havendo risco de contaminação das águas subterrâneas (Costa e Jesus-Rydin, 2001). Também Mil-Homens et al. (2013) caracterizaram os sedimentos de superfície do estuário do Rio Minho, relativamente à contaminação com metais pesados, recorrendo a uma análise fatorial, atribuindo os teores de Pb, Cu e Hg obtidos a um fator urbano e industrial.

A biodisponibilidade de metais(oides) em solos e sedimentos depende da sua distribuição entre a fase sólida e líquida, ou seja, depende de processos de troca catónica, adsorção/dessorção, precipitação e complexação (Rieuwerts et al., 1998; Sarkar et al., 2014; Zhang et al., 2014).

As ligações entre metais(oides) e constituintes dos solos e sedimentos são afetadas pelas propriedades dos solos, uma vez que variações nas condições químicas ou físicas podem alterar as associações, causando um aumento do risco de contaminação (Sarkar et al., 2014). Desta forma, solos e sedimentos podem ser considerados como reservatórios ou fontes de metais(oides), sendo por isso, importante estudar a concentração e as fases geoquímicas em que os metais se encontram nos solos, em particular em solos afetados por atividades que podem alterar as condições normais (McLean e Bledsoe, 1992; Violante et al., 2010; Sarkar et al., 2014).

Existem diversas teorias propostas para descrever os processos de adsorção dos iões metálicos nas superfícies das partículas de solo/sedimento (Salomons e Förstner, 1984; Appelo e Postma, 1996;

Stumm e Morgan, 1996). Os mecanismos de adsorção podem dividir-se em: (i) adsorção física, resultante de ligações fracas entre um ião e a fase sólida (tipo van der Waals); (ii) adsorção química, que se deve à existência de ligações fortes, através das quais uma molécula de soluto se liga a um ou mais átomos da superfície do sólido, englobando as reações de complexação superficial; (iii) adsorção eletrostática, que acontece quando os iões em solução são atraídos por uma superfície com carga elétrica oposta, incluindo o processo de troca iónica.

As propriedades que conferem aos solos e sedimentos a capacidade de adsorver elementos metálicos, residem na fração argilosa e mais acentuadamente nos seus minerais argilosos, na matéria orgânica e nos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. No entanto, as partículas mais grosseiras (por exemplo carbonatos, feldspatos e quartzo), também desempenham um papel relevante na fixação de iões metálicos, na medida em que se encontram, geralmente, revestidos por matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn.

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn têm sido considerados como fixadores eficazes de metais(oides) existentes em solução, devido à sua grande capacidade de adsorção (Goldberg, 1954 e Krauskopf, 1956, em Horowitz, 1985). A adsorção de metais(oides) nos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn é sensível às variações de pH: a valores de pH elevados, a carga negativa de superfície aumenta e os metais(oides) são fortemente adsorvidos. Se os óxidos são dissolvidos por redução, libertam os metais(oides) adsorvidos, que podem ser transferidos para a solução, precipitarem noutra fase, ou ainda reprecipitarem à medida que o sistema se torna oxigenado (Jenne, 1977, em Salomons e Förstner, 1984).

O transporte fluvial de metais(oides) é feito predominantemente por sedimentos finos, que, dependendo do estado ambiental e físico-químico do meio, podem atuar como reservatórios. Assim, torna-se importante considerar: (i) o transporte físico, através de ciclos de deposição e resuspensão e, (ii) o transporte químico, analisado em função das concentrações de metais(oides) e da sua distribuição nas diferentes fases geoquímicas. As concentrações de metais(oides) dissolvidos em águas naturais são relativamente baixas (Stumm e Morgan, 1996), mesmo em pontos onde os metais(oides) são introduzidos diretamente, quer por atividade antrópica quer por depósitos minerais. O comportamento dos metais(oide) em sistemas aquáticos é complexo, devido ao grande número de interações possíveis. A precipitação direta de metais(oides) pode ocorrer

devido a oscilações no pH, no potencial redox ou nas concentrações dos metais(oides) em solução (Salomons e Förstner, 1984; Stumm e Morgan, 1996). Os principais tipos de precipitação são induzidos por processos de oxidação, de redução (nomeadamente de redução de sulfuretos), de neoformação de sulfatos carbonatos, em domínios hídricos alcalinos; englobam também o tipo adsortivo (Salomons e Förstner, 1984).

Na sua maioria, as águas possuem a capacidade de reduzir a toxicidade dos metais adicionados. Esta capacidade tem sido atribuída à presença de ligandos na água, que influenciam a adsorção dos iões metálicos nos sedimentos. Os ligandos, sejam, orgânicos ou inorgânicos, conduzem à formação de complexos com os iões metálicos adicionados (Salomons e Förstner, 1984; Appelo e Postma, 1996; Stumm e Morgan, 1996).

As substâncias húmicas, matéria orgânica aquática, interagem com os metais(oides), originando complexos organometálicos e quelatos, através da solubilização de componentes metálicos ou por precipitação de iões metálicos. Desta forma, a complexação por matéria orgânica dissolvida pode gerar concentrações inesperadas de metais(oides) em solução. De forma contrária, a adsorção de metais(oide) por matéria orgânica sólida, pode remover os metais(oides) da solução (Drever, 1997). Assim, águas ricas em matéria orgânica, podem solubilizar os metais(oides) por processos combinados de complexação e redução (Theis e Singer, 1974, em Salomons e Förstner, 1984).

Ao longo dos últimos anos têm sido usadas diversas metodologias para distinguir a origem natural ou antrópica de metais(oides), de forma a avaliar o estado de poluição de solos, sedimentos fluviais ou marinhos (Grygar e Popekla, 2016). A caracterização destes materiais torna-se crucial na monitorização da qualidade ambiental de sistemas aquáticos, bem como na monitorização do destino de metais(oide) como poluentes (Stone e Droppo, 1996; Wuana e Okieimen, 2011; Yang et al., 2016; Tóth et al., 2016a, 2016; Palleiro et al., 2016; Lundy et al, 2017; Kelepertzis et al., 2018).

Os teores de metais(oide) podem ser determinados com recurso a métodos de análise diretos, que requerem pouca preparação da amostra, em alguns casos são métodos não destrutivos. As técnicas de determinação com recurso a raios-X e espetroscopia de emissão em plasma induzido por laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS), são exemplos de métodos diretos de análise de metais(oide) em amostras sólidas (Föstner, 2004; Davidson, 2013). Os métodos que recorrem ao

processo de digestão e posterior análise do extrato são uma alternativa aos métodos de análise diretos na quantificação dos teores. São exemplos, a digestão total, a parcial e o fracionamento geoquímico, que são métodos morosos e destrutivos. O princípio destes métodos é a transferência dos metais(oide) para a solução extratante. Dependendo da natureza do extratante, os metais(oide) libertados de diferentes compartimentos do solo e sedimentos, fornecem diferentes tipos de informação (Föstner, 2004; Davidson, 2013).

No presente trabalho, os métodos selecionados foram: a digestão parcial com *aqua regia* e o fracionamento geoquímico metais(oide) pelo método de Tessier adaptado, que se descreve de seguida.

2.1.1. Digestão parcial: extração por aqua regia

A digestão parcial é usada frequentemente em estudos de caráter ambiental, com o intuito de avaliar as vias de entrada de origem antropogénica bem como para avaliar os teores de metais(oide) suscetíveis a perdas para o ambiente envolvente (Niskavaara et al., 1997; Davidson, 2013).

O recurso a *aqua regia* como agente extratante consiste na solubilização das fases minerais, exceto as frações silicatadas e óxidos resistentes do material geológico. O método consiste na solubilização de uma amostra representativa com *aqua regia* (HCl e HNO₃ concentrados), em vaso de teflon com recurso a um micro-ondas laboratorial (U.S. EPA., 2007; Davidson, 2013; Martins et al., 2016). A utilização de micro-ondas no processo de digestão tem-se tornado recorrente desde os anos 80, uma vez que torna o processo mais rápido seguro e eficiente, comparativamente ao processo anterior, recipiente em vaso aberto em banho de areia quente (Quevauviller et al., 1993; Smith e Arsenault, 1996; Chen e Ma, 2001; Hseu et al., 2002; Davidson, 2013).

A digestão parcial por *agua regia* tem sido usada na determinação de teores de metais(oide) em diferentes materiais tais como solos, sedimentos e até lamas de depuração (Davies et al., 1999; Lima et al., 2016; Santoro et al., 2017); tem também sido frequentemente aplicada na investigação de solos agrícolas, nomeadamente na Europa (Lado et al., 2008; Tóth et al., Kelepertzis et al., 2018).

2.1.2. Fracionamento geoquímico de arsénio e metais, método de Tessier adaptado

Apenas uma parte do teor total de metais(oides) associados aos solos e sedimentos, participa nos processos geoquímicos de curta duração ou se encontra potencialmente biodisponível. A mobilização e posterior libertação para a fase aquosa ocorre principalmente nas frações não residuais (Salomons e Förstner, 1984). Assim, as técnicas de fracionamento geoquímico têm sido usadas para quantificar metais(oides) de diferentes reservatórios nos solos e nos sedimentos. Estas técnicas consistem na adição de reagentes seletivos, numa sequência de passos, para obter o teor de um metal(oide) associado a uma fase geoquímica específica.

Há vários procedimentos descritos em literatura, os mais comuns envolvem cinco passos (Tessier et al., 1979) ou três passos como o método BCR (Ure et al., 1993) e BCR modificado (Sahuquillo et al., 1999; Rauret et al., 2000). Os metais extraídos são associados a diferentes fases geoquímicas, para posteriormente avaliar a disponibilidade para as culturas instaladas, em amostras de solos, e a mobilidade em termos ambientais, quer em amostras de solos, quer em amostras de sedimentos (Stone e Droppo, 1966; Davidson, 2013).

O fracionamento geoquímico de metais(oide) pelo método de Tessier adaptado, tem sido usado em estudos de: (i) avaliação de contaminação de sedimentos do leito e impacto na qualidade das águas (Tessier et al., 1979; Stone e Droppo, 1996; Hurley et al., 2017; Soliman et al., 2019); (ii) avaliação da transferência de metais(oide) entre solos agrícolas (Minkina et al., 2008; Kelepertziz et al., 2018); (iii) avaliação da transferência de metais(oide) no sistema solos agrícolas – sedimentos do leito – rede hidrográfica (Palleiro et al., 2016). Neste último estudo, Palleiro et al. (2016) usaram um fracionamento geoquímico de seis passos, em solos e sedimentos do leito de uma bacia hidrográfica em Espanha, com o objetivo de compreendem a transferência de metais (Fe, Cu, Zn e Mn) entre solos e sedimentos do leito à escala de uma bacia hidrográfica. Estes autores concluíram que: (i) os diferentes usos do solo não afetavam a distribuição de Fe, Cu e Zn nas várias fases geoquímicas, contudo, relativamente ao Mn, este é ligeiramente afetado; (ii) a concentração obtida para os sedimentos foi ligeiramente inferior à obtida nos solos, distribuindo-se, contudo, de forma idêntica em ambos os materiais, à exceção do Mn; (iii) os metais concentravam-se maioritariamente na fase residual, encontrando-se assim menos suscetíveis a perdas.

2.1.2. Metais(oide) estudados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)

Arsénio,

é um metaloide que ocorre naturalmente, podendo encontrar-se em solos não contaminados em concentrações a variar entre 0.1 a 55 mg kg⁻¹, as concentrações mais elevadas são atribuídas à litologia dos solos e a atividades antropogénicas (Wenzel, 2013). As atividades agrícola e industrial são duas vias de entrada importantes de As no ambiente, a primeira pela aplicação de fertilizantes orgânicos e inorgânicos, produtos fitofármacos e resíduos da atividade agropecuária, já a segunda pode advir da mineração e fundição de metais (Wenzel, 2013; Khan et al., 2018). As plantas conseguem absorver As de forma análoga aos fosfatos, contudo em locais poluídos com As, dá-se hiperacumulação de As nas plantas, que chegam a atingir teores de As superiores a 20000 mg kg⁻¹ (Asher e Reay, 1979; Wang et al., 2002; Gumaelius et al., 2004). A contaminação de água para consumo e rega por As foi documentada nos anos 90 (Ahmad, et al, 2015; Wenzel, 2013).

Cádmio,

é um metal não essencial, encontra-se naturalmente presente nos solos em concentrações baixas. Contudo, têm-se vindo a registar teores elevados em solos, sedimentos, águas de superfície e subterrâneas. As principais fontes antropogénicas de Cd são a mineração de Zn e fundição de metais, fertilizantes derivados de rochas fosfatadas, deposição atmosférica, lamas de depuração, baterias e pigmentos (Ahmad et al., 2015). A toxicidade provocada pelo Cd é definida pelos seus longos tempos de residência e pelo facto de a sua biodisponibilidade não sofrer qualquer alteração ao longo do tempo (WHO, 2010; Smolders e Mertens, 2013). A saúde humana pode também ser afetada, uma vez que este metal é cancerígeno, entrando através da cadeia alimentar no nosso dia-a-dia (WHO, 2010; Smolders e Mertens, 2013; Ulrich, 2019). Assim, é considerado um dos poluentes ambientais mais importantes, devido aos seus efeitos tóxicos nos solos, plantas e saúde humana, pois apresenta elevados tempos de residência. Por estes motivos, têm vindo a ser adotadas medidas com o intuito de reduzir o as emissões de Cd, seja em fertilizantes, produtos fitofármacos ou na industria (Ulrich, 2019).

Manganês e Cobalto,

apresentam propriedades químicas idênticas. Relativamente ao Mn, a sua disponibilidade aumenta com o aumento da acidez dos solos, podendo em alguns casos provocar problemas de toxicidade; contrariamente, em solos mais alcalinos pode ocorrer deficiência em Mn (Uren, 2013). O mecanismo que determina a disponibilidade do Co nos solos é idêntico ao do Mn (McLaren e Metherell, 2004). A escassez de Co nos solos afeta a fixação do azoto. Em geral, a contaminação de solos com este metal é muito rara, contudo já foi registada (Hutchinson e Whitby, 1974; Uren, 2013), o uso de fertilizantes fosfatados pode ser uma via de entrada importante de Co nos solos, uma vez que a concentração media de Co nestes fertilizantes é elevada (Uren, 2013; Taylor et al., 2016).

Crómio,

apenas ocorre na natureza na forma de compostos, sendo um dos elementos menos comuns (Wuana e Okieimen, 2011). O Cr (III) é essencial para os humanos em pequenas concentrações, caso contrário pode tornar-se cancerígeno. É um metal muito usado na industria metalúrgica e de galvanização, produção de tintas e pigmentos, produção de celulose e papel, bem como na preservação de madeira (Gonnelli e Renella, 2013). A mobilidade do Cr nos solos depende de algumas propriedades dos solos, relacionadas com os teores de argila, Fe e MO, decrescendo à medida que aumenta a adsorção do Cr nestes constituintes (Wuana e Okieimen, 2011).

Cobre,

é um metal essencial para os organismos vivos, encontra-se presente naturalmente nos solos em concentrações entre 2 a 50 mg kg⁻¹ (Wuana e Okieimen, 2011; Oorts, 2013). A presença de Cu nos solos deve-se em parte à geologia dos solos, contudo, uma vez que este elemento é um micronutriente essencial, bem como um componente comum dos pesticidas, muito usados em diversas culturas, a agricultura tornou-se uma das principais vias de entrada de Cu em solos agrícolas (Código das boas práticas agrícolas (CBPA) 1997, alterado pelo Despacho n.º 1230/2018; Epstein e Bassein, 2001; Nicholson et al., 2003; Komárek et al., 2010; Fishel, 2014). O pH dos solos e o teor de matéria orgânica (MO) são os principais fatores que influenciam a solubilidade do Cu, solos ácidos e com baixo teor de MO tendem a apresentar maior solubilidade de Cu (Oorts, 2013). Elevadas concentrações de Cu nos solos podem afetar o crescimento das culturas instaladas, já em humanos, elevados teores de Cu podem causar diversos problemas de

saúde, como por exemplo anemia (Wuana e Okieimen, 2011). Os teores de Cu mais elevados em solos agrícolas da Europa foram obtidos em quatro países mediterrânios (França, Itália, Portugal e Romênia). Estes teores justificados com a utilização de Cu como pesticida em vinhas e a pomares de fruta (Tóth et al., 2016).

Níquel,

em solos não contaminados os teores de níquel são baixos. Este metal é essencial aos organismos vivos quando presente em pequenas concentrações; quando presente em concentrações elevadas torna-se cancerígeno (Gonnelli e Renella, 2013; Ahmad et al., 2015). As principais fontes antropogénicas de Ni são a indústria de revestimentos metálicos, combustíveis fósseis, galvanização e a mineração de Ni (Wuana e Okieimen, 2011; Gonnelli e Renella, 2013; Ahmad et al., 2015). A aplicação de fertilizantes fosfatados é uma importante fonte de Ni nos solos agrícolas, com teores de Ni a variar entre 18 a 42 mg Ni kg-1 de fertilizante (Taylor et al., 2016). Uma percentagem considerável de Ni, quando entra no sistema solos – sedimentos, é adsorvida tornando-se imóvel. Contudo, em solos ácidos o Ni torna-se mais solúvel e suscetível à contaminação das águas subterrâneas, por lixiviação (Wuana e Okieimen, 2011). Com exceção da Alemanha, Polónia e Escandinávia, os solos agrícolas da Europa apresentam tendência de contaminação por Ni, com teores mais elevados na região mediterrânica da Europa.

Chumbo,

usado em diversas atividades industriais, como pigmentos e baterias de carros (Steinnes et al., 2013). Existem outras vias de entrada de Pb, tais como a aplicação de lamas de estações de tratamento de águas residuais a solos agrícolas. Devido à acumulação em solos (provocando problemas de fertilidade), sedimentos (transferência para as águas de superfície) e aos longos tempos de retenção permanecendo biodisponível, o Pb apresenta efeitos tóxicos no ser humano (Wuana e Okieimen, 2011; Ahmad et al., 2015). Solos não contaminados com Pb apresentam, em média, teores de cerca de 17 mg kg⁻¹ (Steinnes, 2013).

Zinco,

elemento essencial aos organismos vivos, quando presente em concentrações moderadas (Wuana e Okieimen, 2013; Tóth et al., 2016). Em solos não poluídos, os teores médios de Zn variam entre 10 a 100 mg kg⁻¹ (Mertens e Smolders, 2013). As principais atividades antropogénicas na origem da deposição de Zn são: a deposição atmosférica em zonas próximas de indústrias de galvanização e fundição de metais, bem como de minas de exploração de Zn; a aplicação de fertilizantes e lamas de depuração em solos agrícolas. A existência de solos contaminados com Zn não apresenta risco de contaminação para o ser humano, uma vez que a fitotoxicidade do Zn limita a transferência do excesso de Zn para a cadeia alimentar (Mertens e Smolders, 2013). Contudo, as águas superficiais com excesso de Zn, tornam-se mais ácidas, o que pode levar à acumulação de Zn em peixes, que poderão chegar à nossa cadeia alimentar (Wuana e Okieimen, 2011).

2.1.3. Índices de qualidade e de risco ecológico

A avaliação da contaminação e do risco ecológico em solos e sedimentos pode ser determinada a partir de: (i) valores de referência para solos e sedimentos, que permitem avaliar a poluição local com base nos teores dos metais(oide), (ii) índices de poluição, tais como o fator de enriquecimento (EF - enrichment factor) e o índice de geoacumulação (I_{geo}), que caracterizam a contribuição antropogénica e os níveis de contaminação com base em valores de referência; (iii) índices de avaliação do risco ecotoxicológico, que consideram a mobilidade e a disponibilidade do poluente, como o ICF (*individual contamination factor*) e o RAC (*risk assessment code*) (MacDonald et al., 2000; Zhao et al., 2012; Palma et al., 2015; Soliman et al., 2019).

A avaliação do grau de contaminação de solos e sedimentos com recurso a valores de referência, tem vindo a ser aplicada em vários estudos de caráter ambiental ao longo dos últimos anos (MacDonald et al. 1996; McCauley et al, 2000; Canadian SQG, 2001; Burton, 2002; APA, 2019). Entende-se por valor de referência, a concentração de um contaminante em solos ou sedimentos, acima do qual pode ocorrer risco para a saúde humana e/ou para o ambiente (APA, 2019). Na tabela

3 encontram-se os valores de referência para amostras de solos e de sedimentos relativamente a alguns metais(oide).

| | So | blos | Sedimentos | Sedimentos | | | |
|----|----------|---------------------------------------|------------|------------|--|--|--|
| | agrícola | urbano / industrial / comercial | TEL | PEL | | | |
| As | 11 | 18 | 5.9 | 17 | | | |
| Cd | 1 | 1.2 | 0.596 | 3.53 | | | |
| Cr | 67 | 70 | 35.7 | 197 | | | |
| Co | 22 | 22 | 37.5 | 90 | | | |
| Cu | 62 | 92 | 35.7 | 197 | | | |
| Ni | 37 | 82 | 18 | 36 | | | |
| Pb | 45 | 120 | 35 | 91.3 | | | |
| Zn | 290 | 290 | 123 | 315 | | | |
| V | 86 | 86 | - | - | | | |

Tabela 3. Valores de referência para metais(oide) em solos (de acordo com o uso do solo) e sedimentos (mg kg⁻¹ peso seco) (adaptado de Smith et al., 1996; MacDonald et al., 2000; APA, 2019).

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) apresentou em 2019 um guia técnico para solos contaminados, com o objetivo de auxiliar na escolha dos valores de referência para os principais contaminantes do solo, a utilizar na avaliação da sua qualidade. Estes valores de referência foram adaptados a partir das Normas de Ontário, que foram fixadas para diferentes usos do solo (industrial, comercial, urbano ou agrícola). Na avaliação do grau de contaminação das amostras de sedimentos, o valor de referência TEL (*threshold effect level*) indica o valor abaixo do qual é improvável que se observem efeitos nocivos, enquanto que o valor de PEL (*probable effect level*) indica o valor acima do qual serão observados efeitos nocivos (Smith et al., 1996; MacDonald et al., 2000).

Em relação aos índices de poluição, o EF é utilizado para estimar a origem dos metais(oide) – natural ou antrópica – bem como determinar o grau de influência de origem antrópica, usando um material de referência (Palma et al., 2015; Copaja et al., 2016; Kumar et al., 2016). Usualmente,

recorre-se a valores tabelados da crusta terreste para normalizar a concentração dos metais(oide). No entanto, se a composição da rocha-mãe da região em estudo for conhecida, a utilização destes valores é recomendada (N'guessan et al., 2009). No que diz respeito à seleção do elemento normalizador, a sua escolha depende das características geológicas e físico-químicas da região em estudo. Ao longo dos últimos anos têm sido usados o Al, Li, Cs, Sc, Fe e até mesmo a matéria orgânica. Contudo a utilização do Fe tem-se mostrado vantajosa (Grygar et al., 2016; N'guessan et al., 2009). O I_{geo} é usado normalmente para avaliar a poluição por metais(oide) em amostras de solos e sedimentos, relacionando as concentrações dos metais(oide) obtidas, com as concentrações já conhecidas das áreas de estudo (Kumar et al., 2016; Palma et al., 2015, Zhao et al., 2012).

Na avaliação do risco, o fator individual de contaminação (ICF – *individual contamination factor*) permite classificar individualmente cada metal(oide) de acordo com a labilidade das frações e, assim, classificar o seu grau de contaminação de acordo com o valor de ICF obtido (Soliman et al., 2019; Zhao et al., 2012). O RAC permite avaliar o risco ecológico associado às frações de trocae e carbonatos (fração solúvel ou lábil), ou seja, que apresentam ligações químicas mais fracas com a matriz (solos ou sedimentos) e, por isso, mais suscetíveis de provocar problemas ambientais (Soliman et al, 2019; Copaja, et al., 2016; Zhao et al., 2012).

2.2. Fósforo

O fósforo (P) é um elemento essencial às plantas, mas também à vida humana, uma vez que é um macronutriente que faz parte da constituição de componentes celulares (Brady e Weil, 1996; Gross, 2017). Este elemento químico, presente na crusta terrestre (constituindo cerca de 0.09 %), ocorre nos solos variando a sua concentração média entre 200 a 800 mg P kg⁻¹ (Tiessen, 2008; Gross, 2017). Contudo, o P nem sempre se encontra disponível para suprir as necessidades das culturas instaladas, sendo introduzido no solo quer através de fertilizações químicas, quer através de resíduos de origem animal, tais como estrumes e chorumes, ou de lamas de depuração (Holtan et al., 1988; Brady e Weil, 1996; Tiessen, 2008; Elser et al., 2012; Reijnders, 2014).

Nos últimos anos tem vindo a crescer a preocupação relativa à exploração das reservas naturais de rocha fosfatada, sendo este recurso natural limitado com reservas que se encontram apenas em alguns países. Marrocos controla cerca de dois terços das reservas de rocha fosfatada que se estimam comercialmente exploráveis, seguindo-se a China, Argélia e Síria (Cordell et al., 2009; Gross et al., 2017). Cordell et al. (2009) alertaram para o facto de as reservas globais de rocha fosfatada se poderem extinguir num período estimado entre 50 a 100 anos. Este recurso é usado como matéria prima na produção de fertilizantes fosfatados e, devido ao forte crescimento da população mundial, a sua procura tem vindo a aumentar (Leikam e Achorn, 2005; Cordell et al., 2009). Outros autores manifestaram a mesma preocupação (Stewart et al., 2005; AElser, 2012; Reijnders, 2014; Li et al., 2019). Com o objetivo diminuir a procura deste recurso, diversos autores sugerem a recuperação do P a partir das cadeias alimentares, dos sistemas de produção e excrementos humanos e animais, usando o P recuperado posteriormente como fertilizante (Cordell et al., 2009; Ashley et al., 2011; Pratt et al., 2012; Withers et al., 2015; Roy, 2017).

Um pouco por todo o mundo, o excesso de P foi reconhecido como substância poluente com origem em descargas antrópicas, pontuais e difusas, de longo prazo: efluentes municipais e industriais, fertilizantes de origem animal e sintéticos (Arai e Sparks, 2007). Se por um lado a redução das descargas pontuais de P foram eficazmente reduzidas desde os anos 60 do século XX (Arai e Sparks, 2007), atualmente permanecem muitas dificuldades no controlo da poluição difusa, mesmo após a implementação do código de boas práticas agrícolas (Doody et al., 2016).

A eutrofização das águas é um dos problemas mais sérios que a ecologia das águas enfrenta (Sharpley et al., 2015; Moal et al., 2019). No que respeita ao P, este elemento normalmente encontra-se em quantidades reduzidas nos cursos de água podendo limitar o crescimento de plantas aquáticas associadas à alimentação, abrigo e reprodução de uma grande variedade de espécies. Contudo, o aumento da sua disponibilidade afeta o equilíbrio das comunidades causando a proliferação de plantas e algas e consequente redução acentuada da quantidade de O₂ dissolvido, fator de stresse para as espécies animais mais sensíveis (Mainstone e Parr, 2002).

Na região mediterrânica, a consciencialização pública da importância da eutrofização das águas pelo fósforo agrícola foi estimulada pela Diretiva Nitratos (Diretiva 91/676/EEC), dado que a poluição pelos nitratos e fosfatos estão relacionadas. Contudo, nestas regiões a agricultura tradicional em regime extensivo, com reduzidas entradas dos fatores de produção, coexiste com produções hortícolas e animais em regime intensivo, e os problemas de eutrofização aumentaram nos últimos anos acompanhando as rápidas transformações tecnológicas dos sistemas de produção: o aumento da utilização de fertilizantes minerais e áreas irrigadas, a concentração das produções animais intensivas em áreas geográficas reduzidas, o fracasso no controlo da erosão e escorrência superficial em áreas vulneráveis desempenharam um papel de relevo (Torrent et al., 2007).

O ciclo do P nos solos, figura 2, é complexo e influenciado por diversos fatores, entre os quais: (i) natureza das fases sólidas inorgânicas e orgânicas presentes; (ii) atividade biológica dos solos; (iii) características físico-químicas dos solos (como o pH, teor de areia, limo e argila, e carbono); (iv) fatores ambientais e outros fatores externos (Pierzynski et al., 2005; Terêncio et al., 2020). A atividade humana e a agricultura são dois fatores antrópicos que influenciam de forma direta o ciclo do P.



Figura 2. O ciclo do P no solo (adaptado de Vadas e Sims, 2014).

A origem da maior parte do P do solo é a rocha fosfatada - apatite, fosfato de cálcio pouco solúvel com a fórmula geral de $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, onde X é F (fluoroapatite), OH (hidroxiapatite), ou Cl (cloroapatite). Nos solos ácidos, altamente meteorizados, pouca ou nenhuma apatite permanece no solo: o P é libertado por fenómenos químicos e bioquímicos e usado pelas plantas e microrganismo. Com o tempo, o P é incorporado na matéria orgânica e forma compostos relativamente insolúveis com Al e Fe em solos ácidos, e com Ca em solos neutros a alcalinos (Mullen, 2019).

Assim, no solo o P ocorre em variadas formas: o P dissolvido na solução do solo e associado às fases sólidas, orgânicas e inorgânicas (Holtan et al., 1988; Brady e Weil, 1996; Vadas e Sims, 2014). O fósforo presente na solução, disponível para a absorção pelas plantas (ião ortofosfato $H_2PO_4^-$ predominante a pH 2.2-7.2, ou HPO_4^{2-} predominante a pH 7.2-12.4), está sujeito a reações químicas e bioquímicas, sendo controlado pela mineralização e imobilização do P orgânico, por fenómenos de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução do P inorgânico, assim como pela absorção de P pelas plantas (Vadas e Sims, 2014). Devido a estas reações, o P solúvel está presente

em concentrações muitos baixas na solução do solo, variando entre < 0.1 e 1 mg L⁻¹ (Mullen, 2005 ou 2019).

Considerando o P inorgânico, a adsorção de P ocorre sob várias formas com intensidades distintas, condicionando a sua disponibilidade para as plantas. Pode tratar-se de uma troca aniónica simples no qual os iões ortofosfato predominantes na solução do solo, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} , trocam com outros iões adsorvidos às superfícies positivamente carregadas das argilas e minerais de Al, Fe; são as formas de P mais lábeis. Quando as reações dos iões ortofosfato envolvem a troca com grupos OH⁻ e OH₂ destes constituintes do solo, formam-se ligações metal-O-P, diminuindo a labilidade do P, em particular quando se formam duas ligações deste tipo (Sims e Vadas, 2005).

As reações de precipitação/dissolução do fósforo inorgânico dos solos são controladas principalmente pela solubilidade de minerais secundários de P, nomeadamente fosfatos de Al, Fe e Ca. Assim, quando o P na solução do solo se encontra em concentrações elevadas, são favorecidas as reações de precipitação com formação de fosfatos de Ca, Fe e Al. Em oposição, quando a concentração de P na solução do solo é reduzida os minerais fosfatados dissolvem-se.

As propriedades do solo que influenciam estas reações de adsorção/dessorção, precipitação/ dissolução incluem a natureza e quantidade de minerais, o pH do solo, efeitos da presença de catiões e aniões, o grau de saturação de P do solo, o teor de matéria orgânica, o tempo de reação e temperatura, o estado de oxidação-redução e ainda práticas culturais tais como a fertilização.

No que respeita à mineralização e imobilização do P do solo, quando os materiais orgânicos que os microrganismos oxidam para obtenção de energia contêm menos P do que o necessário ao seu crescimento, estes imobilizam o P da solução. Pelo contrário, se os materiais orgânicos contêm mais P do que o suficiente, os microrganismos mineralizam P. A mineralização/ imobilização de P dependem da quantidade de P orgânico e das relações C:P e N:P dos materiais em decomposição, da temperatura, humidade, arejamento, pH e práticas culturais (Holtan et al., 1988; Mullen, 2019; Pierzynski et al., 2005; Vadas e Sims, 2014).

As principais vias de entrada de P no ecossistema terrestre são: (i) fertilizantes fosfatados; (ii) resíduos orgânicos; (iii) aplicação de estrumes e chorumes resultantes da atividade pecuária; (iv) resíduos e efluentes domésticos e industriais, relacionados em particular com a produção de

detergentes e produtos farmacêuticos) (Holtan et al., 1988; Carpenter et al., 1998; Pierzynski et al., 2005; Withers e Haygarth, 2007; Filippelli, 2008; Withers et al., 2015; Moal et al., 2019).

No que diz respeito às perdas de P nos solos podem seguir quatro vias diferentes: (i) lixiviação; (ii) absorção por parte das culturas; (iii) erosão; (iv) escorrência superficial (Daniel et al., 1998; Pierzynsk et al, 2005; Moal et al., 2019). Destaca-se em particular a importância da intensidade da precipitação sobre solos com elevados teores de P que, influencia proporcionalmente as perdas de P solúvel através das águas de escorrência (Carpenter et al., 1998; Boessch et al., 2001; Shigaki et al., 2007).

Quando a concentração de P da solução é inferior à solubilidade química do mineral, os minerais fosfatados dissolvem-se, e solos com quantidades relativamente elevadas de P conseguem satisfazer as necessidades das culturas. Pelo contrário, solos com concentrações de P reduzidas requerem a aplicação de fertilizantes para que se atinjam rendimentos ótimos. Este aumento perturba o equilíbrio entre as fases sólida e em solução, e o P passa da solução para a fase sólida através dos fenómenos de adsorção e precipitação anteriormente mencionados (Sims e Vadas, 2005).

A aplicação contínua de fertilizantes fosfatados, quando em excesso relativamente às quantidades absorvidas pelas plantas, conduz a um aumento progressivo das concentrações de P dos solos, à sua saturação tendo como consequência provocar perdas de P nas águas de escorrência com destino final a rede hidrográfica, afetando margens, sedimentos fluviais e águas de superfície (Sharpley, 1995; Daniel et al., 1998; Sharpley et al., 2001; Fox et al., 2016). Quando presente em elevadas concentrações nos ecossistemas aquáticos, o P pode provocar a eutrofização das águas. As elevadas concentrações de P promovem um rápido crescimento de algas e plantas aquáticas, reduzindo a disponibilidade de oxigénio, levando, consequentemente, à morte dos organismos aquáticos (Sharpley et al., 2015; Moal et al., 2019). A concentraçõo de P nas águas de superfície é o resultado dos mecanismos de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução entre P dissolvido com margens e sedimentos (Carpenter et al., 1998; Sims et al., 1998; Boesch et al., 2001; Maguire et al., 2002; Fox et al., 2014). Horta e Torrent (2010) estudaram a capacidade que os solos agrícolas portugueses apresentam face à adsorção de P, a partir de amostras representativas dos solos agrícolas portugueses. Estes autores concluíram que os solos apresentam uma baixa a média capacidade em

adsorver P e, que a sua vulnerabilidade a perdas de P para valores de P assimilável não muito elevados, fazem com que estes exigam uma cuidadosa gestão agronómica de P (Horta e Torrent, 2010). Esta vulnerabilidade a perdas de P, conduz ao enriquecimento de P em águas de superfície. Cabrita et al. (2015) avaliaram o estado eutrófico da costa Portuguesa e observaram um enriquecimento de nutrientes nas águas costeiras, principalmente nas zonas de foz. Em zonas específicas da costa, como a foz do Rio Minho, Douro, Tejo, Sado e Guadiana, foram ocasionalmente detetadas concentrações elevadas de fosfatos, sugerindo que os rios em questão apresentam teores elevados de P, que podem colocar em causa o estado ambiental dos mesmos (Cabrita et al., 2015).

Nos últimos anos têm sido apresentadas diversas propostas para um uso mais eficiente do P na agricultura, com o objetivo de colmatar duas grandes questões. Por um lado, assegurar um futuro sustentável do uso de P, devido à escassez de matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados. Por outro lado, controlar e evitar novos focos de problemas ambientais, causados pelo uso excessivo de P nos solos, conducentes à eutrofização das águas superficiais, lagos, rios e oceanos (Sharpley et al., 2001; Withers e Haygarth, 2007; Sharpley et al., 2015; Renneson et al., 2016; Chowdhury et al. 2017; Huang et al., 2019; Withers et al., 2019).

Estudos recentes revelam que o ciclo do P sofreu alterações nas últimas décadas, quer através do aumento do uso de fertilizantes agrícolas, quer através do aumento das perdas de P para águas superficiais, aumentando o risco de escassez do P fóssil, bem como o risco de eutrofização de águas de superfície. Segundo Nesme et al. (2018) os fluxos de P no comércio mundial aumentaram de 0.4 Tg P/ano em 1961 para 3.0 Tg P/ano em 2011. Em 2016, van Dijk e colaboradores apresentaram um estudo relativo aos fluxos de P nos 27 estados membros da União Europeia (EU-27). Estes autores constataram que dos 2392 Gg de P importados no ano de 2005, cerca de metade (924 Gg de P) foi acumulado em solos agrícolas, sendo a outra metade perdida na forma de lixo (1217 Gg de P). Ou seja, os fluxos de P nos estados membros da União Europeia caracterizam-se pelas elevadas importações de rocha fosfatada e pela acumulação de P nos solos a longo prazo: a reduzida reciclagem e eficiência deverão proporcionar oportunidades futuras de melhoria (van Dijk et al., 2016). Em Portugal os estudos relativos aos fluxos de P são escassos. De acordo com van Dijk et al. (2016) em 2005, Portugal colocava-se em terceiro lugar entre os 27 estados membros, com um balanço positivo de 13 kg P/ha/ano de acumulação de P nos solos agrícolas, apresentando por isso

uma fraca eficiência da utilização do P, propícia à sua acumulação nos solos agrícolas (van Dijk et al., 2016). Dados mais recentes do Instituto Nacional de Estatística (2009) apresentam o índice de intensidade da utilização de fertilizantes fosfatados em Portugal: observando-se que na região litoral norte (zona onde se enquadra a bacia hidrográfica do Rio Vizela) este índice é mais elevado, quando comparado com o índice observado na região interior norte, zona onde se enquadra a bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça (INE, 2009). Esta disparidade relaciona-se com as diferentes pressões antrópicas a que as bacias hidrográficas estão sujeitas, conduzindo a diferentes vias de entrada de P no sistema solo-águas comentadas no capítulo 3.

2.2.1. Caracterização das formas de P

Existem diversas metodologias de extração de P de solos, que permitem caracterizar as diversas formas de P presentes nos solos. Nos pontos seguintes, apresenta-se uma breve discrição teórica e explicativa das metodologias selecionadas para o presente trabalho

2.2.1.1. Fracionamento de Chang e Jackson

Para uma melhor gestão agrícola, mas também para a recuperação dos ecossistemas já afetados, é importante adquirir conhecimento acerca da mobilidade, disponibilidade e transformações de P no solo (Harrel e Wang, 2006). Quando uma fonte de P inorgânico é adicionado ao solo, uma percentagem considerável desse P torna-se indisponível para as plantas no próprio ano de aplicação devido à sua reação com o ferro, o alumínio e o cálcio (Kuo, 1996).

Nos solos, o P ocorre em diversas formas químicas, proporcionando diferentes comportamentos, mobilidade e biodisponibilidade, dependendo o seu destino e transporte das formas em que se encontra (Li et al., 2017).

O fracionamento químico baseia-se nas diferentes solubilidades de P a vários extratantes (Petersen e Corey, 1966), permitindo identificar as formas de P predominantes individualmente, mais precisamente o P solúvel, P associado a Al, Fe, P ocluso e P associado a Ca (Chang e Jackson 1957; Maguire et al, 2000). Permitindo identificar os diferentes reservatórios de P presentes nos solos e

que influenciam a dinâmica deste elemento nos sistemas solo-planta e sedimentos-águas (Petersen e Corey, 1966; Kuo, 1996; Wang et al, 2015; Boke, et al, 2015; Li et al, 2017).

Chang e Jackson (1957) propuseram uma metodologia de fracionamento de P inorgânico que permite a separação de seis frações de P com diferentes graus de solubilidade: (i) o P lábil; (ii) o P ligado a óxidos e hidróxidos de alumínio; (iii) o P ligado a óxidos e hidróxidos de ferro; (iv) o P ligado ao cálcio; (v) o P ligado a ferro solúvel redutor; (vi) o P ligado a ferro e alumínio oclusos.

Ao longo dos anos foram feitas várias adaptações desta metodologia (Petersen e Corey, 1966; Williams et al 1967; Williams, J.D.H., 1970a; Kuo, 1996; McDowell e Condron, 2000). A adaptação de Kuo (1996) ao fracionamento de Chang e Jackson, propõe um método de fracionamento para solos não calcários, extraindo seis frações de P: (i) o P lábil; (ii) o P ligado a óxidos e hidróxidos de alumínio; (iii) o P ligado a óxidos e hidróxidos de ferro; (iv) o P solúvel redutor; (v) o P ligado a cálcio e, por fim, (vi) o P residual.

Nos solos, o recurso ao fracionamento do P tem sido usado na avaliação de solos agrícolas: (i) relacionando as propriedades dos solos com os vários reservatórios de P (Tiessen et al., 1984; Adhami et al., 2013; Boke et al., 2015); (ii) relacionando as várias frações de P do solo com a concentração de P perdida por águas de escorrência, de forma a prever e clarificar a transformação das frações de P nos solos em resposta direta à aplicação de fertilizantes, bem como a prever o potencial de perdas de P em solos agrícolas (Maguire et al., 2000; Chandrakala et al., 2017; Li et al., 2017); (iii) avaliar o efeito do uso do solo na partição do P nas diferentes frações químicas (Maranguite et al., 2017; Uygur et al., 2017).

O fracionamento de Chang e Jackson é também usado em amostras de sedimentos com o objetivo de prever a suscetibilidade a perdas de P para as águas, uma vez que permite diferenciar as formas de P que se associam ao Al e as que se associam ao Fe (Bigaj et al., 2012; Laakso, et al., 2016). Em condições redox, o P ligado a óxidos e hidróxidos de Fe é sensível, sendo por isso um bom indicador do risco de libertação de P dos sedimentos durante anóxia prolongada (Laakso et al., 2016). Wang et al., (2013) usaram o fracionamento de P em amostras de sedimentos, em conjunto com parâmetros cinéticos de adsorção e desorção de P, com o fim de estudar as várias frações de P presentes que se encontram suscetíveis de serem libertas para a água, conduzindo à eutrofização.

Biodisponibilidade de P

2.2.1.2. Fósforo extraível em água

Um dos principais interesses numa análise do P em amostras de solos é a determinação da quantidade de P disponível que permite satisfazer adequadamente as necessidades das culturas instaladas. Os métodos mais simples baseiam-se na extração de P dos solos com água ou com uma solução salina diluída de CaCl₂ 0.01 M (Maguire et al., 2005). O método de extração do P com H₂O (P-H₂O) permite quantificar o P presente na solução do solo: P mais lábil, ou seja, por um lado o P prontamente disponível a satisfazer as necessidades das culturas, mas também o mais suscetível a perdas. Esta metodologia apresenta duas conotações importantes: (i) de carácter agronómico, uma vez que este método é usado frequentemente para a determinação do teor de P prontamente acessível às culturas (Sorn-Srivichai, et al., 1988; Schoenau e Huang, 1991; Self-Davis et al., 2009); (ii) de carácter ambiental, frequentemente correlacionado com o P reativo dissolvido em águas de escorrência (Wang et al., 2010: Regan et al., 2010; Pote et al., 1996; Pote et al., 1999) e, portanto, suscetível de causar problemas ambientais.

Pote et al. (1996, 1999), estabeleceram relações lineares entre várias metodologias de extração de P em solos (P extraído em água (P-H₂O), Mehlich III e Olsen) e o P solúvel em águas de escorrência: os resultados revelaram uma relação mais significativa quando o P foi extraído em H₂O, simulação mais próxima do P solúvel presente nas águas de escorrência (Pote et al., 1996, 1999; Wang et al., 2010). Assim, este método foi selecionado tendo em conta a sua vertente ambiental, pois permitir-nos-á estimar o risco de perdas de P nas águas de escorrência, principalmente nas amostras de solos.

2.2.1.3. Fósforo extraível por membranas de troca aniónica

O método de extração de P com recurso a membranas de troca aniónica (P-MTA), é frequentemente usado em estudos da dinâmica de P entre solos e sedimentos (Agudelo et al., 2011). O P-MTA é considerado como bio disponível para as plantas, extraindo quantidades superiores ao P-H₂O: à medida que o P da solução do solo diminui, mais P é cedido à solução do solo que, por sua vez é retido pela membrana, funcionando como um depósito para o P liberto (Sibbesen, 1978). Ao contrário dos extratantes ácidos, que atuam de forma dissolutiva, as membranas removem P de

forma gradual e contínua, envolvendo a troca dos aniões (que além do HCO_3^- , podem ser Cl⁻, OH⁻ e SO₄⁻) pelos iões fosfato (Takahashi, 1996 e 2013; Maguire et al 2005). Este método é pouco afetado pelas características dos solos e, em solos argilosos é dos métodos que maiores teores de P extraí, uma vez que estes valores são subestimados pela extração com soluções ácidas (Cooke e Hislop, 1963; Sibbesen, 1978; Rubaek e Sibbesen, 1993).

O caráter agronómico deste método relaciona-se com a quantificação do teor de P prontamente disponível para realizar trocas entre a solução do solo com as raízes das plantas; esta metodologia apresenta um processo semelhante à ação das raízes das plantas na remoção de P da solução do solo, comprovado por relações significativas entre a resposta das plantas com o P extraído pelas membranas (Fixen e Grove, 1990; Schoenau e Huang, 1991; Yli-Halla et al, 2016). A utilização desta metodologia envolve várias etapas: (i) regeneração das membranas, (ii) extração da suspensão solo-água com a membrana, (iii) eluição da membrana com ácido e por fim (iv) a quantificação do P extraído. A regeneração das membranas sob a forma do ião bicarbonato (HCO₃⁻) é considerada por vários autores mais eficientes na extração do P, apresentando a melhor relação com o P absorvido pelas plantas. O valor de pH da suspensão solo-água-membrana é mantido um pouco abaixo de 7, coincidindo com a faixa de maior disponibilidade de fosfatos no solo (Sibbesen, 1978; Qian e Schoenau, 2002).

Sob a perspetiva ambiental, as membranas de troca aniónica são frequentemente usadas para avaliar o potencial de crescimento de algas suscetíveis de provocarem problemas de eutrofização, uma vez que o teor de P bio disponível nos solos, sedimentos e águas, influência o aparecimento e crescimentos de algas, provocando problemas de eutrofização (Uusitalo et al, 2003). Wang et al., (2017) concluíram que as membranas de troca aniónica podem ser usadas para avaliar o potencial de crescimento de plantas aquáticas – macrófitas, que crescem muito rapidamente, provocando problemas de superfície.

2.2.2. Mecanismos de adsorção e dessorção

2.2.2.1. Método do oxalato de amónio, capacidade máxima de adsorção e grau de saturação de fósforo

Muitos solos agrícolas apresentam quantidades de P que excedem as necessidades das plantas como resultado de sucessivas fertilizações (Zhang et al., 2005). Nestas situações, o transporte de P por lixiviação, erosão dos solos e águas de escorrimento em terrenos agrícolas pode contribuir para o processo de eutrofização das águas superficiais, sendo relevante avaliação do destino ambiental do P. Assim, de modo a quantificar o risco de eutrofização, foi introduzido o conceito de grau de saturação em P, GSP, definido como a razão entre a quantidade de P retida pelos solos e a sua capacidade máxima de retenção, CMRP (Breeuwsma e Schoumans, 1987; van der Zee e van Reimsdijk, 1988; Lookman et al., 1995; Schoumans, 2009).

Várias abordagens têm sido seguidas para estimar o GSP e a CMRP dos solos, sendo a extração com uma solução de ácido oxálico e oxalato de amónio a pH 3 uma metodologia frequentemente utilizada. Esta extração, inicialmente proposta por Schwertmann (1964), permite quantificar o Fe e Al sob a forma de hidróxidos amorfos (Fe_{ox} e Al_{ox}, respetivamente). Em solos neutros a ácidos, a fixação/retenção do P nos solos ocorre principalmente com estas formas reativas de Fe e Al, seja na forma de hidróxidos, seja Al e Fe ligados à matéria orgânica (Saunders, 1965; Hodges e Zelazny, 1980; Wang et al., 1991). Esta extração permite ainda quantificar o P armazenado nestes materiais através de processos de adsorção/retenção (Schoumans, 2000; Eichler-Löbermann et al., 2007).

A CMRP depende das características dos solos, como teor de argila, pH dos solos, matéria orgânica, concentração de Fe Al e Ca (Breeuwsma e Silva 1992; Tisdale et al., 1993, referenciado em Casson et al., 2006). A determinação da capacidade de retenção de P em solos arenosos não calcários é feita através da fórmula $CMRP = \alpha \times (Al_{ox} + Fe_{ox})$, em que α é a fração de Al_{ox} e Fe_{ox} disponível para reter P, sendo normalmente usado $\alpha = 0.5$ (Lookman et al., 1995, Schoumans, 2000; Nair et al., 2004; Hongthanat et al., 2011).

O valor de GSP, expresso em percentagem, determina-se com base no P_{ox} , $Fe_{ox} e Al_{ox}$ de acordo com a seguinte fórmula (van der Zee e van Reimsdijk, 1988): $GSP = P_{ox}/0.5 \times (Al_{ox} + Fe_{ox})$.

Posteriormente à proposta de van der Zee e van Reimsdijk (1988) surgiram alterações ao modelo original de GSP usando, por exemplo, os extratos obtidos através do método Mehlich 3 (Sharpley,

1995; Marguire e Sims, 2002; Sims et al., 2002; Nair et al., 2004). O GSP determinado quer pelo método do oxalato de amónio, quer pelo Mehlich 3, provou ser um bom indicador do risco potencial para o ambiente, associado ao transporte de P nos solos, uma vez que apresenta relações significativas com o P lábil (P-H₂O), com a concentração de P no equilíbrio (EPC₀) e com a concentração de P em águas de escorrimento (Sharpley, 1995, Maguire et al., 2005; Hongthanat et al., 2011). Vários estudos propuseram um valor crítico para o GSP (van der Zee e van Reimsdijk, 1988; Breeuwsma e Silva 1992). Assim, quando GSP > 25%, os solos encontram-se saturados em P, os riscos de perdas de P nas águas de escorrência e por lixiviação são inaceitáveis e as concentrações de equilíbrio de P nas águas subterrâneas, aumentem acima de 0.1 mg P L⁻¹ (Breeuwsma e Silva, 1992; Lookman et al., 1995; Pautler e Sims, 2000; Hongthanat et al., 2011; Yli-Halla, 2016).

2.2.2.2. Isotermas de adsorção de fósforo

As reações de adsorção do P no solo têm sido amplamente estudadas com fins agronómicos e ambientais. Sob o ponto de vista agronómico, as isotermas de adsorção foram desenvolvidas com o objetivo de prever as necessidades em P das culturas (Ozanne e Shaw, 1967; Fox e Kamprath, 1970). Sob o ponto de vista ambiental, as isotermas de adsorção são consideradas como um método válido para estudar a regulação da concentração de P em águas de águas de superfície através das características dos sedimentos (Olila e Reddy, 1993).

As isotermas de adsorção de P são uma importante ferramenta permitindo (i) desenvolver estratégias de gestão de P, no que respeita à fertilização de solos agrícolas, estimar a quantidade de P na solução do solo e a sua capacidade máxima de retenção de P (Fox e Kamprath, 1970; Tiarks, 1982; Anghinoni et al., 1996; Wolde e Haile 2015); (ii) comparar e avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de P em vários tipos de solos, para avaliar a dissipação de P (Sui e Thompson, 2000; McDowell e Sharpley, 2001; Bolster e Hornberger, 2007; Agudelo et al., 2011; Hongthanat et al., 2011; Zhou et al., 2011; Baker et al., 2013).

O procedimento normalmente utilizado para construir uma isoterma de adsorção de P consiste numa série de equilíbrios estabelecidos entre as amostras e várias soluções com diferentes concentrações de P. Os resultados obtidos permitem estabelecer uma uma relação que descreve a partição do P entre as fases sólida e líquida (Nair et al., 1984; Sui e Thompson, 2000; Bolster e Hornberger, 2007).

Vários modelos matemáticos são utilizados para descrever a relação entre concentração da solução em equilíbrio e a quantidade de P adsorvido, permitindo a determinação de diversos índices que elucidam a capacidade de os solos/sedimentos reterem P. Um dos modelos matemáticos que melhor descreve o comportamento de adsorção e desorção de P é o modelo de Langmuir e posteriores modificações. Além disso as constantes calculadas a partir da isoterma de Langmuir, e suas interpretações, permitem uma abordagem teórica sólida para a compreensão de alguns dos problemas de retenção de fósforo nos solos (Olsen e Watanabe, 1957). Embora amplamente utilizado, o modelo de Langmuir não permite a determinação do P inicialmente adsorvido no solo (Bolster e Hornberger, 2007; Belmont et al., 2009; Honhthanat et al., 2011; Chakraborty et al., 2012).

O modelo de Langmuir modificado, proposto por Wang et al., 2015, ultrapassa esta limitação, permitindo determinar os seguintes parâmetros (i) $S_{máx}$ (mg P kg⁻¹), a quantidade máxima de P adsorvido e estimativa da CMRP; (ii) EPC₀ (mg P L⁻¹), a concentração de P no equilíbrio, ou seja, o valor da concentração de P em solução para a qual não ocorre adsorção nem desorção de P; (iii) k (mg P kg⁻¹), a energia de adsorção de P; (iv) S₀ (mg P kg⁻¹), quantidade de P inicialmente adsorvida (Wang et al., 2015). O modelo quando aplicado a materiais tais como solos e sedimentos possibilita a avaliação do risco de perdas de P (Huges et al., 2000; McDowell et al., 2003; Wang et al., 2015; Schmitt et al., 2017).

Em amostras com EPC_0 baixo, os sedimentos adsorvem P reduzindo a sua concentração nas águas, contrariamente, valores de EPC_0 elevados indicam que os sedimentos libertam P para as águas em períodos com entradas de P baixas ou reduzidas para a coluna de água (McDowell et al., 2003). Quando o EPC_0 é igual à concentração de P dissolvido na água, então os sedimentos e a coluna de água encontram-se em equilíbrio, não sendo favorecidas reações de adsorção ou dessorção. McDowell et al. (2003) determinaram uma relação positiva forte entre o EPC_0 dos sedimentos e a concentração de P dissolvido que os sedimentos do leito podem influenciar a concentração de P dissolvido em água, controlando consequentemente a qualidade da água.

Capítulo 3. Caracterização das bacias hidrográficas

A região norte de Portugal caracteriza-se por apresentar diferenças em termos morfológicos, geológicos e climatológicos. Assim sendo, as populações apresentam entre si diferenças culturais e sociológicas, que se manifestam na distribuição da população, bem como na atividade industrial e agrícola (Vale et al., 2014; Sanches Fernandes et al., 2018; Ferreira, 2000). No presente trabalho foram selecionadas duas pequenas bacias hidrográficas com localizações distintas. A Nordeste a bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, uma sub-bacia do Rio Sabor, e a Noroeste a bacia hidrográfica do Rio Vizela, uma sub-bacia do Rio Ave.

3.1. A bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça

3.1.1. Considerações gerais

A Ribeira da Vilariça é um afluente da margem direita do Rio Sabor, sendo, portanto, uma subbacia deste. Esta sub-bacia apresenta uma área de drenagem de aproximadamente 323 km² e localiza-se no distrito de Bragança, Nordeste de Portugal. Com nascente na freguesia de Santa Comba da Vilariça, a uma altitude de 228 m, no concelho de Vila Flôr (coordenadas geográficas: 41.362309, -7.051975), desagua no Rio Sabor na freguesia de Cabeça Boa, a uma altitude de 108 m, no concelho de Torre de Moncorvo (coordenadas geográficas: 41.199705, -7.098420). Os principais afluentes da Ribeira da Vilariça são o Ribeiro de São Martinho, na margem direita, localizado acima da localidade da Junqueira e, na margem esquerda, o Ribeiro da Ganja. A Ribeira da Vilariça e os seus afluentes são cursos de água torrenciais e costumam ficar secos durante o verão (Leonardo, 2013).

3.1.2. Clima

A classificação climáca da bacia da Vilariça é apresentada nos parágrafos seguintes, para tal, a recorreu-se ao Altas Climático Ibérico (IPMA, I:P., 2011), que apresenta resultados referentes ao

período entre 1971-2000; o período de 30 anos usado, é o período clássico usado para a caracterização do clima.

A bacia hidrográfica da Vilariça, segundo a classificação de Köppen-Geiger, insere-se numa zona de clima temperado (C), ou seja, a temperatura média do mês mais frio encontra-se entre os 0 e o 18°C (IPMA, I.P., 2011). Pertence ao subtipo Cs (referente a zonas com verões extremamente secos no verão), e por fim Csa (letra a referente a uma temperatura média dos mês mais quente superior a 22 °C) (IPMA, I.P., 2011). Assim, a bacia hidrográfica da Vilariça insere-se numa zona de clima temperado marcado por um período seco e quente no verão (IPMA, I.P., 2011).

A temperatura média anual, registada no período 1971-2000, foi de cerca de 15 °C para a região, sendo as temperaturas médias mínima e máxima de aproximadamente 10 °C e 20 °C, respetivamente; o valor de precipitação média anual registado foi de 600-700 mm para o mesmo período (IPMA, I.P., 2011).

3.1.3. Características populacionais e económicas

A bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça insere-se numa zona predominantemente rural, em que a agricultura constitui a principal atividade económica, com a exceção de algumas indústrias e serviços nos concelhos de Vila Flor e Torre de Moncorvo. A população residente é de 6605 e 8410 habitantes, e as densidades populacionais 24.6 e 15.8 habitantes/ km², nos concelhos de Vila Flor e de Torre de Moncorvo, respetivamente. As áreas urbanas ocupam 558.7 e 1023 ha nos concelhos de Vila Flor e Vila Flor e Torre de Moncorvo, respetivamente (INE, 2013).

Na tabela 4, encontram-se discriminados os números de empresas a operar por sector nos municípios de Vila Flor e Torre de Moncorvo; a densidade empresarial por km² é de 2.4 e 1.5 empresas/km², respetivamente (INE, 2013). O total de indústrias transformadoras presentes nestes concelhos é de 632 em Vila Flor e 782 em Torre de Moncorvo (INE, 2013). A produção vinícola declarada expressa em mosto por município é de 4194 no concelho de Vila Flor e 19961 hl no de Torre de Moncorvo (INE, 2013). A região do Alto Trás-os-Montes apresenta um total de 67 lagares de azeite, produzindo um total de 61175 hl de azeite (INE, 2013).

| | А | C | | | | | | | | |
|-------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | | 10C | 11C | 13C | 14C | 15C | 17C | 20C | 25C | E |
| Vila Flor | 87 | 14 | 6 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 11 | 3 |
| Torre de Moncorvo | 90 | 15 | 4 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |

Tabela 4. Número de empresas nos municípios de Vila Flor e Torre de Moncorvo em 2011. Adaptado de INE, 2013.¹

3.1.4. Características geológicas e geomorfológicas

O contexto geomorfológico em que o Vale da Vilariça se insere é marcado pela existência de: (i) um aplanamento generalizado – superfície Meseta ou superfície fundamental; (ii) cristas residuais de dureza de expressão local, predominantemente quartzíticas, que se destacam acima da superfície fundamental da topografia; (iii) um modelo fluvial que evidencia o progressivo encaixe da rede hidrográfica quarternária Cunha e Pereira (2000).

A zona estudada localiza-se na região meridional da Zona Centro Ibérica (ZCI) (Julivert et al., 1974). O Vale da Vilariça corresponde a uma depressão tectónica - o graben da Vilariça -, delimitada por um conjunto de falhas com direção NNE-SSW, às quais está associado um rejeito horizontal esquerdo e um desnivelamento que provocou a ascensão do bloco ocidental (Silva et al., 1989; Cabral et al., 1983/85), relacionadas com o acidente tectónico Bragança – Vilariça - Manteigas (Pereira e Azevêdo, 1995).

Na bacia de drenagem da Ribeira da Vilariça afloram: (i) depósitos de cobertura; (ii) filões de quartzo, aplítico-pegmatíticos e de rochas básicas; (iii) rochas granitóides hercínicas: (iv) e metassedimentos do complexo xisto grauváquico ante-ordovícico (CXG) (Figura 3).

As formações metassedimentares reconhecidas na área são, da base para o topo:

Unidades metassedimentares autóctones e sub-autóctnes

- Complexo Xisto Grauváquico (CXG), Grupo do Douro, Câmbrico, consiste em intercalações de xistos e grauvaques. A sequência, definida por Sousa (1982), encontra-se subdividida em

¹ A – agricultura, produção animal, floresta e pesca; C – indústria transformadora, das quais: 11C – alimentares; 11C – bebidas; 13C – têxtil (fabricação); 14C – industria do vestuário; 15C – Couro e produtos de couro; 17C – fabricação de papel, pasta, de cartões e seus artigos; 20C – produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, exceto produtos farmacêuticos; 25C – produtos metálicos, exceto máquinas e equipamentos; E – captação, tratamento e distribuição de água, saneamento, gestão de resíduos e despoluição (INE, 2013).

dois conjuntos: 1) conjunto autóctone, representado pela Formação de Ervedosa do Douro (ER); 2) conjunto alóctone, representado pelas formações de Rio Pinhão (RP), Pinhão (PI) e Desejosa (DE).

- Formação do Quartzito Armoricano (O_{QA}), Ordovícico inferior, composta por quartzitos compactos e conglomerados, a que se sobrepõem xistos, com intercalações de metagrés, e metagrés e quartzitos.

- Formação Xistenta (O_X), Ordovícico médio, constituída por xistos ardosíferos e xistos carbonosos com intercalações de metassiltitos na base.

- Formação Infraquartzítica (S_I), Silúrico inferior, com filitos carbonosos alternados com metapsamitos e metagrauvaques.

- Formação Supraquartzítica (S_{SQ}), Silúrico, em que predominam filitos castanhos e xistos hematíticos (borra de vinho) com intercalações de quartzitos.

Complexo alóctone inferior

- Formação Filito-Quartzítica (O_{FQ}), Ordovícico, com quartzofilitos e xistos com intercalações de quartzitos.

- Complexo Vulcano-Silicioso (S_{VS}), Silúrico, constituído por xistos hematíticos (borra de vinho), xistos cloríticos, com intercalações de pórfiros e metavulcanitos ácidos, metavulcanitos básicos e metavulcanitos hiperalcalinos.

Complexo parautóctone

 Formação de Quartzitos Superiores (S_{PQ}), Silúrico superior, composta por quartzitos xistoides e quartzofilitos com intercalações de quartzitos;

 Formação Pelito-Grauváquica (S_{PX}), Silúrico inferior, composta por xistos cinzentos com intercalações de xistos negros, ampelitos e liditos; alternância de pelitos, psamitos, grauvaques e tufos vulcânicos.
Os granitos são essencialmente sin- a pós-tectónicos, intruindo os metassedimentos. Trata-se de granitos de matriz média e grosseira, moscovítico-biotíticos, alguns são porfiróides (Teixeira, 2008).

As rochas filonianas ocorrem a preencher diversos sistemas de fraturas. Os filões de aplito e pegmatito que afloram nas imediações da Horta da Vilariça contêm mineralizações de urânio (Pires e Vintém, 1987). A disseminação de minerais supergénicos uraníferos inclui neopecheblenda, fosfatos, silicatos, sulfatos e arseniatos, entre outros (Cotelo Neiva, 2003).

Os principais depósitos de cobertura localizam-se no graben da Vilariça (Silva et al. 1989), sendo constituídos por arcoses (Arcoses da Vilariça), cascalheiras poligénicas, arenitos e argilas, depósitos de vertente, coluviões e aluviões.



Figura 3. Mapa geológico da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça (Adaptado da Carta Geológica de Portugal, Escala 1:200 000).

3.1.5. Características e usos do solo

Na bacia hidrográfica da Ribera da Vilariça, predominam os seguintes tipos de solos: (i) cambissolos eutricos derivados de xisto, (ii) fluvissolos eutricos de aluvião, (iii) leptossolos eutricos órtico derivados de xisto, (iv) cambissolo e luvissolo crómico de sedimentos dítricos não consolidados, (v) antrosolos áricos eutricos derivado de granito e, (vi) regossolos eutricos derivados de xisto.

Os resultados do último recenseamento agrícola relativos ao ano de 2009 e publicados pelo Instituto Nacional de Estatística (INE, 2011), demonstram que na zona da bacia da Vilariça, a superfície agrícola utilizada (SAU) é predominantemente ocupada com culturas permanentes, destacando-se as seguintes o olival, vinha, frutos de casca rija (maioritariamente amêndoa) e frutos frescos (maioritariamente pomares de pessegueiros). As culturas temporárias predominantes são produções hortícolas (Figura 4). O clima propício da região permite uma maturação antecipada destes produtos, relativamente a outras zonas do país, valorizando economicamente.

A olivicultura destaca-se nesta região relativamente à SAU, com uma densidade de plantação que varia entre 60 a 300 árvores ha⁻¹, seguido de explorações vitivinícolas com a maioria da produção para vinhos de denominação de origem protegida (DOP), existindo uma pequena percentagem de explorações que produzem vinhos de outro tipo (INE, 2011).

No início do ano 2000 foi implementado no Vale da Vilariça um projeto de irrigação, proposto na Resolução do conselho de Ministros n.º 32/95, conduzindo a uma intensificação agrícola, que por um lado favoreceu o aumento de produção, mas por outro, tornou este tipo de agricultura intensiva como uma fonte de poluição difusa.

Os resultados do recenseamento agrícola, de 2009, referem que à importância da superfície irrigável na SAU é inferior a 25% (INE, 2011). O volume de água de rega por hectare de SAU na bacia da Vilariça foi no ano de 2009, inferior a 4000 m³ ha⁻¹ (INE, 2011). No caso das culturas permanentes, são os frutos frescos que ocupam a maior percentagem de SAU regada, seguido da vinha e olival, já os hortícolas são os que ocupam a maior percentagem de SAU regada, no caso das culturas temporárias (INE, 2011).

Na Resolução do Concelho de Ministros n.º 30/2013, o aproveitamento hidroagrícola do Vale da Vilariça foi considerado adequado à implementação de culturas permanentes, servindo uma área de 2106 ha. A área afetada foi atualizada com o despacho n.º 5043/2014, para 2347.7 ha e, em 2017 com o despacho n.º 3991/2017, foi aprovada a integração de mais 17.5 há. Consequentemente, nos últimos anos observou-se uma intensificação associada a um aumento significativo de pressões ambientais nos ecossistemas aquáticos, em particular na Ribeira da Vilariça e na sua confluência com o Rio Sabor, resultante da utilização de fatores de produção agrícola tais como fertilizantes e pesticidas.



Figura 4. Uso dos solos na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça (modificado de Carta dos Solos do Nordeste de Portugal, à escala 1:100 000 (Agroconsultores/Coba, 1991).

3.2. A bacia hidrográfica do Rio Vizela

3.2.1. Considerações gerais

O Rio Vizela é o principal tributário na margem esquerda do Rio Ave e, portanto, uma sub-bacia deste. O Rio Vizela apresenta uma área de drenagem de aproximadamente 342 km² para o rio Ave (Pinto, 2012), localiza-se nos distritos de Braga e do Porto. Com uma extensão de cerca de 33.7 km, nasce na localidade de Cepães (coordenadas geográficas: 41.426123, -8.211931), concelho de Fafe, distrito de Braga, a uma altitude de 894 m. Desagua no município de Santo Tirso com o ponto de confluência localizado a uma altitude de 92 m, separando as freguesias de Rebordões e Aves (coordenadas geográficas: 41.362820, -8.431944), no distrito do Porto (Monteiro, 2015). Os principais afluentes do Rio Vizela são o Rio Búgio, na margem esquerda e, o Rio Ferro, na margem direita, ambos com nascente em Fafe.

3.2.2. Clima

Segundo a classificação de Köppen-Geiger, usada no Altas Climático Ibérico (IPMA, I.P., 2011), verifica-se que a bacia do Rio Vizela se insere numa zona de clima temperado (*C*), no subtipo *Cf* (sem estações secas) e por fim *Cfa* (a letra *a*, indica que a temperatura média do mês mais quente é superior a 22 °C). Resumidamente, a bacia hidrográfica do Rio Vizela encontra-se inserida num clima temperado sem estação seca e com um verão quente.

A temperatura média anual na região, registada no período 1971-2000, foi de cerca de 15 °C, sendo as temperaturas médias mínima e máxima de aproximadamente 10 °C e 17.5 °C, respetivamente; o valor de precipitação média anual registado foi de 1400 mm para o mesmo período (IPMA, I.P., 2011).

3.2.3. Características populacionais e económicas

O Rio Vizela banha cinco concelhos ao longo do seu percurso, sendo os concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso, os abrangidos pela maior extensão do rio. A população residente nestes três concelhos é de 50269, 23646 e 71445 habitantes, e as densidades populacionais 229.4, 965.7 e

519.7 habitantes/ km², respetivamente nos concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso. As áreas urbanas ocupam 2363, 591 e 3637 ha, nos concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso, respetivamente (INE, 2013).

Na tabela 5, encontram-se discriminados os números de empresas por a operar por sector nos municípios de Fafe, Vizela e Santo Tirso. A densidade empresarial por km² é de 19.6, 73 e 43.7 empresas/km², para os concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso (INE, 2013). A produção vinícola declarada expressa em mosto por município é de 25195, 8773 e 8675 hl, nos concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso, respetivamente (INE, 2013). O total de indústrias transformadoras presentes nestes concelhos é de: 4288, 5972 e 1804 indústrias, para os concelhos de Fafe, Vizela e Santo Tirso, respetivamente (INE, 2013).

Tabela 5. Número de empresas nos municípios de Fafe, Vizela e Santo Tirso em 2011. Adaptado de INE, 2013.²

| | | | | | (| 2 | | | | - |
|-------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | А | 10C | 11C | 13C | 14C | 15C | 17C | 20C | 25C | E |
| Fafe | 56 | 22 | 7 | 87 | 429 | 28 | 7 | 6 | 64 | 4 |
| Vizela | 18 | 11 | 2 | 98 | 111 | 51 | 10 | 0 | 19 | 0 |
| Santo Tirso | 92 | 36 | 6 | 189 | 330 | 8 | 6 | 10 | 77 | 8 |

A caracterização prévia da bacia hidrográfica do Rio Ave, relativamente ao desenvolvimento da atividade industrial desta, é importante para a consequentemente caraterização da sub-bacia do Rio Vizela. Cerca de 68 % da necessidade total da região em água é usada para a indústria (Pinto, 2012). Os cursos de água que constituem a bacia hidrográfica do Rio Ave apresentam, de um modo geral, parâmetros de caracterização biológicos e físico-químicos que evidenciam a fraca qualidade da água bem como de ecossistemas aquáticos (APA, 2015). O aproveitamento hidráulico das águas fluviais do Rio Ave deu-se a partir dos séculos XIV e XV, usando a roda hidráulica como motor para diversos processos, tais como a indústria do papel, serralharias, têxtil entre outras (Costa,

 $^{^{2}}$ A – agricultura, produção animal, floresta e pesca; C – indústria transformadora, das quais: 11C – alimentares; 11C – bebidas; 13C – têxtil (fabricação); 14C – industria do vestuário; 15C – Couro e produtos de couro; 17C – fabricação de papel, pasta, de cartões e seus artigos; 20C – produtos químicos e de fibras sintéticas ou artificiais, exceto produtos farmacêuticos; 25C – produtos metálicos, exceto máquinas e equipamentos; E – captação, tratamento e distribuição de água, saneamento, gestão de resíduos e despoluição (INE, 2013).

2010). A facilidade do aproveitamento hidráulico, conduziu à implementação da indústria têxtil e de fabrico de papel. Estas, implementaram-se maioritariamente na zona da confluência do Rio Vizela com o Rio Ave, devido às condições hidrológicas, situando-se nesta zona as principais unidades (Costa, 2010). Na década de 80 foi implementado um processo de despoluição do rio Ave e seus afluentes, contudo, este processo não foi ainda concluído, uma vez que ao longo dos anos se têm vindo a observar descargas, no Rio Ave e seus afluentes, quer por negligência, quer por falta de dimensionamento de algumas estruturas (CMG, 2015). Assim a Câmara Municipal de Guimarães (CMG) apresentou um plano de despoluição em 2015, que tem como objetivo a melhoria da qualidade das águas do Rio Ave, quer para captação de água potável, quer pela preservação da biodiversidade e dos ecossistemas (CMG, 2015).

Na sub-bacia do Rio Vizela é possível identificar a indústria como uma fonte pontual de contaminação, uma vez que devido ao dimensionamento pouco eficaz das estruturas de tratamento dos efluentes industriais, aquando um episódio de intensa pluviosidade, dão-se descargas de efluentes para o curso de água. Sendo também uma zona urbana há a possibilidade da entrada de efluentes domésticos como fonte pontual de contaminação (APA, 2015; Brás, 2019). Para além destas, existem outras fontes de contaminação difusas que apresentam um papel importante nesta sub-bacia, tais como atividade agrícola e pecuária, com a existência de explorações com pequenas áreas e/ou intensivas, assim, as águas de escorrência, provocam o arrastamento de poluentes naturais e/ou antropogénicos para os cursos de água, neste contexto, também as águas de escorrência de zonas urbanas, são consideradas como fonte de contaminação difusa (APA, 2015; Brás, 2019).

Em 2017, foi apresentada uma petição "Salvar o Rio Vizela" na Assembleia da República, defendendo a despoluição do rio e apelando pela implementação de medidas urgentes de combate e fiscalização das descargas recorrentes (Expresso de Fafe, 2017^{a, b}). Na sequência da petição, foram publicados em Diário da República, recomendações por parte da Assembleia, ao Governo, para que este tome medidas para a despoluição do Rio Vizela, destacam-se as seguintes: (i) "...*investigação urgente aos incidentes de poluição ocorridos, ... às condições em que empresas e outras entidades próximas do rio fazem descargas ou outras formas de poluição ..."*; (ii) "... verifique as condições de licenciamento e de laboração de todas as empresas, industrias e explorações agropecuárias, cuja atividade implique descargas para o rio Vizela..." e (iii) "...

elabore... um plano de vigilância, prevenção, controlo e mitigação para proceder à despoluição e recuperação de toda a zona, ... programa de medidas de minimização dos danos, por acidente ou causa natural, quando não puderem ser evitados... " (Resolução da Assembleia da República n.º 63/2017).

3.2.4. Características geológicas e morfológicas

O relevo da área na qual se insere a bacia do rio Vizela está marcado por depressões alinhadas, ocupadas pela drenagem fluvial, dispostas em famílias de orientação preferencial, das quais se destacam os alinhamentos ENE-WSW e N-S.

A área abrangida pela bacia hidrográfica do rio Vizela enquadra-se na unidade estrutural Zona Centro-Ibérica (Julivert *et al.*, 1974). Nesta, afloram maioritariamente rochas graníticas que intruíram metassedimentos do Silúrico (Figura 5). A sua implantação está associada ao cisalhamento de Vigo-Régua (Pereira, 1992).

As formações metassedimentares mais antigas são, da base para o topo:

- A Unidade do Minho Central e Ocidental (na área de estudo aflora o setor do Minho Central), Silúrico, está separada do autóctone por um carreamento basal – Carreamento de Vila Verde. Na base da sequência litostratigráfica desta unidade ocorrem xistos ampelitosos, sobrepostos por xistos negros andaluzíticos e, na parte superior, níveis finos de liditos. A estes, sucede-se uma sequência monótona de xistos cinzentos, às vezes ligeiramente gresosos onde é visível uma alternância de leitos centimétricos de filitos e metassiltitos, nodulosos, devido à presença de andaluzite.

- Na Unidade de Vila Nune e Valença (na área de estudo aflora o setor da Lixa-Celorico de Basto), Silúrico, foi estabelecida a seguinte sequência, da base para o topo: quartzitos imaturos micáceos e xistentos com intercalações de quartzitos compactos; vulcanitos intermédios-básicos em níveis dispersos; vulcanitos ácidos bandados ou, mais frequentemente, tufos e tufitos associados a níveis escarníticos; xistos superiores, essencialmente pelíticos, ou compostos por alternâncias à escala centimétrica de filitos e metarenitos. Na região de Felgueiras não ocorrem quartzitos. Os granitos são essencialmente tardi- a pós-tectónicos, intruindo os metassedimentos. Trata-se de granitóides biotíticos, com plagióclases cálcicas, e com granulometria diversa. Ocorrem também granodioritos e quartzogranitos biotíticos (Andrade et al., 1986).

As litologias mais recentes, do Quaternário, estão representadas por depósitos fluviais e estuarinos, não atuais, que acompanham o canal dos rios, associados a depósitos atuais, constituídos por areias e areias-limosas.



Figura 5. Mapa geológico da bacia hidrográfica do Rio Vizela (Adaptado da Carta Geológica de Portugal, Escala 1:200 000).

3.2.5. Características e usos do solo

Na bacia hidrográfica do Rio Vizela, predominam os seguintes tipos de solo: (i) regossolos úmbricos, eutricos e dístricos derivados de granitos e rochas afins, (ii) antrossolos cumúlio drístricos derivados de granito e rochas afins, (iii) fluvissolos eutricos em aluviões recentes e fluvissolos dístricos mediano.

A bacia do Rio Vizela, insere-se numa zona em que a presença de explorações agrícolas e de produção animal é muito mais elevada comparativamente à zona em que se insere a bacia da Vilariça (INE, 2011).

A ocupação que predomina nas SAU na região do Vizela são as culturas temporárias, entre as quais se destacam prados temporários e culturas forrageiras, cereais (milho) e produção hortícola (INE, 2011) (Figura 6). Pontualmente, verifica-se também a existência de culturas permanentes, tais como a presença de explorações vitícolas e de frutos frescos (INE, 2011). Também as explorações agrícolas existentes nesta bacia são produtoras de vinho DOP (INE, 2011).



Figura 6. Uso dos solos na bacia hidrográfica do Rio Vizela (modificado de Carta dos Solos do Nordeste de Portugal, à escala 1:100 000 (Agroconsultores/Coba, 1991).

Relativamente à importância da superfície irrigável na SAU encontra-se entre 50 a \geq 75 %. Os mesmos valores foram obtidos relativamente importância da superfície regada. O volume de água de rega por hectare de SAU na bacia do Vizela no ano de 2009, variou entre 4000 a < 7000 m³ ha⁻¹, com as culturas temporárias a constituírem o principal destino da rega, sendo que os cereais, culturas forrageiras e produtos hortícolas apresentaram a maior área regada (INE, 2011).

Na região de Entre Douro e Minho concentram-se as explorações de produção leiteira nacional, na bacia hidrográfica do Rio Vizela a dimensão média do efetivo bovino varia aproximadamente entre 1 a < 25 cabeças por exploração, sendo que a maioria das explorações é de estabulação livre com produção de estrumes e de chorumes (INE, 2011). Nesta região a aplicação de estrumes aplica-se a cerca de 25% das explorações, enquanto que a aplicação de chorumes ocorre em cerca de 56% (INE, 2011). Estes valores são muito elevados comparativamente à região da bacia da Vilariça na qual não há aplicação de chorumes aos solos, sendo que a aplicação de estrumes é reduzida e pontual (INE, 2011).

Capítulo 4. Sistema experimental

4.1. Amostragem e preparação

4.1.1. Solos, margens e sedimentos

As amostras usadas no presente trabalho provêm das duas bacias em estudo: solos, solos das margens (que passaremos a designar de margens), sedimentos do leito e bancos de areia (que passaremos a designar de sedimentos), águas intersticiais e águas fluviais. Para apresentação de resultados e discussão dos mesmos, as amostras de sedimentos do leito e bancos de areia foram consideradas em conjunto.

As amostras recolhidas na rede de drenagem da Ribeira da Vilariça, serão designadas por – amostras de Vilariça; as amostras recolhidas na rede de drenagem do Rio Vizela, doravante serão designadas por amostras de Vizela.

Em cada bacia hidrográfica selecionaram-se aleatoriamente parcelas representativas dos principais usos do solo e incluídas na área drenada a montante de cada ponto de amostragem. Em cada bacia recolheram-se 30 amostras de solo que resultaram da homogeneização de 50 subamostras colhidas aleatoriamente a uma profundidade de 0 a 10 cm. As amostras compósitas foram secas à temperatura ambiente, crivadas a 2 mm e reservadas em ambiente seco até análise em laboratório.

Nas tabelas 6 e 7 encontram-se discriminados para cada amostra o uso do solo, a classificação dos solos com base na carta de solos, bem como a localização geográfica e altitude de cada parcela, nas duas as bacias em estudo.

| Solo nº | Ponto amostragem | Lat. | Lon. | Altitude (m) | Uso do solo | Classificação dos solos |
|---------|---------------------|---------|--------|--------------|-------------|--|
| 1 | i | 41.2080 | 7.0978 | 110 | Olival | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 2 | i | 41.2218 | 7.1023 | 119 | Mato | Leptossolo Dístrico Órtico derivado de granito |
| 3 | i | 41.2180 | 7.0997 | 113 | Hortícola | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 4 | i | 41.2152 | 7.0935 | 121 | Vinha | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 5 | ii | 41.2362 | 7.1062 | 138 | Mato | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 6 | ii | 41.2457 | 7.1131 | 154 | Vinha | Antrossolo Árico Surríbico Eutrico derivado de Xisto |
| 7 | ii | 41.2457 | 7.1033 | 135 | Olival | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 8 | ii | 41.2362 | 7.0978 | 120 | Fruteiras | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 9 | ii | 41.2400 | 7.0854 | 154 | Vinha | Antrossolo Árico Eutrico derivado de granito |
| 10 | iii | 41.2833 | 7.0995 | 205 | Olival | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 11 | iii | 41.2833 | 7.0995 | 208 | Vinha | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 12 | iii | 41.2745 | 7.0921 | 142 | Hortícola | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 13 | iii | 41.2641 | 7.0926 | 143 | Mato | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 14 | iii | 41.2759 | 7.0816 | 153 | Hortícola | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 15 | iii | 41.2997 | 7.0835 | 177 | Fruteiras | Luvissolo Crómico de sedimentos detríticos não consolidados |
| 16 | iv | 41.3129 | 7.0921 | 219 | Fruteiras | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 17 | iv | 41.3129 | 7.0921 | 220 | Olival | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 18 | iv | 41.3129 | 7.0921 | 226 | Mato | Cambissolo Dístrico derivado de Xisto |
| 19 | iv | 41.3102 | 7.0915 | 225 | Fruteiras | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 20 | iv | 41.3067 | 7.0873 | 231 | Vinha | Cambissolo Crómico de Sedimentos detríticos não consolidados |
| 21 | V | 41.3275 | 7.0479 | 230 | Fruteiras | Antrossolo Árico Surríbico Eutrico derivado de Xisto |
| 22 | V | 41.3210 | 7.0384 | 277 | Fruteiras | Leptossolo Eutrico Órtico derivado de Xisto |
| 23 | V | 41.3232 | 7.0423 | 218 | Olival | Leptossolo Eutrico Órtico derivado de Xisto |
| 24 | V | 41.3240 | 7.0436 | 203 | Hortícola | Regossolo Eutrico derivado de Xisto |
| 25 | vi | 41.3475 | 7.0573 | 207 | Fruteiras | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 26 | vi | 41.3480 | 7.0572 | 207 | Hortícola | Fluvissolo Eutrico de Aluvião |
| 27 | vi | 41.3349 | 7.0509 | 230 | Olival | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 28 | vi | 41.3349 | 7.0509 | 219 | Fruteiras | Cambissolo Eutrico derivado de Xisto |
| 29 | vi | 41.3345 | 7.0642 | 208 | Vinha | Cambissolo Eutrico ou Dístrico derivado de Xisto |
| 30 | vi | 41.3365 | 7.0524 | 212 | Mato | Leptossolo Eutrico Órtico derivado de Xisto |

Tabela 6. Amostras de solos da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça: enquadramento geográfico, altitude e uso e classificação dos solos.

| Solo nº | Ponto amostragem | Lat. | Lon. | Altitude (m) | Uso do solo | Classificação dos solos |
|---------|---------------------|---------|--------|--------------|-------------|---|
| 31 | а | 41.3633 | 8.3541 | 117 | Hortícola | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 32 | а | 41.3637 | 8.3545 | 111 | Forragem | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 33 | а | 41.3643 | 8.3554 | 113 | Mato | Regossolo umbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 34 | а | 41.3645 | 8.3571 | 100 | Forragem | Regossolo dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 35 | b | 41.4651 | 8.1192 | 406 | Hortícola | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 36 | b | 41.4648 | 8.1209 | 398 | Forragem | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 37 | b | 41.4648 | 8.1209 | 413 | Mato | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 38 | b | 41.4691 | 8.1186 | 403 | Pasto | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 39 | b | 41.4666 | 8.1399 | 379 | Vinha | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 40 | с | 41.3895 | 8.2471 | 155 | Forragem | Cambissolo dístrico pardacento derivado de xisto |
| 41 | с | 41.3819 | 8.2541 | 165 | Forragem | Cambissolo dístrico pardacento derivado de xisto |
| 42 | с | 41.3819 | 8.2541 | 157 | Hortícola | Cambissolo dístrico pardacento derivado de xisto |
| 43 | с | 41.3933 | 8.2394 | 177 | Pasto | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 44 | с | 41.3904 | 8.2381 | 152 | Fruteiras | Fluvissolo dístrico mediano |
| 45 | с | 41.3766 | 8.2686 | 184 | Vinha | Regossolo dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 46 | с | 41.3819 | 8.2596 | 151 | Mato | Fluvissolo eutrico em aluviões recentes |
| 47 | d | 41.4300 | 8.2084 | 261 | Forragem | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 48 | d | 41.4286 | 8.2103 | 252 | Mato | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 49 | d | 41.4367 | 8.2099 | 241 | Hortícola | Fluvissolo eutrico em aluviões recentes |
| 50 | d | 41.4345 | 8.1981 | 307 | Forragem | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 51 | d | 41.4345 | 8.1985 | 303 | Vinha | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 52 | e | 41.3695 | 8.3745 | 111 | Forragem | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 53 | e | 41.3758 | 8.3993 | 171 | Fruteiras | Regossolo dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 54 | e | 41.3689 | 8.3942 | 126 | Forragem | Regossolo dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 55 | e | 41.3484 | 8.4275 | 156 | Forragem | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 56 | e | 41.3471 | 8.4269 | 168 | Vinha | Antrossolo Cumúlio dístrico derivado de granito ou rochas afins |
| 57 | e | 41.3492 | 8.4367 | 178 | Mato | Regossolo úmbrico derivado de granito ou rochas afins |
| 58 | f | 41.3792 | 8.3357 | 143 | Fruteiras | Regossolo eutrico derivado de granito ou rochas afins |
| 59 | f | 41.3763 | 8.3404 | 126 | Fruteiras | Regossolo eutrico derivado de granito ou rochas afins |
| 60 | f | 41.3763 | 8.3404 | 121 | Hortícola | Regossolo eutrico derivado de granito ou rochas afins |

Tabela 7. Amostras de solos da bacia hidrográfica do Rio Vizela: enquadramento geográfico, altitude e uso e classificação dos solos.

A recolha de amostras de margens e sedimentos em cada uma das bacias em estudo foi efetuada em seis pontos de amostragem distribuídos ao longo dos cursos de água principais e afluentes, tendo estes pontos sido identificados de (i) a (vi) na bacia da Ribeira da Vilariça, e de (a) a (f) na bacia do Rio Vizela (Figuras 7, 8 e 9).



Figura 7. Pontos de amostragem selecionados na rede de drenagem da bacia hidrográfica do Rio Vizela (A) da Ribeira da Vilariça (B).

A amostragem das margens e sedimentos foi realizada em duas épocas: a primeira – Época Seca (ES) - imediatamente após as primeiras chuvas de outono, entre setembro e outubro de 2016; a segunda época – Época Húmida (EH) - no final do período húmido, entre maio e junho de 2017. Para cada época de amostragem recolheram-se 6 amostras por bacia. Os solos provenientes das margens foram amostrados com a ajuda de uma pá, numa área de cerca de 1 m², entre 0 a 10 cm acima do nível de água e a uma profundidade de 0 a 5 cm. Para cada amostra foram recolhidas 10 subamostras e sempre que possível recolheram-se amostras de ambas as margens. As amostras

foram colocadas em sacos de plástico, acondicionadas em gelo, transportadas para laboratório e mantidas a 4°C até preparação. As amostras foram secas em estufa a 40°C e crivadas a < 2 mm.

As amostras de sedimentos do leito foram recolhidas manualmente, com o auxílio de uma pá, em secção transversal ao curso de água a uma profundidade de 0-2 cm abaixo da interface água-sedimentos, até perfazer cerca de 3 kg de amostra compósita. As amostras foram colocadas em sacos de plástico, selados e identificadas, acondicionadas em gelo, transportadas para o laboratório e mantidas a 4°C até preparação. Em laboratório procedeu-se à separação em duas frações, < 2 mm e < 63 μ m, por crivação a húmido com água ultra-pura. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 40°C (Förstner, 2004) e reservadas até análise. As amostras de bancos de areia foram recolhidas a uma profundidade de 0 a 5 cm, sempre que se verificasse a sua existência, seguindose um procedimento idêntico ao anterior.



Figura 8. Fotografias dos locais correspondentes aos pontos de amostragem de margens e de sedimentos na bacia hidrográfica de Vilariça.



Figura 9. Fotografias dos locais correspondentes aos pontos de amostragem de margens e de sedimentos na bacia hidrográfica de Vizela.

Na tabela 8 encontra-se um resumo do número de amostras de margens, sedimentos do leito e bancos, recolhidas no âmbito do presente trabalho.

| | Mar | gens | Sediment | tos do leito | Baı | ncos |
|---------------------|-----|------|----------|--------------|-----|------|
| Curso de água | ES | EH | ES | EH | ES | EH |
| Ribeira da Vilariça | 12 | 12 | 6 | 6 | 3 | 2 |
| Rio Vizela | 10 | 8 | 6 | 6 | 3 | 2 |

Tabela 8. Número de amostras recolhidas em cada bacia e época de amostragem, ES e EH.

ES – Época Seca, setembro/outubro de 2016; EH – Época Húmida, maio/junho de 2017.

4.1.2. Águas intersticiais

As amostras de águas intersticiais foram recolhidas nas amostras de sedimentos do leito com recurso a amostradores do género *rhizom samplers*. Estas amostras foram congeladas até análise.

4.1.3. Águas fluviais

As amostras de água fluvial foram recolhidas ligeiramente a montante dos pontos de amostragem dos sedimentos com recurso a um copo medidor de polipropileno. Cada amostra foi dividida em duas subamostras, uma acidificada no local a 5% com HNO₃ (70%), e acondicionadas em frascos de polipropileno. As amostras foram acondicionadas em gelo, transportadas para laboratório e mantidas a 4°C até análise.

4.2. Caracterização geral dos materiais amostrados

4.2.1 Solos, margens e sedimentos

A caracterização físico-química dos diferentes materiais sólidos foi efetuada na fração < 2 mm. Os parâmetros considerados foram: a análise granulométrica, pH (H₂O), carbono e azoto totais.

4.2.1.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica inicia-se com a remoção da matéria orgânica e carbonatos. A remoção da matéria orgânica fez-se no robot Skalar SP50 por adição de água e aquecimento até ebulição

durante 30 minutos, com adição de peróxido de hidrogénio. A amostra é arrefecida, seguindo-se o mesmo processo, mas com a adição de HCl para remoção de carbonatos. Findo o processo, a amostra é transferida para uma proveta de vidro, e já no robot Skalar SP2000, é adicionada uma solução de pirofosfato, perfazendo o volume com água destilada. Após a homogeneização da suspensão durante tempo adequado, o robot retira uma porção de amostra, a uma profundidade definida, e transfere-a para um prato de recolha. Segue-se a evaporação e determinação das percentagens de cada lote granulométrico: areia, limo e argila. O diagrama triangular, proposto por Gomes e Silva (1962), foi usado para descrever as classes de textura (Anexo A, B e C).

Na tabela 9 encontra-se o resumo dos resultados obtidos na análise granulométrica dos materiais em estudo. Nos diferentes materiais amostrados observam-se percentagens de areia relativamente superiores em Vizela, em detrimento das frações de limo e argila. Contudo as classes de textura predominantes nos solos e sedimentos de ambas as bacias são idênticas, franco-arenoso e arenoso, respetivamente. Nas margens, em Vilariça, a classe de textura é semelhante à dos solos, contudo em Vizela varia entre arenosa e franco arenosa.

| | | | | V | /ilariça | | Vizela | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|---------------|----|----------------|----------|--------|--------|-------|-------|--------|--|--|--|-------|------|------|--|-------|------|------|
| Matarial | Época / | | 10 | areia | limo | argila | | areia | limo | argila | | | | | | | | | | |
| Material | Ano | | п | | % | | n | | % | | | | | | | | | | | |
| Solos | ES / 2016 | média | | 67.08 | 18.99 | 13.93 | | 74.50 | 13.83 | 11.67 | | | | | | | | | | |
| | | mediana | | 68.97 | 17.76 | 12.75 | | 75.76 | 13.40 | 11.58 | | | | | | | | | | |
| | | desvio padrão | 30 | 11.48 | 7.56 | 6.92 | 30 | 6.45 | 4.23 | 2.98 | | | | | | | | | | |
| | | mínimo | | 25.44 | 9.54 | 5.99 | | 63.08 | 6.09 | 5.63 | | | | | | | | | | |
| | | máximo | | 84.47 45.19 39 | | 39.90 | 86.83 | | 21.49 | 18.04 | | | | | | | | | | |
| Margens | ES / 2016 | média | | 79.36 | 11.15 | 9.49 | | 89.11 | 5.18 | 5.72 | | | | | | | | | | |
| | | mediana | | 81.98 | 9.82 | 8.20 | | 90.87 | 3.90 | 4.84 | | | | | | | | | | |
| | | desvio padrão | 12 | 11.22 | 6.74 | 4.65 | 10 | 6.33 | 3.71 | 2.69 | | | | | | | | | | |
| | | mínimo | | 62.50 | 2.81 | 4.42 | | 75.31 | 1.11 | 2.61 | | | | | | | | | | |
| | | máximo | | 92.53 | 20.54 | 17.70 | | 96.28 | 12.77 | 11.91 | | | | | | | | | | |
| | EH / 2017 | média | | 79.93 | 10.21 | 9.86 | | 84.85 | 7.68 | 7.48 | | | | | | | | | | |
| | | mediana | | 80.18 | 8.30 | 10.46 | | 85.08 | 7.66 | 7.39 | | | | | | | | | | |
| | | desvio padrão | 12 | 6.43 | 4.50 | 3.20 | 8 | 5.73 | 3.55 | 2.37 | | | | | | | | | | |
| | | mínimo | | 71.31 | 4.69 | 6.41 | | 77.10 | 2.41 | 4.09 | | | | | | | | | | |
| | | máximo | | 87.96 | 16.78 | 17.07 | | 93.50 | 13.08 | 10.31 | | | | | | | | | | |
| Sedimentos | ES / 2016 | média | | 92.89 | 3.11 | 3.99 | | 95.10 | 1.67 | 3.24 | | | | | | | | | | |
| | | mediana | | 93.74 | 2.25 | 3.72 | | 96.31 | 1.15 | 2.76 | | | | | | | | | | |
| | | desvio padrão | 9 | 3.42 | 2.21 | 1.25 | 9 | 2.54 | 1.38 | 1.18 | | | | | | | | | | |
| | | mínimo | | 85.94 | 1.09 | 2.66 | | 90.58 | 0.33 | 2.15 | | | | | | | | | | |
| | | máximo | | 96.25 | 7.87 | 6.19 | | 97.26 | 3.86 | 5.56 | | | | | | | | | | |
| | EH / 2017 | média | | | | | | | | | | | | 85.95 | 6.99 | 7.06 | | 93.98 | 2.10 | 4.02 |
| | | mediana | | 89.28 | 5.13 | 5.35 | | 94.48 | 2.04 | 3.69 | | | | | | | | | | |
| | | desvio padrão | 8 | 10.19 | 5.80 | 4.47 | 8 | 1.85 | 1.23 | 1.09 | | | | | | | | | | |
| | | mínimo | | 66.28 | 1.47 | 3.77 | | 89.54 | 0.94 | 3.00 | | | | | | | | | | |
| | | máximo | | 94.54 | 17.85 | 15.87 | | 95.22 | 4.87 | 6.59 | | | | | | | | | | |

Tabela 9. Estatística descritiva dos resultados obtidos nas frações granulométricas dos solos, margens e sedimentos amostrados nas duas bacias hidrográficas.

4.2.1.2. Matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica (MO) foram determinados indiretamente recorrendo a um analisador elementar de C no qual a amostra é incinerada a 850 °C. O CO₂ formado é determinado por um detetor de infravermelhos próximos (NIRD), fornecendo o valor de carbono total da amostra. O fator empírico de conversão do C total para MO foi 1.724, seguindo a proposta de Santos (1996) que prevê um teor de cerca de 58 % de C na matéria orgânica. Na tabela 10 encontra-se um resumo dos resultados obtidos para os teores de MO nos diferentes materiais em estudo. As amostras de Vilariça apresentam teores de MO que variam entre 5 e 53 g kg⁻¹nos solos, 14 e 64 g kg⁻¹ nas margens e 2 e 79 g kg⁻¹ nos sedimentos. Os tores de MO das amostras de Vizela variam entre 8 e 163 g kg⁻¹nos solos, 8 e 85 g kg⁻¹ nas margens e 2 e 21 g kg⁻¹ nos sedimentos.

| | | | | Vilariça | Vizela | | |
|------------|----------------|---------------|----|--------------------------|--------|--------------------------|--|
| Material | Época / Ano | | n | MO (g kg ⁻¹) | n | MO (g kg ⁻¹) | |
| Solos | ES / 2016 | média | | 21.07 | | 58.97 | |
| | | mediana | | 17.42 | | 53.58 | |
| | | desvio padrão | 30 | 12.33 | 30 | 32.79 | |
| | | mínimo | | 5.22 | | 7.53 | |
| | | máximo | | 53.31 | | 162.69 | |
| Margens | ES / 2016 | média | | 26.24 | | 25.36 | |
| | | mediana | | 21.77 | | 21.95 | |
| | | desvio padrão | 12 | 13.04 | 10 | 16.21 | |
| | | mínimo | | 14.72 | | 7.62 | |
| | | máximo | | 58.69 | | 61.33 | |
| | EH / 2017 | média | | 34.01 | | 39.46 | |
| | | mediana | | 33.13 | | 38.22 | |
| | | desvio padrão | 12 | 15.75 | 8 | 25.44 | |
| | | mínimo | | 14.09 | | 7.81 | |
| | | máximo | | 64.09 | | 84.60 | |
| Sedimentos | ES / 2016 | média | | 9.23 | | 7.66 | |
| | | mediana | | 8.02 | | 6.00 | |
| | | desvio padrão | 9 | 5.28 | 9 | 6.46 | |
| | | mínimo | | 2.43 | | 1.71 | |
| | | máximo | | 21.07 | | 20.26 | |
| | EH / 2017 | média | | 24.76 | | 12.35 | |
| | | mediana | | 11.19 | | 9.21 | |
| | | desvio padrão | 8 | 28.20 | 8 | 6.07 | |
| | | mínimo | | 5.60 | | 6.76 | |
| | | máximo | | 79.31 | | 21.34 | |

Tabela 10. Estatística descritiva dos teores de matéria orgânica (g kg⁻¹) obtidos nos solos, margens e sedimentos, das duas bacias hidrográficas.

4.2.1.3. pH

A determinação dos valores de pH foi efetuada em H₂O, utilizando o método potenciométrico com um elétrodo calibrado num analisador *Skalar SP2000 pH-soil*. O rácio amostra:H₂O usado foi de 1:2.5 (Santos, 1965; Schofield e Taylor, 1955), com agitação inicial e 1 h após o contacto, seguida da leitura do valor de pH.

Na tabela 11 encontra-se o resumo dos resultados obtidos para os valores de pH (H₂O) nos diferentes materiais. Nas amostras de Vilariça os valores de pH (H₂O) variaram de 4.0 a 7.0 nos solos, de 5.2 a 7.3 nas margens e de 5.5 a 6.8 nos sedimentos. Os valores de pH (H₂O) de 27 das 30 amostras de solo encontram-se dentro do intervalo não limitante à disponibilidade de P para as culturas (pH entre 5.5 e 7.5) (NRCS, 2005; Brady e Weil, 1996).

As amostras de Vizela apresentaram intervalos de variação nos valores de pH (H₂O) de 4.1 a 6.7 nos solos, de 4.9 a 6.9 nas margens e de 6.1 a 7.0 nos sedimentos. Um total de vinte amostras de solos apresentaram valores inferiores a 5.5, constatando-se, assim, que a maior parte dos solos amostrados poderá apresentar limitações de P para as culturas instaladas (NRCS, 2005; Brady e Weil, 1996).

| Material | Época / | | n | Vilariça | n | Vizela |
|----------|-----------|---------------|----|----------|----|--------|
| Solos | ES / 2016 | mádia | | 5 87 | | 5.24 |
| 20108 | LS / 2010 | lileula | | 5.87 | | 5.24 |
| | | mediana | | 5.88 | | 5.24 |
| | | desvio padrão | 30 | 0.64 | 30 | 0.63 |
| | | mínimo | | 4.04 | | 4.05 |
| | | máximo | | 6.98 | | 6.71 |
| Margens | ES / 2016 | média | | 6.30 | | 5.99 |
| | | mediana | | 6.27 | | 6.01 |
| | | desvio padrão | 12 | 0.59 | 10 | 0.53 |
| | | mínimo | | 5.19 | | 4.88 |
| | | máximo | | 7.31 | | 6.88 |
| | EH / 2017 | média | | 6.66 | | 6.36 |
| | | mediana | | 6.59 | | 6.33 |
| | | desvio padrão | 12 | 0.30 | 8 | 0.31 |
| | | mínimo | | 6.11 | | 5.85 |
| | | máximo | | 7.13 | | 6.76 |

Tabela 11. Estatística descritiva dos valores de pH (H_2O) dos solos, margens e sedimentos, amostrados nas duas bacias hidrográficas.

| | 3 / | | | | | |
|------------|------------|---------------|---|------|---|------|
| Sedimentos | ES / 2016 | média | | 6.23 | | 6.30 |
| | | mediana | | 6.38 | | 6.30 |
| | | desvio padrão | 9 | 0.30 | 9 | 0.08 |
| | | mínimo | | 5.48 | | 6.13 |
| | | máximo | | 6.42 | | 6.41 |
| | EH / 2017 | média | | 6.55 | | 6.72 |
| | | mediana | | 6.63 | | 6.69 |
| | | desvio padrão | 8 | 0.25 | 8 | 0.17 |
| | | mínimo | | 6.05 | | 6.53 |
| | | máximo | | 6.84 | | 6.98 |

Tabela 11. (Continuação).

4.2.1.4. Complexo de troca

Na determinação das bases de troca (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na²⁺), recorreu-se à metodologia proposta por Houba et al. (1995); as amostras foram sujeitas a percolação com acetato de amônio (NH₄CH₃COO, 1M, pH 7); a determinação de Na²⁺ e K⁺ efetuou-se por espectrofotometria de emissão de chama, enquanto que o Ca²⁺ e Mg²⁺ foram determinados por espetrofotometria de absorção atómica. A acidez de troca (AT) determinou-se recorrendo à metodologia proposta por Rouiller et al., (1980) e por Thomas (1982), usou-se KCl (1M) na proporção amostra:extratante de 1:10, filtrou-se a suspensão , determinando-se no extrato o consumo de NaOH necessário para atingir o primeiro ponto de inflexão da curva de titulação a pH 4.2, para determinação de H⁺. Na determinação de Al³⁺, avaliou-se o consumo de NaOH necessário para atingir o segundo ponto de inflexão a pH 7. A acidez potencial (AP) determinou-se recorrendo à metodologia proposta por Woodruff (1947 e 1948). Na tabela 12 encontra-se o resumo da estatística descritiva relativo ao complexo de troca. Os materiais de Vilariça apresentam valores médios mais elevados de Ca²⁺, Mg²⁺, Na²⁺ e de CTCe, relativamente aos materiais de Vizela.

Tabela 12. Estatística descritiva do complexo de troca (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^{2+} , H^+ e Al^{3+}), capacidade de troca catiónica efetiva e acidez potencial das amostras de solos, margens e sedimentos, amostrados nas duas bacias hidrográficas.

| Época / Material | | Vilariça | | | | | | | Vizela | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------|---------------|----|-----------|-----------|-------|-----------------|------------|-----------------|-------|------|------|----|-----------|-----------|-------|-----------------|----------------------|------------------|-------|------|-------|
| Material | Ano | | п | Ca^{2+} | Mg^{2+} | K^+ | Na ⁺ | Al $^{3+}$ | H^+ | CTCe | AT | AP | n | Ca^{2+} | Mg^{2+} | K^+ | Na ⁺ | Al ³⁺ | H^{+} | CTCe | AT | AP |
| | | | | | | | cm | nol(+) k | g ⁻¹ | | | | | | | | cr | nol ₍₊₎ ł | kg-1 | | | |
| Solos | ES / 2016 | média | | 6.86 | 3.21 | 0.38 | 0.21 | 0.14 | 0.07 | 10.86 | 0.21 | 4.69 | | 4.03 | 1.06 | 0.72 | 0.11 | 0.29 | 0.11 | 6.31 | 0.40 | 7.35 |
| | | mediana | | 5.84 | 3.15 | 0.35 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 9.66 | 0.00 | 4.30 | | 2.40 | 0.78 | 0.60 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 4.52 | 0.00 | 7.05 |
| | | desvio padrão | 12 | 3.05 | 1.72 | 0.19 | 0.13 | 0.31 | 0.12 | 4.51 | 0.43 | 1.21 | 12 | 4.61 | 0.80 | 0.58 | 0.10 | 0.37 | 0.14 | 5.22 | 0.51 | 3.25 |
| | | mínimo | | 2.24 | 0.98 | 0.17 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 4.51 | 0.00 | 3.40 | | 0.32 | 0.11 | 0.17 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 1.79 | 0.00 | 4.10 |
| | | máximo | | 13.40 | 6.17 | 0.94 | 0.46 | 1.05 | 0.33 | 20.29 | 1.38 | 7.70 | | 18.03 | 2.83 | 2.45 | 0.37 | 1.01 | 0.44 | 21.97 | 1.45 | 17.20 |
| Margens | ES / 2016 | média | | 5.79 | 4.57 | 0.15 | 0.83 | 0.01 | 0.01 | 11.36 | 0.01 | 4.23 | | 2.13 | 0.97 | 0.19 | 0.40 | 0.00 | 0.00 | 3.69 | 0.00 | 5.09 |
| | | mediana | | 5.94 | 4.47 | 0.12 | 0.84 | 0.00 | 0.00 | 11.13 | 0.00 | 4.15 | | 1.86 | 0.99 | 0.19 | 0.23 | 0.00 | 0.00 | 3.55 | 0.00 | 5.20 |
| | | desvio padrão | 12 | 2.12 | 1.40 | 0.07 | 0.53 | 0.03 | 0.02 | 3.41 | 0.05 | 0.95 | 7 | 0.76 | 0.22 | 0.05 | 0.36 | 0.00 | 0.00 | 0.90 | 0.00 | 0.88 |
| | | mínimo | | 3.43 | 2.85 | 0.07 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 7.06 | 0.00 | 2.80 | | 1.30 | 0.60 | 0.12 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 2.50 | 0.00 | 3.60 |
| | | máximo | | 9.88 | 8.50 | 0.30 | 1.69 | 0.11 | 0.06 | 19.98 | 0.18 | 6.10 | | 3.64 | 1.31 | 0.27 | 1.20 | 0.00 | 0.00 | 5.10 | 0.00 | 6.40 |
| | EH / 2017 | média | | 7.51 | 5.18 | 0.28 | 0.70 | 0.00 | 0.00 | 13.67 | 0.00 | 3.99 | | 3.65 | 1.49 | 0.25 | 0.27 | 0.00 | 0.00 | 5.66 | 0.00 | 5.77 |
| | | mediana | | 6.88 | 5.51 | 0.23 | 0.47 | 0.00 | 0.00 | 14.55 | 0.00 | 4.20 | | 2.94 | 1.22 | 0.24 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 4.58 | 0.00 | 6.20 |
| | | desvio padrão | 12 | 2.07 | 1.37 | 0.16 | 0.57 | 0.00 | 0.00 | 3.49 | 0.00 | 0.66 | 7 | 1.84 | 0.65 | 0.07 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 2.59 | 0.00 | 1.07 |
| | | mínimo | | 4.15 | 2.30 | 0.08 | 0.21 | 0.00 | 0.00 | 6.79 | 0.00 | 3.00 | | 1.83 | 0.83 | 0.13 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 3.13 | 0.00 | 4.10 |
| | | máximo | | 10.88 | 7.07 | 0.54 | 2.34 | 0.00 | 0.00 | 18.89 | 0.00 | 5.10 | | 7.18 | 2.48 | 0.34 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | 10.16 | 0.00 | 7.40 |
| Sedimentos | ES / 2016 | média | | 2.97 | 1.84 | 0.08 | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 5.04 | 0.02 | 3.49 | | 1.39 | 0.55 | 0.13 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 2.20 | 0.00 | 3.63 |
| | | mediana | | 2.94 | 1.67 | 0.08 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 4.92 | 0.00 | 3.30 | | 1.27 | 0.52 | 0.12 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 2.29 | 0.00 | 3.50 |
| | | desvio padrão | 8 | 0.88 | 0.60 | 0.02 | 0.09 | 0.03 | 0.03 | 1.49 | 0.05 | 0.46 | 7 | 0.52 | 0.18 | 0.05 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.68 | 0.00 | 0.22 |
| | | mínimo | | 1.63 | 0.99 | 0.05 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 2.72 | 0.00 | 3.20 | | 0.73 | 0.33 | 0.07 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 1.23 | 0.00 | 3.40 |
| | | máximo | | 4.67 | 2.87 | 0.12 | 0.30 | 0.08 | 0.07 | 7.61 | 0.15 | 4.60 | | 2.41 | 0.86 | 0.23 | 0.23 | 0.00 | 0.00 | 3.51 | 0.00 | 4.10 |
| | EH / 2017 | média | | 5.18 | 2.90 | 0.19 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 8.44 | 0.00 | 3.70 | | 2.65 | 0.63 | 0.19 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 3.63 | 0.00 | 3.70 |
| | | mediana | | 3.86 | 2.11 | 0.10 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 6.62 | 0.00 | 3.60 | | 2.07 | 0.66 | 0.17 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 3.14 | 0.00 | 3.60 |
| | | desvio padrão | 8 | 2.99 | 1.92 | 0.19 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 5.12 | 0.00 | 0.35 | 7 | 1.33 | 0.13 | 0.08 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 1.37 | 0.00 | 0.51 |
| | | mínimo | | 2.25 | 1.08 | 0.07 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 3.74 | 0.00 | 3.30 | | 1.07 | 0.46 | 0.09 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 1.71 | 0.00 | 3.00 |
| | | máximo | | 10.51 | 6.93 | 0.65 | 0.44 | 0.00 | 0.00 | 17.88 | 0.00 | 4.40 | | 5.19 | 0.81 | 0.37 | 0.42 | 0.00 | 0.00 | 5.93 | 0.00 | 4.40 |

4.2.2. Águas intersticiais e fluviais

As amostras de água intersticial foram filtradas (Whatman 45 µm) e caracterizadas em laboratório para o pH, condutividade elétrica e o Eh. Foi ainda determinado o teor de carbono orgânico solúvel recorrendo a um analisador de carbono orgânico total para água (Tabela 13). As concentrações de catiões foram determinadas por ICP-OES: cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na).

No momento de recolha das águas fluviais determinaram-se *in situ* os seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade elétrica e o potencial redox (Eh), recorrendo a um potenciómetro de campo. Em laboratório, estas amostras foram caracterizadas quanto ao teor de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na), nitratos (NP 4338-1, 1994), nitritos (NR T 90-013, 1975), sulfatos, alcalinidade total (Greenberg et al., 1992), sólidos suspensos totais (Greenberg et al., 1997) e cloretos (Kirsten e Lindholm-Franzén, 1980), por Espectrofotometria de Absorção Atómica e Cromatografia Iónica (Tabela 14).

Águas intersticiais

Verifica-se que nas águas intersticiais a condutividade apresenta valores mais elevados (338-587 μ S/cm) do que nas águas fluviais (172-402 μ S/cm), com maior expressão em Vilariça. Em Vizela, os valores de condutividade das águas intersticiais aproximam-se dos valores das águas fluviais, muito provavelmente devido à maior hidrodinâmica fluvial e consequente remobilização da fração sedimentar junto à base do leito (Tabela 13). Do mesmo modo se interpretam os teores de C_{org} solúvel, mais elevados em Vilariça.

O Ca^{2+} apresenta teores mais elevados nesta fração aquosa, de forma mais generalizada espacialmente em Vilariça e, especificamente, em alguns pontos de amostragem em Vizela. A drenagem de xistos (em Vilariça), a calagem dos solos e os efluentes urbanos estarão na origem do Ca^{2+} , já que este ião não é incorporado na composição dos minerais de argila que, preferencialmente, se formam nos ambientes fluviais desenvolvidos em rochas cristalinas (caulinite, ilite).

Águas fluviais

Os valores de pH das águas fluviais foram semelhantes nas duas bacias, variando de neutro a ligeiramente básico, de 6.95 a 8.33, em Vilariça, e 6.46 a 7.79, em Vizela (Tabela 14).

As condutividades elétricas, indicadoras da concentração iónica em solução, apresentaram valores máximos mais elevados em Vizela, na ES (520 μ S/cm), mas com maior amplitude de variação, com os pontos mais a montante a apresentarem valores baixos nas duas épocas de amostragem (39.90 e 41.20 μ S/cm). Em Vilariça, os valores mínimos são superiores, em particular na EH (ES – 171.7 e EH – 284.0 μ S/cm).

Acompanhando os valores da condutividade observa-se, em geral, que as concentrações dos catiões $(Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} e Na^+)$ são superiores na ES, sendo mais elevadas em Vilariça. Em termos de predominância, em Vilariça, é Na⁺ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+; em Vizela é Na⁺ > K⁺ > Ca^{2+} > Mg^{2+}.

A nível de aniões, as concentrações de SO_4^{2-} foram mais elevadas em Vilariça, na EH, sendo em Vizela registado em concentrações mais elevadas na ES. O Cl⁻, determinado apenas nas amostras da EH, revelou teores superiores em Vizela, mas com maior dispersão. As concentrações de HCO_3^{-} são também mais elevadas em Vilariça, na EH.

A dispersão apresentada pelas concentrações iónicas das águas está provavelmente ligada a fatores tais como variações da composição química das rochas, sendo os teores relativamente mais elevados de Ca²⁺ e Mg²⁺, em Vilariça, atribuídos em parte às litologias de origem metamórfica, em relação com a sua composição mineralógica (aluminossilicatos magnesianos, como a biotite). Em Vizela predominam o Na²⁺ e K⁺, este com origem na alteração do feldspato potássico. Outros fatores importantes são a influência climática e as flutuações de caudais associadas, que deverão provocar uma menor diluição de iões e consequente maior mineralização da água fluvial em Vilariça.

À mineralização de origem litológica acrescenta-se uma contribuição significativa da poluição urbana, com maior expressão em Vizela, em consequência da maior densidade populacional, com teores máximos mais elevados a jusante. Em Vilariça, a proveniência do SO₄²⁻ deverá estar ligada à contaminação agrícola, derivada da vinha; as concentrações mais elevadas na EH, estarão associadas à lixiviação dos solos com as chuvas da primavera.

| Pagia | Época / | | 12 | pН | Cond. | Eh | C_{org} | Ca ²⁺ | \mathbf{K}^+ | Mg^{2+} | Na^+ |
|----------|-----------|---------------|----|------|--------|--------|--------------------|------------------|----------------|-----------|--------|
| Dacia | Ano | | п | | µS/cm | mV | mg L ⁻¹ | | mg | L-1 | |
| Vilariça | ES / 2016 | média | | 8.52 | 442.50 | -88.65 | 39.61 | 27.57 | 3.57 | 12.55 | 24.94 |
| | | mediana | | 8.52 | 432.50 | -89.20 | 33.78 | 26.5 | 2.85 | 12.77 | 25.34 |
| | | desvio padrão | 6 | 0.14 | 95.92 | 7.07 | 29.13 | 6.18 | 1.88 | 3.37 | 7.72 |
| | | mínimo | | 8.28 | 338.00 | -95.90 | 8.67 | 18.91 | 1.83 | 6.39 | 12.52 |
| | | máximo | | 8.67 | 587.00 | -76.50 | 87.90 | 36.66 | 7.3 | 16.59 | 35.95 |
| | EH / 2017 | média | | 8.49 | 446.33 | -87.32 | 41.42 | 33.77 | 3.62 | 11.83 | 25.13 |
| | | mediana | | 8.56 | 446.00 | -90.75 | 39.99 | 34.21 | 4.09 | 11.12 | 27.74 |
| | | desvio padrão | 6 | 0.20 | 87.58 | 10.65 | 17.83 | 8.51 | 1.05 | 3.78 | 8.46 |
| | | mínimo | | 8.13 | 322.00 | -97.30 | 20.66 | 21.75 | 2.05 | 7.51 | 9.98 |
| | | máximo | | 8.67 | 589.00 | -68.30 | 71.78 | 47.25 | 4.63 | 18.59 | 34 |
| Vizela | ES / 2016 | média | | 8.10 | 328.17 | -65.93 | 11.08 | 10.77 | 4.57 | 3.74 | 42.88 |
| | | mediana | | 7.96 | 322.50 | -58.40 | 9.65 | 10.48 | 5.03 | 3.4 | 48.05 |
| | | desvio padrão | 6 | 0.31 | 183.05 | 17.38 | 5.16 | 6.76 | 2.14 | 2.18 | 23.67 |
| | | mínimo | | 7.86 | 45.00 | -97.50 | 5.33 | 2.01 | 1.02 | 1.03 | 5.86 |
| | | máximo | | 8.67 | 575.00 | -52.50 | 17.58 | 21.06 | 7.77 | 7.15 | 80 |
| | EH / 2017 | média | | 7.95 | 229.68 | -55.57 | 22.84 | 11.83 | 4.31 | 3.47 | 27.79 |
| | | mediana | | 7.88 | 285.50 | -55.35 | 20.86 | 8.69 | 4.67 | 2.96 | 25.61 |
| | | desvio padrão | 6 | 0.41 | 113.31 | 26.43 | 9.93 | 9.32 | 2.14 | 1.83 | 17.11 |
| | | mínimo | | 7.54 | 51.10 | -91.10 | 13.57 | 3.46 | 0.96 | 1.34 | 5.32 |
| | | máximo | | 8.57 | 334.00 | -18.10 | 41.77 | 31.81 | 7.81 | 6.84 | 55.33 |

Tabela 13. Estatística descritiva dos parâmetros químicos determinados nas amostras de água intersticial das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

 $Cond.-condutividade; Eh-potencial\ redox;\ C_{org}-carbono\ orgânico.$

Capítulo 4. Sistema experimental

| Tabela 14. Estatística descritiva | dos parâmetros | químicos avalia | dos nas águas fluviais (| das bacias hidrográficas da Ribeira da | a Vilarica e do Rio Vizela. |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------|--|-----------------------------|
| | r r r r r r r r r r r r r r r r r r r | 1 | 8 | | |

| Dasia | Época / | | | Temp | | Cond. | Eh | Ca ²⁺ | \mathbf{K}^+ | Mg^{2+} | Na ⁺ | SO4 ²⁻ | HCO ₃₋ | NO ₂₋ | NO ₃₋ | SST | Cl- |
|----------|-----------|---------------|---|-------|------|--------|-----------|------------------|----------------|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| Bacia | Ano | | п | °C | рн | µS/cm | mV mg / L | | | | | | | | | | |
| Vilariça | ES / 2016 | média | | 16.17 | 7.52 | 304.12 | -31.88 | 10.71 | 2.25 | 11.58 | 70.95 | 24.90 | 126.07 | 0.08 | 1.05 | n.d. | n.d. |
| | | mediana | | 16.05 | 7.51 | 292.50 | -36.60 | 10.40 | 2.41 | 12.10 | 68.70 | 25.08 | 134.20 | 0.04 | 0.49 | n.d. | n.d. |
| | | desvio padrão | 6 | 0.58 | 0.38 | 86.15 | 24.93 | 4.27 | 0.57 | 3.22 | 9.95 | 4.03 | 46.88 | 0.09 | 1.65 | n.d. | n.d. |
| | | mínimo | | 15.40 | 6.95 | 171.70 | -60.20 | 3.65 | 1.51 | 6.30 | 55.50 | 19.40 | 54.90 | 0.01 | 0.00 | n.d. | n.d. |
| | | máximo | | 16.90 | 7.99 | 402.00 | -2.20 | 16.80 | 3.10 | 15.50 | 83.90 | 30.56 | 183.00 | 0.24 | 4.30 | n.d. | n.d. |
| | EH / 2017 | média | | 20.58 | 7.82 | 318.33 | -30.77 | 6.90 | 2.90 | 7.68 | 28.05 | 30.63 | 152.50 | 0.39 | 2.60 | 7.33 | 23.22 |
| | | mediana | | 20.75 | 7.76 | 307.50 | -38.60 | 7.75 | 2.90 | 8.05 | 30.85 | 32.25 | 152.50 | 0.24 | 2.35 | 7.00 | 25.30 |
| | | desvio padrão | 6 | 1.44 | 0.29 | 38.23 | 47.97 | 2.58 | 0.58 | 1.78 | 9.04 | 4.24 | 28.61 | 0.34 | 0.84 | 0.52 | 4.23 |
| | | mínimo | | 18.00 | 7.56 | 284.00 | -81.10 | 1.70 | 2.10 | 4.90 | 10.50 | 24.70 | 109.80 | 0.17 | 1.80 | 7.00 | 17.10 |
| | | máximo | | 22.00 | 8.33 | 367.00 | 59.90 | 9.30 | 3.80 | 9.40 | 37.50 | 35.90 | 189.10 | 0.90 | 3.70 | 8.00 | 26.50 |
| Vizela | ES / 2016 | média | | 16.75 | 7.42 | 313.85 | -27.60 | 2.26 | 4.43 | 2.60 | 90.92 | 17.65 | 42.70 | 0.01 | 11.24 | n.d. | n.d. |
| | | mediana | | 17.15 | 7.49 | 364.00 | -33.85 | 2.46 | 4.58 | 2.35 | 100.45 | 20.13 | 42.70 | 0.01 | 12.10 | n.d. | n.d. |
| | | desvio padrão | 6 | 1.66 | 0.41 | 172.57 | 27.06 | 0.96 | 2.03 | 0.65 | 31.09 | 9.20 | 22.16 | 0.01 | 5.81 | n.d. | n.d. |
| | | mínimo | | 13.50 | 6.65 | 41.20 | -50.60 | 0.25 | 0.90 | 1.90 | 42.00 | 0.76 | 12.20 | 0.00 | 1.06 | n.d. | n.d. |
| | | máximo | | 18.20 | 7.79 | 520.00 | 23.80 | 3.33 | 7.49 | 3.80 | 130.90 | 28.23 | 79.30 | 0.01 | 17.49 | n.d. | n.d. |
| | EH / 2017 | média | | 18.52 | 7.09 | 199.02 | -13.00 | 2.24 | 4.20 | 1.70 | 27.75 | 14.72 | 42.70 | 0.07 | 6.30 | 12.17 | 27.25 |
| | | mediana | | 18.80 | 7.19 | 197.50 | -18.00 | 0.91 | 4.60 | 1.70 | 29.25 | 15.75 | 39.65 | 0.07 | 5.45 | 13.00 | 28.05 |
| | | desvio padrão | 6 | 2.43 | 0.39 | 112.92 | 21.83 | 2.08 | 1.83 | 0.73 | 12.83 | 5.89 | 10.91 | - | 3.67 | 2.64 | 14.99 |
| | | mínimo | | 14.20 | 6.46 | 39.90 | -40.10 | 0.50 | 1.00 | 0.50 | 5.30 | 5.50 | 30.50 | 0.07 | 1.60 | 7.00 | 1.90 |
| | | máximo | | 21.30 | 7.59 | 376.00 | 21.50 | 6.00 | 6.00 | 2.70 | 46.80 | 22.50 | 61.00 | 0.07 | 12.20 | 14.00 | 44.80 |

Temp. – temperatura; Cond. – condutividade; Eh – potencial redox; SO_4^{2-} – sulfato; HCO_{3-} – alcalinidade; NO_{2-} – nitritos; NO_{3-} – nitratos; SST – sólidos suspensos totais; Cl^- – cloretos; n.d. - parâmetro não determinado

4.3. Metodologias usadas no estudo dos metais(oide)

4.3.1. Solos, margens e sedimentos

As amostras foram preparadas para serem submetidas a uma digestão com *aqua regia* e a uma extração sequencial para determinação dos teores de metais(oide). As amostras de solos, margens e sedimentos (fração < 2 mm) foram quarteadas, de forma a reduzir o volume de amostra, e homogeneizadas a 200 *mesh* (em moinho de ágata e de bolas). Em todos os materiais amostrados determinaram-se os teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn,

4.3.1.1. Digestão com aqua regia

A digestão com *aqua regia* foi feita de acordo com o procedimento descrito por Martins et al. (2016), adaptado de U.S. EPA (2007). A 0.5 g de amostra moída, adicionaram-se 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) e 2 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl), em tubos de digestão. A digestão foi realizada num digestor micro-ondas de alta pressão *Anton Paar Multiwave PRO*. Após digestão e arrefecimento, o extrato foi filtrado e perfez-se o volume a 25 mL com água ultrapura.

4.3.1.2. Extração sequencial de arsénio e metais pelo método de Tessier adaptado

A extração sequencial de arsénio e metais fez-se de acordo com Fonseca (2010), adaptado de Cardoso da Fonseca e Ferreira da Silva (1998) e Tessier (1979). Este método é constituído por cinco etapas de extração, que usam gradualmente reagentes extratantes mais fortes:

#1: acetato de amónio (CH₃CO₂NH₄) 1M, pH 4.5, extrai as formas mais lábeis de arsénio e metais existentes na fase solúvel das amostras, ligadas a carbonatos e formas de troca – fração mais lábil;

#2: cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH₂Cl) 0.05M, em solução de ácido nítrico (HNO₃) 0.026M, pH 2.0, extrai as formas de arsénio e metais ligados a óxidos de manganês – fração facilmente redutível;

#3: reagente de Tamm no escuro (ácido oxálico ($C_2H_2O_2$) e oxalato de amónio ($C_2H_8N_2O_4$), pH 3.2), extrai o As e metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos – fração moderadamente redutível;

#4: peróxido de hidrogénio (H₂O₂) 35%, extrai metais ligados a matéria orgânica e parcialmente a sulfuretos – fração oxidável;

#5: reagente de Tamm com radiação ultravioleta, extrai metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos – fração fracamente redutível.

#1: pesou-se 1 g de amostra para frascos com tampa, adicionou-se 20 ml de solução de $CH_3CO_2NH_4$ 1M, pH 4.5, a cada um. Os frascos foram colocados num agitador mecânico horizontal durante 640 min à temperatura ambiente; após agitação, os extratos foram centrifugados, com refrigeração, e os sobrenadantes filtrados para tubos de polipropileno, que foram mantidos a 4 °C até leitura. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

#2: ao resíduo da extração #1, adicionaram-se 20 ml de NH₂OH₂Cl 0.05 M. Os frascos foram colocados num agitador mecânico horizontal durante 600 min à temperatura ambiente; após agitação, os extratos foram centrifugados com refrigeração, e os sobrenadantes filtrados para tubos de polipropileno, que foram mantidos a 4 °C até leitura. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

#3: ao resíduo da extração #2, adicionaram-se 40 ml da solução de reagente de Tamm. Os frascos foram colocados num agitador mecânico horizontal durante 600 min à temperatura ambiente e no escuro; após agitação, os extratos foram centrifugados, com refrigeração, e os sobrenadantes filtrados para copos de vidro. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado. Para a destruição do reagente de Tamm, adicionou-se ao sobrenadante 20 mL de *aqua regia* (na proporção 3:1 de HNO₃ e HCl), estes foram aquecidos em banho de areia a uma temperatura de 50°C até evaporação completa da solução. Ao resíduo da evaporação, adicionaram-se 3 mL de H₂O₂, aquecendo novamente até evaporação total. Por fim, a este resíduo foram adicionados 25 mL de água acidificada com HNO₃ (pH 2.5 - 3.0). Esta solução foi mantida a 4 °C até leitura.

#4: ao resíduo da extração #3, adicionou-se cerca de 20 mL de H₂O₂, 35%. Esta adição foi feita, inicialmente, em quantidades de 2 mL (3x), à temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram colocadas em banho de areia a 60°C, sendo a adição do restante volume fracionada com agitação manual, até as amostras deixarem de fazer efervescência. Após evaporação, ao resíduo adicionam-se 10 mL de CH₃COONH₄ 1M, pH 4.5. Os frascos foram colocados num agitador mecânico horizontal durante 60 min, à temperatura ambiente; após agitação, os extratos foram centrifugados, com refrigeração, e os sobrenadantes filtrados para tubos de polipropileno, que foram mantidos a 4 °C até leitura. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

#5: o resíduo da extração #4 foi colocado em *erlenmeyer* e adicionaram-se 40 mL do reagente de Tamm. A suspensão foi colocada numa câmara com radiação ultravioleta, durante 600 min, com agitação manual ocasional e adição de reagente de Tamm, à medida que foi evaporando. Findo este período, os extratos foram centrifugados, com refrigeração, e os sobrenadantes filtrados para copos de vidro, para a destruição do reagente de Tamm. Este processo foi idêntico ao descrito na extração #3. A solução final foi mantida a 4 °C até leitura.

A concentração de As e metais em todos os extratos obtidos na digestão com aqua regia e extração sequencial foi determinada por espectrofotometria de emissão ótica com fonte indutiva de plasma (ICP-OES).

4.3.2. Índices de avaliação da contaminação e risco ecológico

4.3.2.1. Fator de enriquecimento (EF)

O EF foi determinado recorrendo à equação 1:

$$EF = \frac{[X/N]_{amostra}}{[X/N]_{referência}}$$
Equação 1

onde [X/N]_{amostra} corresponde ao rácio entre o teor do metal(oide) e o teor do elemento normalizador (Fe), na amostra em estudo, e [X/N]_{referência} corresponde ao rácio entre o teor do metal(oide) e o teor do elemento de normalizador, no material de referência (Kumar et al., 2016;

Copaja et al., 2016; Palma et al., 2015). Neste estudo foi usado, como material de referência, a composição média da crusta terrestre (Wedepohl, 1995; Rudnick e Gao, 2003). Como elemento normalizador, atendendo ao contexto litológico, optou-se pela utilização do Fe.

Os valores de EF < 1.5 indicam a predominância de origem natural do metal(oide) em causa, enquanto que valores de EF > a 1.5 sugerem enriquecimento do metal(oide), quer por causas naturais ou antrópicas (Kumar et al. 2016; Copaja et al., 2016).

4.3.2.2. Índice de geoacumulação (Igeo)

O Igeo é determinado pela equação 2:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{X_{amostra}}{1.5 \times X_{referência}} \right)$$
 Equação 2

onde $X_{amostra}$ é o valor de concentração experimental e $X_{referência}$ é o valor de referência para cada metal(oide) (Kumar et al., 2016; Palma et al., 2015, Zhao et al., 2012). No cálculo do I_{geo} foram usados, à semelhança do EF, os valores da composição média da crusta terrestre como referência.

4.3.2.3. Fator individual de contaminação (ICF)

O ICF foi obtido pela razão entre o somatório das frações geoquímicas mais lábeis (#1 a #4 - solúveis, óxidos de Mn, óxidos e hidróxidos de Fe amorfos, matéria orgânica e parcialmente sulfuretos), e a fração mais resistente (#5 - óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos) (Equação 3) (Soliman et al., 2019).

$$ICF = \frac{(\#1+\#2+\#3+\#4)}{\#5}$$
 Equação 3

Valores de ICF < 0 indicam um grau de contaminação baixa (C.B.); valores entre 1 a 3 indicam um grau de contaminação moderado (C.M.); valores entre 3 a 6 indicam um grau de contaminação considerável (C.C.) e valores de ICF > 6 indicam um grau de contaminação alta (C.A.) (Soliman et al., 2019; Zhao et al., 2012).

4.3.2.4. Avaliação de risco ecotoxicológico (RAC)

A avaliação do risco ecotoxicológico através da disponibilidade dos metais(oide) é determinada pela relação entre a fração #1 e o somatório de todas as frações, obtidas por extração sequencial ((Equação 4) (Soliman et al., 2019; Palma et al., 2015).

$$RAC = \frac{\#1}{\Sigma(\#1+\#2+\#3+\#4+\#5)} \times 100$$
 Equação 4

A classificação, expressa em %, é: RAC < 1% indica que não há risco; RAC entre 1 a 10 % baixo risco (B.R.); RAC entre 11 a 30 % risco médio (R.M.); RAC entre 31 a 50 % risco alto (R.A.) e RAC > 51% risco muito alto (R.M.A.) (Soliman et al., 2019; Ke et al., 2017. Palma et al., 2015).

4.3.3. Águas intersticiais

As amostras de água intersticial filtradas foram analisadas por ICP-OES para: alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

4.3.4. Águas fluviais

As amostras de água fluvial foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica para: alumínio (Al), arsénio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), crómio (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn).

4.4. Metodologias usadas no estudo do fósforo

4.4.1. Solos, margens e sedimentos

A caracterização do P nas amostras de solos, margens e sedimentos baseou-se nas seguintes determinações (fração < 2 mm): P-H₂O, P-MTA, P_t, P_i e P_o, fracionamento de Chang e Jackson (Kuo, 1996), P_{ox}, Al_{ox} e Fe_{ox}, e ensaio de isotermas de adsorção. A tabela 15 apresenta um resumo dos parâmetros determinados e respetivo número de amostras analisadas. Em relação aos solos, os métodos de extração P-H₂O e P-MTA foram usados no conjunto total das amostras, enquanto que os restantes métodos foram usados num conjunto selecionado de amostras. Esta seleção baseou-se nos resultados de caracterização físico-química obtidos pelos métodos de P-H₂O e P-MTA, bem como no uso dos solos predominante de cada bacia, obtendo-se um conjunto de amostras representativo. A análise das margens e sedimentos foi apenas realizada no conjunto de amostras
em que se recolheram materiais em ambas as épocas de amostragem. Em condições as adversas algumas amostras foram recolhidas em apenas uma das épocas.

| Matarial | Bacia | P H ₂ O | р мта | Méto | lo de ig | gnição | Méto | odo do o | oxalato | Fracionamento | Isotermas de | |
|------------|----------|--------------------|-------|------------------|---------------------------|--------|------|----------|---------|-----------------|--------------|--|
| Material | Баста | P-H ₂ U | P-MTA | \mathbf{P}_{t} | $\mathbf{P}_{\mathbf{i}}$ | Po | Pox | Feox | Alox | C&J (5 frações) | adsorção | |
| solos | Vilariça | 30 | 30 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | |
| | Vizela | 30 | 30 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| margens | Vilariça | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | |
| (ES+EH) | Vizela | 18 | 18 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| sedimentos | Vilariça | 17 | 17 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | |
| (ES+EH) | Vizela | 17 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | |

Tabela 15. Número de amostras selecionadas para os métodos de ignição, fracionamento de Chang e Jackson, método do oxalato e isotermas de adsorção.

4.4.1.1. Método de ignição: fósforo total, inorgânico e orgânico

A quantificação do P_t , P_i e P_o foi efetuada recorrendo ao método descrito por Saunders e Williams (1955). Na determinação do P_t pesou-se 1g de amostra num cadinho de sílica para ignição em mufla a 550 °C, durante 2 horas. Posteriormente, o resíduo obtido foi agitado em placa de agitação orbital durante 16 horas com 25 mL de H₂SO₄ 0,5 M. A determinação do P_i seguiu o mesmo procedimento, com a mesma quantidade de amostra, mas sem ignição. As suspensões obtidas com e sem ignição foram centrifugadas a 3000 rpm, durante 16 min, e o sobrenadante utilizado na determinação da concentração de P pela metodologia proposta por Murphy e Riley (1962), em autoanalizador de fluxo segmentado. A fração de P_o foi determinada por diferença entre o P_t e P_i (Equação 5).

$$P_o = P_t - P_i$$
 Equação 5

4.4.1.2. Extração de P com água (P-H₂O)

A extração de P com água é um método rápido e simples que se relaciona com os teores de P solúvel reativo em águas de escorrência (Pote et al., 1996, 1999; Wang et al., 2010). O método usado é uma adaptação do método de Olsen e Sommers (1982), descrito por Self-Davis e Moore (2009). Foi usado um rácio de amostra:água destilada de 1:10, agitou-se durante 1 hora em placa

de agitação orbital e centrifugou-se 10 min a 3000 rpm. Os extratos, filtrados com filtros Whatman 50 e acidificados com 2 gotas de uma solução de HCl 0,5M, foram analisados para o P (Murphy e Riley, 1962).

4.4.1.3. Extração de P com membranas de troca aniónica (P-MTA)

Agudelo et al., (2011) usaram o método de extração P-MTA para estudarem as transferências de P entre solos e sedimentos. O processo de extração de P com recurso a membranas de troca aniónica dá-se em duas etapas, a primeira é a extração na qual se dá a troca do anião de regeneração (HCO₃⁻) com o P da solução do solo. Na segunda etapa, a eluição, dá-se a troca do P da resina com o anião da solução eluente, o Cl⁻. Foram usadas membranas de troca aniónica (BDH-551642S), previamente cortadas em tiras (2 cm x 3 cm x 2 cm = 12 cm² de superfície reativa) e regeneradas com uma solução de NaHCO₃ 0,5 M pH 8,5. A um tubo de polipropileno com 1 g de amostra é adicionada uma de membrana de troca aniónica e 30 mL de água desionizada. Os tubos foram agitados em placa de agitação orbital durante 16 horas. As membranas foram removidas com ajuda de uma pinça, lavadas com água ulta-pura e colocadas em tubos de polipropileno com 20 mL de HCl 0,5M. A eluição decorreu durante 1 hora (Fernandes e Coutinho, 1997; Roboredo e Coutinho, 2006; Sharpley, 2009). Findo este período, retiraram-se as membranas e procedeu-se à determinação da concentração de P no HCl (Murphy e Riley, 1962).

4.4.1.4. Fracionamento do fósforo

O fracionamento do P inorgânico (Chang e Jackson, 1957) foi adaptado a partir do método descrito por Kuo (1996). Neste fracionamento sequencial do P são consideradas seis frações de P, recorrendo a soluções extratantes que removem diferentes reservatórios de P:

- i. Extração com NH₄Cl 1M: fração de P lábil;
- ii. Extração com NH₄F 0.5 M, pH 8.2: fração de P associado ao Al (P-Al);
- iii. Extração com NaOH 0.1 M: fração de P associado ao Fe (P-Fe);
- iv. Extração com Na₃C₆H₅O₇ 0.3 M, NaHCO₃ 1 M e Na₂S₂O₄ (CBD citrato, bicarbonato e ditionito): fosfatos redutíveis solúveis.

- v. Extração com H₂SO₄ 0.25 M: P associado ao Ca (P-Ca).
- vi. Digestão com HClO₄: P residual

NH₄Cl: pesou-se 1 g de amostra para tubos de polipropileno de 50 mL e adicionaram-se 50 mL de NH₄Cl 1M. Agitaram-se os tubos em placa de agitação orbital durante 30 min, seguindo-se uma centrifugação a 3000 rpm durante 10 min. O sobrenadante obtido foi transferido para tubos e acondicionado a 4°C até leitura do teor de P.

NH₄F: ao resíduo de solo/sedimento deixado no tubo após a fração anterior (NH₄Cl), adicionaramse 50 mL de NH₄F 0.5 M pH 8.2. Agitaram-se os tubos durante 60 min seguindo-se a centrifugação a 3000 rpm, durante 10 min. A solução sobrenadante foi transferida para balões volumétricos de 100 mL. O resíduo foi lavado através de agitação manual com 25 mL de NaCl 1M, seguindo-se uma centrifugação a 3000 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi descartado para o balão, repetindo-se novamente esta última lavagem. Seguiu-se a leitura do P.

NaOH: ao resíduo resultante da extração anterior (NH₄F), adicionaram-se 50 mL de NaOH 0.1 M. Agitaram-se os tubos durante 17 h. Seguiu-se um processo de centrifugação, recuperação do sobrenadante e lavagem com NaCl 1M idêntico ao descrito na fração anterior (NH₄F). Seguiu-se a leitura do P.

CBD: ao resíduo resultante da extração anterior (NaOH), adicionaram-se 40 mL de Na₃C₆H₅O₇ 0.3 M e 5 mL de NaHCO₃ 1 M. Colocaram-se os tubos em banho-maria durante cerca de 15 min a 85 °C. A cada tubo adicionou-se 1 g de Na₂S₂O₄, agitando-se os tubos rapidamente. Os tubos permaneceram em banho-maria por mais 15 min. Seguiu-se um processo de centrifugação, recuperação do sobrenadante e lavagem com NaCl 1M idêntico ao descrito na fração NH₄F. Seguiu-se a leitura do P.

H₂SO₄: ao resíduo obtido na extração anterior (CBD), adicionaram-se 50 mL de H₂SO₄ 0.25 M. Agitaram-se os tubos durante 60 min. Seguiu-se um processo de centrifugação, recuperação do sobrenadante e lavagem com NaCl 1M idêntico ao descrito na fração NH₄F. Seguiu-se a leitura do P. $HClO_4$: os resíduos da extração anterior (H_2SO_4) foram recuperados para tubos de digestão com o auxílio de um esguicho de água desionizada e colocaram-se a secar em estufa a 100 °C. Após secagem adicionou-se 4 mL de $HClO_4$ e colocaram-se os tubos em placa de digestão a 195°C, durante a noite. Após arrefecimento, acertou-se o volume a 50 mL com água ultra-pura. Seguiu-se a leitura do P.

4.4.1.5. Fósforo, ferro e alumínio extraídos pelo método do oxalato de amónio

O método de extração de P, Fe e Al usado foi adaptado a partir de Houba et al. (1995). Preparouse uma solução extratante ácida de oxalato de amónio 0.2 M pH 3, dissolvendo 16.2 g de oxalato de amónio ($C_2H_8N_2O_4$) e 10.8 g ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) em 1 L de água destilada. A 1 g de amostra adicionou-se 20 mL da solução extratante em tubos de polipropileno, que foram posteriormente colocados a agitar em placa orbital durante 2 horas no escuro. Findo o período de agitação, as suspensões foram centrifugadas durante 5 min a 3000 rpm e filtradas. Para determinação dos teores de P, Fe e Al por ICP-OES, o filtrado foi diluído numa solução de HNO₃ 0.1M. Com base nos resultados obtidos, foi calculada a CMRP e o GSP (Equações 6 e 7, respetivamente) segundo Schoumans (2009), recorrendo às seguintes equações:

$$CMRP = 0.5 \times (Al_{oxalato} + Fe_{oxalato})$$
 Equação 6

$$GSP = \frac{P_{oxalato}}{CMRP} \times 100$$
 Equação 7

4.4.1.6. Isotermas de adsorção

Os isotermas de adsorção fornecem informações acerca da capacidade de um solo adsorver e desorver P. Esta técnica baseia-se na relação entre a concentração de equilíbrio de P, e o P adsorvido pelo solo. A metodologia seguida foi adaptada a partir de Graetz e Nair (2009). Pesou-se 1 g de amostra para tubos de polipropileno, adicionaram-se 23 mL de uma solução de CaCl₂ e 2 mL de uma solução KH₂PO₄. A cada tubo foram adicionadas 2 gotas de clorofórmio com vista a eliminar qualquer atividade microbiana. A concentração da solução de CaCl₂ foi determinada tendo em conta a força iónica das águas fluviais amostradas em cada bacia hidrográfica (Lucci et al.,

2010). Assim, nas amostras de Vilariça, a concentração de CaCl₂ foi de 0.0045M, enquanto que nas amostras de Vizela a concentração foi de 0.0030 M. As concentrações da solução de KH₂PO₄ foram determinadas separadamente para cada amostra com base na CMRP e variaram entre 0 e 1250 mg P L⁻¹. Para cada amostra foram adicionadas 10 concentrações distintas de P e para cada concentração foram consideradas duas réplicas. As quantidades finais de P adicionadas através das soluções (23 mL de CaCl₂ + 2 mL de KH₂PO₄) variaram entre 0 e 2500 mg P kg⁻¹ de amostra. Os tubos foram agitados, em agitador rotativo, durante 24 h à temperatura ambiente. Terminado o período de agitação, seguiu-se a centrifugação a 3000 rpm durante 10 min e determinação da concentração de P na solução de equilíbrio.

Aos dados obtidos aplicou-se o modelo de Langmuir modificado por Wang et al. (2015) e determinaram-se os seguintes parâmetros: $S_{máx}$ (mg P kg⁻¹), *k* (mg P kg⁻¹), EPC₀ (mg P L⁻¹) e por último o S₀ (mg P kg⁻¹) (Equação 8). Este modelo inclui não só a quantidade de P inicialmente adsorvida pelos solos, mas também a desorção (Wang et al., 2015).

$$S_0 = \frac{S_{max} \times k \times C}{1 + k \times C} - \frac{S_{max} \times k \times EPC_0}{1 + k \times EPC_0}$$
 Equação 8

A baixas concentrações de P em solução, o parâmetro *C* (concentração de P em solução, em mg L^{-1}) e o parâmetro S₀ estabelecem uma relação linear:

$$S_0 = a \times C - b$$
 Equação 9

Em que *a* é o coeficiente de partição (L kg⁻¹) e *b* é a estimativa do P inicialmente adsorvido. Assim, quando S₀ é igual a zero, a concentração de P em equilíbrio, EPC₀, pode ser determinada da seguinte forma (Wang et al., 2015):

$$EPC_0 = \frac{b}{a}$$
 Equação 10

A concentração de P em todos os extratos obtidos nos vários métodos (Pt, Pi, P-H₂O, P-MTA, fracionamento Chang e Jackson e isotermas de adsorção) foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular em autoanalisador de fluxo segmentado, recorrendo à metodologia proposta por Murphy e Riley (1962).

4.4.2. Águas intersticiais (PSR, PTD e PT)

As amostras de água intersticial foram analisadas para as seguintes frações de P: (i) P solúvel reativo (PSR), (ii) P total dissolvido (PTD) e (iii) P total (PT) (Jarvie et al., 2002). A quantificação do P solúvel reativo efetuou-se após filtração em papel de filtro <0,45µm. A determinação do PTD foi realizada através de uma digestão perclórica do extrato obtido em (i): a 12,5mL de amostra foram adicionados 4 mL de ácido perclórico (HClO₄); após evaporação a 100°C durante 4 horas, seguiu-se a digestão a 195°C durante 3 horas. O volume dos tubos é acertado 50 mL com água ultrapura. A determinação do P nos extratos anteriores foi efetuada por espectrofotometria de absorção molecular, método colorimétrico de molibdato – ácido ascórbico (Murphy e Riley, 1962), em autoanalisador de fluxo segmentado.

4.5. Tratamento estatístico de dados

O tratamento estatístico dos resultados obtidos foi efetuado através dos programas Microsoft Excel (Microsoft Excel 2016) e SPSS (IBM SPSS Statistics versão 26). Ao longo do trabalho recorreuse a:

- 1. Comparação de médias pelo teste-t e ANOVA;
- Relação entre duas variáveis através de regressões lineares simples e de modelo não linear de Langmuir modificado;
- 3. Correlação de Pearson.

Capítulo 5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos metais(oide) nos materiais amostrados

5.1.1. Digestão Parcial

O resumo da estatística descritiva relativa aos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e V obtidos por digestão com *aqua régia*, para os materiais amostrados nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela, encontram-se nas tabelas 16 e 17.

Analisando os teores médios dos valores obtidos para as amostras de solos, observa-se que as amostras provenientes de Vilariça apresentam teores mais elevados de As, Cr, Fe, Mn, Ni e V, enquanto que as amostras de solos provenientes de Vizela apresentam teores mais elevados de Cd, Co, Cu, Pb e Zn.

Relativamente às margens observa-se que nas amostras provenientes de Vilariça os teores médios de As, Cr, Co, Fe, Mn, Ni e V são relativamente mais elevados; em Vizela o Cd, Cu, Pb e Zn apresentam teores médios mais elevados. Nas amostras de sedimentos verifica-se uma distribuição de teores semelhante com granulometria inferior a 2 mm. Nas amostras de sedimentos, fração < 63 μ m, os teores médios de Co, Cr, Fe, Mn, Ni e V são superiores em Vilariça, enquanto que os teores médios de As, Cd, Cu, Pb e Zn são superiores em Vizela.

Os teores de metais(oide) apresentam uma maior amplitude de valores nas amostras de solos e sedimentos, em particular em Vizela. Nas amostras das margens apenas a amplitude de valores de Cu e Zn é superior, acrescendo As e V em Vilariça, e Cd e Pb em Vizela. Nestes casos, os respetivos desvios padrão são mais elevados e os valores máximos afastam-se dos valores das medianas, podendo associar-se a teores anómalos. Por serem elementos maiores, o Fe e o Mn serão analisados mais à frente por extração sequencial.

Com o objetivo de visualizar as características dos dados apresentam-se os resultados da digestão parcial, para cada bacia hidrográfica, organizados da seguinte forma: (i) usos do solo predominantes em cada bacia; (ii) margem direita e margem esquerda – ES e EH (iii) sedimentos – ES e EH.

| | | | | | | Vilariça | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|----|--------|--------|--------|----------|--------|---------------------|---------|-------|-------|--------|-------|
| | | | As | Cd | Со | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
| | | n | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| | média | | 8.73 | 0.50 | 4.02 | 19.28 | 39.35 | 18322.13 | 210.92 | 10.01 | 7.48 | 36.05 | 24.10 |
| | mediana | | 7.88 | 0.33 | 4.08 | 19.94 | 35.17 | 17980.58 | 183.94 | 10.50 | 6.32 | 34.01 | 24.46 |
| solos | desvio padrão | 30 | 6.87 | 0.44 | 1.30 | 5.31 | 13.95 | 4030.01 | 96.77 | 3.32 | 4.61 | 14.99 | 5.98 |
| < 2 mm | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | < 0.25 | 4.51 | 21.77 | 8603.09 | 44.22 | 2.00 | 2.54 | 15.99 | 7.34 |
| | máximo | | 31.70 | 2.13 | 6.53 | 33.94 | 89.41 | 26109.67 | 435.33 | 19.46 | 24.00 | 82.78 | 38.79 |
| | média | | 8.75 | 2.65 | 14.39 | 24.65 | 46.06 | 21068.27 | 428.82 | 13.01 | 10.90 | 57.97 | 30.14 |
| margens ES, EH < 2 mm | mediana | | 7.67 | 2.13 | 12.69 | 24.80 | 39.82 | 21177.16 | 352.09 | 13.06 | 10.94 | 59.12 | 29.26 |
| | desvio padrão | 24 | 3.29 | 1.49 | 10.27 | 4.44 | 13.85 | 3529.59 | 194.16 | 2.08 | 2.18 | 9.48 | 5.40 |
| | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 2.47 | 15.28 | 31.48 | 14349.31 | 198.31 | 9.26 | 6.87 | 40.14 | 18.06 |
| | máximo | | 19.70 | 5.96 | 31.38 | 32.75 | 78.79 | 29469.57 | 910.10 | 17.26 | 15.39 | 82.53 | 40.25 |
| | média | | 8.24 | 7.27 | 6.80 | 20.20 | 69.42 | 18370.30 | 373.13 | 12.51 | 12.55 | 70.76 | 23.56 |
| sedimentos | mediana | | 8.34 | 7.92 | 4.61 | 19.43 | 36.31 | 18044.22 | 325.25 | 12.31 | 10.09 | 57.97 | 23.17 |
| ES, EH | desvio padrão | 17 | 3.76 | 5.29 | 5.34 | 4.27 | 45.50 | 4288.01 | 179.75 | 3.41 | 5.68 | 26.95 | 5.37 |
| < 2 mm | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 2.49 | 14.41 | 23.55 | 13000.51 | 194.51 | 7.36 | 4.02 | 38.05 | 16.93 |
| | máximo | | 15.24 | 17.39 | 19.61 | 29.57 | 162.42 | 27058.02 | 969.09 | 21.42 | 26.56 | 119.03 | 34.57 |
| | média | | 11.47 | 7.04 | 6.49 | 31.62 | 107.20 | 24940.05 | 513.23 | 19.27 | 25.91 | 94.17 | 33.00 |
| sedimentos | mediana | | 8.87 | 7.14 | 5.91 | 29.71 | 35.07 | 25349.80 | 357.42 | 18.71 | 28.88 | 68.09 | 33.38 |
| ES, EH | desvio padrão | 17 | 6.59 | 5.30 | 2.06 | 6.94 | 110.59 | 4276.82 | 371.23 | 4.65 | 15.82 | 52.24 | 7.88 |
| < 63 µm | mínimo | | 3.12 | < 0.25 | 3.97 | 21.08 | 19.56 | 16596.04 | 165.33 | 12.67 | 5.26 | 38.85 | 20.29 |
| | máximo | | 25.31 | 17.79 | 12.02 | 43.20 | 340.64 | 32259.99 | 1596.31 | 27.32 | 55.21 | 241.47 | 49.15 |

Tabela 16. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos, margens (ES, EH) e sedimentos (ES, EH) da bacia hidrográfica de Vilariça.

| - | | | | | | Vizela | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|----|--------|--------|-------|--------|--------|---------------------|--------|-------|--------|--------|-------|
| | | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
| | | n | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| | média | | 2.43 | 1.37 | 10.34 | 10.50 | 51.77 | 17764.19 | 173.55 | 4.97 | 13.00 | 55.58 | 22.08 |
| 1 | mediana | | 1.91 | 1.37 | 10.28 | 10.13 | 46.99 | 18065.25 | 160.84 | 4.56 | 12.13 | 51.60 | 21.69 |
| < 2 mm | desvio padrão | 30 | 0.77 | 0.00 | 3.33 | 3.23 | 18.04 | 3422.88 | 59.18 | 1.62 | 5.79 | 15.45 | 6.61 |
| | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 5.21 | 5.31 | 22.45 | 9666.57 | 62.04 | 2.31 | 4.60 | 31.11 | 10.69 |
| | máximo | | 3.52 | 1.37 | 18.83 | 18.55 | 96.81 | 24057.27 | 322.54 | 9.47 | 34.26 | 87.96 | 37.81 |
| | média | | 2.56 | 14.63 | 3.63 | 11.84 | 83.89 | 17844.85 | 193.84 | 4.44 | 14.63 | 88.16 | 21.65 |
| margens ES, EH < 2 mm | mediana | | 2.56 | 13.35 | 2.58 | 12.21 | 48.68 | 17944.87 | 189.81 | 4.25 | 9.51 | 90.49 | 21.77 |
| | desvio padrão | 18 | 0.04 | 18.17 | 2.65 | 2.19 | 62.07 | 2066.77 | 30.95 | 1.11 | 13.26 | 30.64 | 3.20 |
| | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 1.55 | 7.45 | 26.13 | 12855.03 | 147.72 | 2.90 | 3.96 | 47.62 | 14.27 |
| | máximo | | 2.59 | 65.42 | 10.62 | 16.09 | 217.08 | 21375.26 | 250.01 | 6.65 | 58.97 | 154.81 | 27.32 |
| | média | | 2.31 | 25.82 | 2.14 | 9.74 | 76.91 | 16309.09 | 206.55 | 3.45 | 17.62 | 88.48 | 17.32 |
| sedimentos | mediana | | 2.31 | 7.22 | 2.04 | 9.54 | 83.05 | 17159.69 | 196.62 | 3.45 | 6.35 | 86.22 | 17.25 |
| ES, EH | desvio padrão | 16 | 0.00 | 49.90 | 0.45 | 1.54 | 75.58 | 2190.67 | 47.46 | 0.77 | 40.73 | 35.25 | 2.24 |
| < 2 mm | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 1.41 | 7.69 | 8.95 | 11792.84 | 154.52 | 2.35 | 1.27 | 44.89 | 13.67 |
| | máximo | | 2.31 | 174.34 | 2.99 | 13.71 | 309.11 | 19332.17 | 356.13 | 5.14 | 179.07 | 188.65 | 21.20 |
| | média | | 16.37 | 23.93 | 5.39 | 26.32 | 170.17 | 18794.82 | 359.88 | 8.83 | 39.84 | 209.36 | 25.26 |
| sedimentos | mediana | | 9.28 | 20.47 | 3.83 | 20.57 | 149.55 | 17111.88 | 314.90 | 8.55 | 33.25 | 140.84 | 21.77 |
| ES, EH | desvio padrão | 17 | 17.71 | 12.15 | 3.57 | 21.24 | 140.71 | 5562.13 | 177.59 | 4.35 | 30.56 | 190.79 | 11.77 |
| < 63 µm | mínimo | | < 1.00 | < 0.25 | 2.43 | 11.42 | 18.14 | 12175.37 | 158.76 | 4.29 | 10.58 | 35.82 | 14.82 |
| | máximo | | 57.00 | 43.79 | 14.63 | 104.29 | 444.34 | 32830.65 | 830.49 | 22.14 | 132.00 | 800.91 | 59.55 |

Tabela 17. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos, margens (ES, EH) e sedimentos (ES, EH) da bacia hidrográfica de Vizela.

Arsénio

Os teores médios de As nos materiais provenientes de Vilariça são de um modo geral mais elevados, comparativamente aos de Vizela, o que poderá estar relacionado com a litologia (Salmien, 2005; Tóth et al., 2016), uma vez que ambas as bacias hidrográficas têm em comum uma forte componente agrícola.

Solos

Os teores médios de As de acordo com os diferentes usos do solo em Vilariça (Figura 10 A) apresentaram valores inferiores ao valor de referência (11 mg As kg⁻¹ (APA, 2019)), exceto os solos vitícolas que apresentaram um teor médio superior (15 mg As kg⁻¹). As diferenças entre os vários usos do solo não são estatisticamente significativas (Tabela 18). Contudo observam-se alguns valores anómalos elevados (*outliers*) nos solos de fruteiras (20 mg As kg⁻¹) e hortícolas (15 mg As kg⁻¹).

Nas amostras de solos de Vizela (Figura 10 B), obtiveram-se teores médios de As, em todos os usos do solo, inferiores ao valor de referência. Os solos hortícolas apresentaram o teor médio mais elevado (4 mg As kg⁻¹) e nos solos vitícolas e de mato não foram detetados teores de As.

Margens

Nas amostras provenientes das margens (Figuras 10 C a F), os teores também são, em geral, inferiores ao valor de referência (11 mg As kg⁻¹, APA (2019)), exceto em Vilariça, margem direita, nos pontos (iii) (EH: 20 mg As kg⁻¹), (ii) e (vi) (ES: 13 mg As kg⁻¹). Na margem direita observouse um efeito significativo do ponto de amostragem e da interação época*ponto (Tabela 18). Em Vizela não se observam diferenças significativas entre pontos, época e na interação época*ponto, sendo o teor de As, em algumas amostras, inferior ao limite de deteção.

Sedimentos

A distribuição dos teores médios de As, obtidos para as amostras de sedimentos são apresentados nas figuras 10 G e H (fração granulométrica < 2 mm) e 6 I e J (fração granulométrica < 63 μ m). Tomando como referência os valores de TEL (5.9 mg As kg⁻¹) e PEL (17 mg As kg⁻¹) para o As (MacDonald et al., 2000; Canadian SQG, 2001), verifica-se que, em Vilariça, os teores são

superiores aos valores de TEL na fração granulométrica < 2 mm e excedem os valores de referência na fração < 63 μ m .

Em Vizela, na fração < 2 mm, o As foi detetado apenas no ponto (e) e, na fração < 63 μ m, nos pontos (c), (a) e (e) os teores foram superiores a TEL e no pontos (c) e (e), ES, superiores a PEL. Estes valores elevados sugerem fontes pontuais de entrada de As no curso de água. Os teores determinados em Vizela, na ES, vão ao encontro dos apresentados por Hurley et al. (2017) e por Salminen (2005), no Atlas Geoquímico da Europa.

Nas amostras de sedimentos verifica-se um efeito significativo da época, ponto de amostragem e interação época*ponto (Tabela 18). Em Vilariça, a diferença entre teores médios de As é significativa em alguns pontos, mas observa-se uma distribuição irregular. Os teores da ES (Vilariça: 19 mg As kg⁻¹; Vizela: 33 mg As kg⁻¹) são significativamente mais elevados do que os observados na EH (9 mg As kg⁻¹).



Figura 10. Distribuição dos teores de As (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E e F) e de sedimentos (G e H – fração <2mm; I e J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |–| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado; # – inferior ao limite de deteção (< 1.00 mg As kg⁻¹). (----) TEL 5.9 mg As kg⁻¹. (----) PEL 17 mg As kg⁻¹. (Continua).



Figura 10. (Continuação).

| Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|---|---------------------|--------|----------------------|-------------------|---------|-------|-----|-------------------|-----------------------|--|--|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fat | ores | | | | | |
| | coloc | - | | | ma | argem | | | | sedir | nentos | | |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | - | | | <2mm | <63µm | | |
| Sig. | n.s. | - | époc | ca | n.s. | n.s. | - | | | *** | *** | | |
| | | | pont | to | ** | n.s. | | | | *** | ** | | |
| | | | época* _l | onto | *** | n.s. | | | | *** | *** | | |
| | | Teores médios (mg As kg ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
| solos | | | | Μ | largens | | _ | | sec | limentos | 5 | | |
| 50105 | | | | | direita | esquerda | _ | | | <2mm | <63µm | | |
| uso do solo | n | As | ponto | n | | As | _ | ponto | n | I | As | | |
| horta | 5 | 9.2ª | (vi) | 4 | 10.4 ^{b,c} | 8.6 ^a | | (vi) | 4 | 11.8 ^b | 17.3° | | |
| vinha | 6 | 14.6 ^a | (v) | 4 | 7.1 ^{a,b} | 8.3ª | | (v) | 4 | 10.1 ^b | 13.3 ^{a,b} | | |
| fruteira | 8 | 7.2ª | (iv) | 4 | 7.5 ^{a,b} | 7.4 ^a | | (iv) | 4 | 12.5° | 13.9 ^{a,b,c} | | |
| mato | 5 | 8.1 ^a | (iii) | 4 | 12.6 ^c | 7.7 ^a | | (iii) | 4 | 6.6 ^a | 14.6 ^{b,c} | | |
| olival | 6 | 7.1ª | (ii) | 4 | 9.6 ^{a,b,c} | 7.7ª | | (ii) | 4 | 10.4 ^b | 12.9 ^{a,b} | | |
| | | | (i) | 4 | 5.3ª | 10.2ª | _ | (i) | 4 | 5.1 ^a | 10.7 ^a | | |
| | | | ES | 12 | 9.3ª | 7.5 ^a | | ES | 12 | 11.3 ^b | 19.0 ^b | | |
| | | | EH | 12 | 9.2ª | 9.0 ^a | | EH | 12 | 7.5 ^a | 8.6 ^a | | |
| Bacia hidrográfica de Vizela | | | | | | | | | | | | | |
| ANOVA 1fator | | _ | | | | ANOV | A 2 fat | ores | | | | | |
| | color | | | | ma | argem | _ | | | sedir | nentos | | |
| | SOIOS | _ | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm | | |
| Sig. | n.d. | - | époc | ca | n.d. | n.d. | _ | | | n.d. | *** | | |
| | | | pont | to | n.d. | n.d. | | | | n.d. | *** | | |
| | | | época* _l | onto | n.d. | n.d. | | | | n.d. | *** | | |
| | | Т | eores méd | ios (n | ng As kg | g ⁻¹) | | | | | | | |
| solos | | | | | margen | .8 | | | sec | limentos | 5 | | |
| 50105 | | | | di | reita | esquere | da | | | <2mm | <63µm | | |
| uso do solo | п | As | ponto | п | As | n | As | ponto | n | I | As | | |
| horta | 5 | 3.5 | (b) | 4 | # | 4 | # | (b) | 4 | # | # | | |
| vinha | 4 | # | (d) | - | - | 4 | # | (d) | 4 | # | 20.9 ^b | | |
| fruteira | 4 | 1.9 | (c) | 4 | 2.6 | 4 | # | (c) | 4 | # | # | | |
| mato | 5 | # | (f) | - | - | 4 | # | (f) | 4 | # | # | | |
| forragem | 12 | 1.9 | (a) | - | - | 4 | 2.6 | (a) | 4 | # | 7.5 ^a | | |
| | | | (e) | - | | - | - | (e) | 4 | 2.3 | 34.1° | | |
| | | | ES | 4 | # | 10 | # | ES | 12 | # | 32.8 ^b | | |
| | | | EH | 4 | 2.6 | 10 | 2.6 | EH | 12 | 2.3 | 8.8 ^a | | |

Tabela 18. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de As (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado; # teor inferior ao limite de deteção (< 1.00 mg As kg⁻¹).

Cádmio

De um modo geral, observou-se que nos solos de Vilariça os teores são mais elevados comparativamente aos de Vizela, onde apenas ocorre em solos de hortícolas. Nas margens, o Cd foi detetado em ambos os cursos de água e nos sedimentos os teores em Vizela são superiores aos de Vilariça.

Solos

Nas amostras de Vilariça (Figura 11 A) os teores médios de Cd foram inferiores ao valor de referência (1 mg Cd kg⁻¹ (APA, 2019)). Nos solos de olival os valores foram relativamente mais elevados (0.9 mg Cd kg⁻¹), com maior dispersão, mas entre usos de solo não se registaram diferenças estatisticamente significativas. Nas amostras de solos de Vizela (Figura 11 B) os teores de Cd foram inferiores ao limite de deteção (0.25 mg Cd kg⁻¹), exceto o solo 31, hortícola, com um valor de 1.4 mg Cd kg⁻¹. Os teores de Cd determinados para as amostras de solos, de ambas as bacias hidrográficas, vão de encontro aos valores publicados em estudos realizados na Europa (Lado et al. 2008, Salmien, 2005 e Tóth et al. 2016).

Margens

Nas amostras de margens (Figuras 11 C a F), os teores médios de Cd são superiores ao valor de referência (1 mg Cd kg⁻¹ (APA, 2019)), destacando-se as amostras dos pontos (d), (c) e (f), nas amostras de Vizela, por apresentarem valores elevados. Em Vilariça observou-se que, na ES, os teores são inferiores ao limite de deteção, exceto o ponto (i) na margem direita (1.1 mg Cd kg⁻¹). Na EH, os teores foram iguais ou superiores ao valor de referência (margem direita: 1 a 6 mg Cd kg⁻¹; margem esquerda: 1.5 a 5 mg Cd kg⁻¹), aumentando no sentido montante-jusante (Tabela 19). Em Vizela, na EH, os teores de Cd foram inferiores ao limite de deteção; na ES os teores foram superiores ao valor de referência nos pontos (d), (c) e (f) na margem esquerda (15 a 32 mg Cd kg⁻¹) e no ponto (c) na margem direita (65 mg Cd kg⁻¹).

Sedimentos

Nas amostras de sedimentos (Figura 11 G a J), em particular na fração < 63 μ m, verificou-se que, de acordo com os valores de TEL (0.6 mg Cd kg⁻¹) e PEL (3.5 mg Cd kg⁻¹) (MacDonald et al., 2000; Canadian SQG, 2001), em Vilariça, na ES, os teores médios de Cd foram superiores a TEL

e PEL, variando entre 5 a 18 mg Cd kg⁻¹ e, portanto, suscetíveis de causarem efeitos adversos. Relativamente aos resultados EH, o Cd, apenas foi detetado nos pontos (vi) e (ii), apresentando teores inferiores (0.3 mg Cd kg⁻¹) a TEL e PEL. Em Vizela, com exceção dos pontos (b) e (a), EH, onde o Cd não foi detetado, obtiveram-se teores entre 13 e 38 mg Cd kg⁻¹ (ES) e entre 8 e 41 mg Cd kg⁻¹ (EH), sendo muito superiores aos valores de TEL e PEL. Na fração < 2 mm, o Cd ocorreu apenas nas amostras de ES, com valores superiores a PEL.

Em Vilariça, o Cd apresentou, no sentido montante-jusante (ES), um acréscimo de teores na fração < 2 mm e um decréscimo na fração $< 63 \mu \text{m}$; em Vizela observou-se uma distribuição irregular dos teores. A ANOVA de 2 fatores (Tabela 19) mostrou que em Vilariça existe o efeito significativo da época, ponto e época*ponto; em Vizela este efeito não é significativo, sugerindo a presença de pontos de poluição difusa e pontual ao longo do Rio Vizela.



Figura 11. Distribuição dos teores de Cd (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |-| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado; # – inferior ao limite de deteção (< 0.25 mg Cd kg⁻¹). (----) TEL 0.6 mg Cd kg⁻¹. (----) PEL 3.5 mg Cd kg⁻¹. (Continua).



Figura 11. (Continuação).

| | | | Bacia hidro | ográfi | ca de Vi | ilariça | | | | | |
|--------------|-------|------------------|---------------------|---|--------------------|--------------------|-------------------|-------|-----|----------------------|-------------------|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | |
| | 1 | - | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | solos | | | | direita | esquerda | - | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | - | époc | ca | *** | n.s. | - | | | *** | *** |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | época*µ | onto | n.s. | n.s. | | | | ** | *** |
| | | | Teores me | Teores médios (mg Cd kg ⁻¹) | | | | | | | |
| solos | | | | m | argens | | _ | | sec | limentos | \$ |
| 50105 | | | | | direita | esquerda | _ | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | п | Cd | ponto | п | | Cd | - | ponto | n | (| Cd |
| horta | 5 | 0.4ª | (vi) | 4 | 1.0 ^a | 1.5 ^a | | (vi) | 4 | 8.3 ^{a,b,c} | 9.0 ^c |
| vinha | 6 | 0.5ª | (v) | 4 | 1.5 ^a | 1.5 ^a | | (v) | 4 | 9.4 ^{b,c,d} | 8.5 ^c |
| fruteira | 8 | 0.4ª | (iv) | 4 | 2.1 ^{a,b} | $2.0^{a,b}$ | | (iv) | 4 | 5.1ª | 9.4 ^c |
| mato | 5 | 0.4 ^a | (iii) | 4 | 3.1 ^{b,c} | 2.5 ^{a,b} | | (iii) | 4 | 11.4 ^{c,d} | 9.2° |
| olival | 6 | 0.9ª | (ii) | 4 | 3.5° | 3.4° | | (ii) | 4 | 6.8 ^{a,b} | 3.0 ^a |
| | | | (i) | 4 | 4.9 ^c | 4.9 ^d | _ | (i) | 4 | 11.6 ^d | 5.1 ^b |
| | | | ES | 12 | 1.1ª | - | | ES | 12 | 11.6 ^b | 9.3 ^b |
| | | | EH | 12 | 6.0 ^b | 2.6 | | EH | 12 | 0.3ª | 0.3ª |
| | | | Bacia hidi | rográf | ica de V | vizela | | | | | |
| ANOVA 1fator | | _ | | | | ANOV | /A 2 fato | ores | | | |
| | solos | | | | ma | argem | - | | | sedin | nentos |
| | 30103 | - | | | direita | esquerda | _ | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.d. | | époc | ca | * | *** | | | | n.s. | n.s. |
| | | | pont | to | n.s. | *** | | | | ** | n.s. |
| | | | época* _l | ponto | n.d. | *** | | | | n.s. | n.s. |
| | | | Teores me | édios | (mg Cd | kg ⁻¹) | | | | | |
| solos | | | | | marge | ns | | | sec | limentos | 3 |
| | | | - | di | reita | esque | rda | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | n | Cd | ponto | п | Cd | n | Cd | ponto | n | (| Cd |
| horta | 5 | 1.4 | (b) | 4 | 0.3 | 4 | 0.3ª | (b) | 4 | 7.7 ^{b,c} | 25.6ª |
| vinha | 4 | # | (d) | - | - | 4 | 14.9 ^b | (d) | 4 | 6.7 ^{a,b} | 18.9ª |
| fruteira | 4 | # | (c) | 4 | 32.8 | 4 | 16.7 ^b | (c) | 4 | 39.5ª | 39.5ª |
| mato | 5 | # | (f) | - | - | 4 | 16.0 ^b | (f) | 4 | 6.0ª | 25.9ª |
| forragem | 12 | # | (a) | - | - | 4 | 0.6 ^a | (a) | 4 | 8.5° | 13.1ª |
| | | | (e) | - | - | - | - | (e) | 4 | 6.7 ^{a,b} | 16.3ª |
| | | | ES | 4 | 65.4 ^b | 10 | 21.4 ^b | ES | 12 | 7.1 | 26.4 ^b |
| | | | EH | 4 | 0.3ª | 10 | 0.4 ^a | EH | 12 | # | 20.2ª |

Tabela 19. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cd (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado; # teor inferior ao limite de deteção (< 0.25 mg Cd kg⁻¹).

Cobalto

Os teores mais elevados de Co foram registados nas margens, em Vilariça, e nos sedimentos (fração $< 63 \ \mu m$), em Vizela.

Solos

As amostras de solos da Vilariça e de Vizela (Figuras 12 A) apresentaram teores médios de Co inferiores ao valor de referência (22 mg Co kg⁻¹, APA (2019)). As amostras de solos não apresentaram diferenças significativas entre usos do solo (Tabela 20), mostrando uma distribuição relativamente homogénea, com teores entre 3.8 e 4.4 mg kg⁻¹, em Vilariça, e entre 8.9 e 11.2 mg kg⁻¹, em Vizela. Estes resultados encontram-se em concordância com os resultados publicados no Atlas Geoquímico da Europa (Salmien, 2005) e no estudo sobre solos da Europa de Tóth et al. (2016).

Margens

Nas margens (Figuras 12 C a F) observou-se a existência de teores médios de Co superiores ao valor de referência (22 mg Co kg⁻¹, APA (2019)) em Vilariça, ES. Em Vizela, os teores de Co foram inferiores ao valor de referência em ambas as épocas de amostragem. A época, ponto e interação época*ponto apresentaram efeito significativo sobre os teores de Co nas margens, em ambas as bacias (Tabela 20).

Sedimentos

Nas amostras de sedimentos (Figuras 12 G a J) verificou-se que os teores de Co se encontram abaixo dos valores de TEL e PEL (37.5 e 90 mg Co kg⁻¹, respetivamente, MacDonald et al., 2000). Em Vilariça observou-se a ocorrência de teores mais elevados a montante e diferença entre pontos; em Vizela registaram-se teores mais elevados a jusante, mas não há diferença significativa entre pontos (Tabela 20). Em ambas as bacias, o teor médio de Co foi significativamente superior na ES. Em Vilariça existe o efeito significativo da época, ponto e interação época*ponto sobre os teores de Co; enquanto que em Vizela apenas se verifica o efeito da época de amostragem.



Figura 12. Distribuição dos teores de Co (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |-| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado. (Continua)



Figura 12. (Continuação).

| | | H | Bacia hidro | gráfic | ca de Vil | ariça | | | | | |
|--------------|-------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|----------|-----|------------------|----------------------|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | |
| | 1 | • | | | ma | rgem | | | | sedin | nentos |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | pon | to | *** | ** | | | | *** | *** |
| | | | época* _l | onto | *** | ** | | | | *** | * |
| | | | Teores mé | mg Co k | (g ⁻¹) | | | | | | |
| solos | | | | n | nargens | | sec | limentos | 3 | | |
| 50105 | | | | direita esquerda | | | | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | п | Co | ponto | n | | Co | | ponto | п | (| Co |
| horta | 5 | 4.1ª | (vi) | 4 | 12.7 ^{a,b} | 14.2 ^{a,b} | | (vi) | 4 | 4.8° | 7.8° |
| vinha | 6 | 3.8ª | (v) | 4 | 17.3° | 16.3 ^b | | (v) | 4 | 7.1 ^d | 10.4 ^d |
| fruteira | 8 | 4.0 ^a | (iv) | 4 | 12.8 ^{a,b} | 12.9 ^a | | (iv) | 4 | 4.8 ^c | 6.7 ^{b,c} |
| mato | 5 | 3.8 ^a | (iii) | 4 | 14.1 ^b | 13.0 ^a | | (iii) | 4 | 4.6 ^c | 6.4 ^{a,b,c} |
| olival | 6 | 4.4 ^a | (ii) | 4 | 18.1° | 14.2 ^{a,b} | | (ii) | 4 | 3.7 ^b | 5.4ª |
| | | | (i) | 4 | 10.9 ^a | 16.1ª | | (i) | 4 | 2.9 ^a | 6.3 ^{a,b} |
| | | | ES | 12 | 24.3 ^b | 24.2 ^b | | ES | 12 | 5.1 ^b | 8.4 ^b |
| | | | EH | 12 | 4.4 ^a | 4.7ª | | EH | 12 | 4.3 ^a | 6.0 ^a |
| | | | Bacia hidro | ográfi | ca de Vi | zela | | | | | |
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | |
| | solos | | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | 30103 | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | pon | to | *** | *** | | | | *** | n.s. |
| | | | época* _l | ponto | *** | *** | | | | *** | n.s. |
| | | | Teores mé | dios (| mg Co k | (g ⁻¹) | | | | | |
| solos | | | | | marger | ıs | | | sec | limentos | 5 |
| | | | | di | ireita | esquer | da | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | п | Co | ponto | n | Co | n | Co | ponto | п | (| Co |
| horta | 5 | 9.7ª | (b) | 4 | 6.0 ^b | 4 | 6.4 ^e | (b) | 4 | 2.1 ^b | 4.3ª |
| vinha | 4 | 10.4ª | (d) | - | - | 4 | 2.0 ^a | (d) | 4 | 1.6ª | 5.1ª |
| fruteira | 4 | 8.9ª | (c) | 4 | 2.6ª | 4 | 2.4 ^b | (c) | 4 | 1.7ª | 7.0 ^a |
| mato | 5 | 9.9ª | (f) | - | - | 4 | 2.8° | (f) | 4 | 2.2 ^b | 9.5ª |
| forragem | 12 | 11.2ª | (a) | - | - | 4 | 5.8 ^d | (a) | 4 | 2.2 ^b | 5.4ª |
| | | | (e) | - | - | - | - | (e) | 4 | 2.7° | 7.9ª |
| | | | ES | 4 | 6.1 ^b | 10 | 5.1b | ES | 12 | 2.3 ^b | 9.4 ^b |
| | | | EH | 4 | 2.4 ^a | 10 | 2.6ª | EH | 12 | 1.9 ^a | 3.6 ^a |

Tabela 20. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Co (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado.

Cobre

Nas bacias estudadas, os teores de Cu foram relativamente mais elevados nas amostras de sedimentos, fração $< 63 \mu m$.

Solos

As amostras (Figuras 13 A e B) apresentaram, de um modo geral, teores de Cu inferiores ao valor de referência (62 mg Cu kg⁻¹, APA (2019)), com exceção de valores anómalos em solos de olival (89 mg Cu kg⁻¹), em Vilariça, e em solos hortícolas e de forragem (97 e 84 mg Cu kg⁻¹, respetivamente), em Vizela. O efeito do uso do solo não é significativo sobre os teores de Cu (Tabela 21).

Os teores de Cu obtidos neste estudo estão de acordo com os apresentados por Tóth et al. (2016), com exceção dos valores anómalos.

Margens

Os teores médios de Cu em algumas amostras de margens (Figuras 13 C a F) foram superiores ao valor de referência (62 mg Cu kg⁻¹, APA (2019)). A época, ponto e interação época*ponto apresentaram efeito significativo sobre os teores de Cu nas duas bacias hidrográficas (Tabela 21). Em Vilariça verificou-se uma tendência crescente dos teores de Cu no sentido montante-jusante; verificando-se ainda que os teores médios de Cu na EH (57 mg Cu kg⁻¹, margem direita; 56 mg Cu kg⁻¹, margem esquerda) são significativamente superiores aos da ES (35 mg Cu kg⁻¹, margem direita; 37 mg Cu kg⁻¹, margem esquerda). Em Vizela observou-se uma distribuição de teores irregular; na ES, os teores médios são significativamente superiores (margem direita: 122 mg Cu kg⁻¹; margem esquerda: 108 mg Cu kg⁻¹) aos da EH (margem direita: 71 mg Cu kg⁻¹; margem esquerda: 37 mg Cu kg⁻¹).

Sedimentos

Os teores foram relativamente mais elevados na fração < 63 μ m e na ES. Em Vilariça, na fração < 2 mm, os teores apresentaram um incremento relativo para jusante; na fração < 63 μ m, os teores apresentaram um decréscimo relativo para jusante. O efeito da época, ponto e interação época*ponto foi significativo. Em Vizela, a distribuição de teores foi irregular (Figuras 13 G a J)

e apenas o efeito da época de amostragem se mostrou significativo (Tabela 21). As diferenças entre épocas de amostragem foram significativas.

Em relação aos valores de TEL (35.7 mg Cu kg⁻¹) e PEL (197 mg Cu kg⁻¹) (MacDonald et al., 2000; Canadian SQG, 2001) verificou-se que, na fração < 2mm, os teores de Cu foram superiores ao TEL, na ES. Na fração < 63 μ m, em Vilariça, ES, os teores médios de Cu foram acima do TEL [61-341 mg Cu kg⁻¹] e os três pontos a montante, (vi), (v) e (iv), apresentaram teores superiores ao PEL [235-341 mg Cu kg⁻¹], sugerindo que estes locais se encontram suscetíveis à ocorrência de efeitos adversos. Na EH, os teores médios foram inferiores ao TEL [22-33 mg Cu kg⁻¹], exceto os pontos (ii) e (i) (36 e 61 mg Cu kg⁻¹, respetivamente). Em Vizela, ES, registaram-se teores de Cu superiores ao TEL e PEL (máximo: 357 mg Cu kg⁻¹), com exceção dos pontos (f) e (d) (158 e 193 mg Cu kg⁻¹, respetivamente). Na EH, apenas no ponto (b) se registou um teor inferior ao TEL (18 mg Cu kg⁻¹), nos restantes pontos os teores foram superiores (máximo: 168 mg Cu kg⁻¹). Na ES, os teores de Cu foram inferiores ao valor de PEL em todos os pontos de amostragem.



Figura 13. Distribuição dos teores de Cu (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |–| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado. (----) TEL 35.7 mg Cu kg⁻¹. (----) PEL 197 mg Cu kg⁻¹. (Continua).



Figura 13. (Continuação).

| Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------|----------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------|----|-----------------------|-------------------|--|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANO | VA 2 fat | ores | | | | |
| | | | | | ma | irgem | | | | sedin | nentos | |
| | solos | | | | direita | esquerda | - | | | <2mm | <63µm | |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | *** | *** | - | | | *** | *** | |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | *** | |
| | | | época*p | onto | *** | *** | | | | * | *** | |
| | | | Teores m | nédios | s (mg Cu | kg-1) | | | | | | |
| | | | | n | nargens | | | | se | dimentos | | |
| SOIOS | | | | direita esquerda | | | | | | <2mm | <63µm | |
| uso do solo | п | Cu | ponto | п | | Cu | _ | ponto | п | C | Ľu | |
| horta | 5 | 41.9 ^a | (vi) | 4 | 37.3ª | 38.5 ^a | - | (vi) | 4 | 61.2 ^a | 176 ^c | |
| vinha | 6 | 41.1 ^a | (v) | 4 | 39.6 ^{a,b} | 44.0 ^{a,b} | | (v) | 4 | 70.1 ^{a,b} | 131 ^b | |
| fruteira | 8 | 35.5 ^a | (iv) | 4 | 43.8 ^{a,b} | 41.7 ^{a,b} | | (iv) | 4 | 71.2 ^{a,b} | 181° | |
| mato | 5 | 34.6 ^a | (iii) | 4 | 45.1 ^{a,b} | 47.0 ^b | | (iii) | 4 | 78.4 ^{a,b,c} | 122 ^b | |
| olival | 6 | 44.7 ^a | (ii) | 4 | 54.4 ^b | 47.0 ^b | | (ii) | 4 | 89.4 ^{b,c} | 82.0 ^a | |
| | | | (i) | 4 | 56.0° | 58.5° | | (i) | 4 | 98.8ª | 161° | |
| | | | ES | 12 | 35.1ª | 36.5ª | - | ES | 12 | 125.5 ^b | 224 ^b | |
| | | | EH | 12 | 57.0 ^b | 55.7 ^b | | EH | 12 | 30.9 ^a | 60.8ª | |
| | Bacia hidrográfica de Vizela | | | | | | | | | | | |
| ANOVA 1fator | | | | | | ANO | VA 2 fat | ores | | | | |
| | | | | | ma | irgem | | | | sedin | nentos | |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | - | | | <2mm | <63µm | |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | *** | *** | - | | | *** | *** | |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | n.s. | |
| | | | época*p | onto | *** | *** | | | | *** | n.s. | |
| | | | Teores m | nédios | s (mg Cu | kg ⁻¹) | | | | | | |
| color | | | | | marger | ns | | | se | dimentos | | |
| 50105 | | | | di | ireita | esque | rda | | | <2mm | <63µm | |
| uso do solo | п | Cu | ponto | п | Cu | п | Cu | ponto | n | C | Ľu | |
| horta | 5 | 63.4ª | (b) | 4 | 30.0 ^a | 4 | 29.0 ^a | (b) | 4 | 51.7 ^{a,b} | 187ª | |
| vinha | 4 | 50.7ª | (d) | - | - | 4 | 79.5° | (d) | 4 | 49.5 ^{a,b} | 255ª | |
| fruteira | 4 | 51.8ª | (c) | 4 | 162 ^b | 4 | 93.9 ^d | (c) | 4 | 51.6 ^{a,b} | 306 ^a | |
| mato | 5 | 39.7ª | (f) | - | - | 4 | 119 ^e | (f) | 4 | 46.8ª | 201ª | |
| forragem | 12 | 52.3ª | (a) | - | - | 4 | 40.5 ^b | (a) | 4 | 65.4° | 182ª | |
| | | | (e) | - | - | _ | - | (e) | 4 | 53.6 ^b | 245 ^a | |
| | | | ES | 4 | 122 ^b | 10 | 108 ^b | ES | 12 | 93.0 ^b | 344 ^b | |
| | | | EH | 4 | 70.7 ^a | 10 | 37.1ª | EH | 12 | 13.2 ^a | 114 ^a | |

Tabela 21. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cu (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado.

Crómio

Solos

As amostras de solos da Vilariça e de Vizela (Figuras 14 A e B) apresentaram teores médios de Cr inferiores ao valor de referência (67 mg Cr kg⁻¹, APA (2019)). As amostras de solos não apresentaram diferenças significativas entre usos do solo (Tabela 22), mostrando uma distribuição relativamente homogénea, com teores entre 16.3 e 22.6 mg kg⁻¹, em Vilariça, e entre 9.0 e 11.4 mg kg⁻¹, em Vizela. Estes resultados encontram-se em concordância com os resultados publicados no Atlas Geoquímico da Europa (Salmien, 2005).

Margens

Nas amostras provenientes das margens (Figuras 14 C a F), os teores também são inferiores ao valor de referência (67 mg Cr kg⁻¹, APA (2019)). Na margem direita observou-se um efeito significativo da época, enquanto que na margem esquerda não; em ambas as margens observaram-se efeitos significativos do ponto e da interação época*ponto de amostragem (Tabela 22). Em Vizela observam-se diferenças significativas entre pontos, época e na interação época*ponto na margem esquerda (Tabela 22).

Sedimentos

Analisando as amostras de sedimentos (Figuras 14 G a J) nota-se que em Vilariça os teores de Cr foram superiores aos obtidos em Vizela, com exceção do ponto (f) na ES. Em ambas as bacias hidrográficas os sedimentos < 2mm apresentaram teores de Cr inferiores aos valores de TEL (35.7 mg kg⁻¹) e de PEL (197 mg kg⁻¹). Em Vilariça estes sedimentos apresentaram valores tendencialmente decrescentes no sentido montante para jusante, exceto no ponto (vi) (Figura 10 G e I, Tabela 22).

Relativamente aos sedimentos < 63 μ m, em ambas as bacias hidrográficas foram registados teores de Cr superiores ao TEL: em Vilariça na ES os pontos (vi) e (v) na ES e os pontos (v) e (iv) na EH; enquanto que em Vizela na ES os pontos (f) e (e) e na EH o ponto (f).



Figura 14. Distribuição dos teores de Cr (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, _____ mediana, • valor outlier e |–| intervalo sem valor outlier; n.d. – não determinado. TEL 35.7 mg kg⁻¹; PEL 197 mg kg⁻¹ (Continua).



Figura 14. (Continuação).

| | Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|--------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------|-----|-------------------|-------------------|--|--|
| ANOVA 1fato | r | _ | | | | ANO | VA 2 fator | res | | | | | |
| | color | - | | | ma | argem | _ | | | sedir | nentos | | |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | _ | | | <2mm | <63µm | | |
| Sig. | n.s. | | épod | ca | * | n.s. | | | | * | n.s. | | |
| | | | pon | to | *** | *** | | | | *** | *** | | |
| | | | época* _l | onto | *** | *** | | | | *** | *** | | |
| | | | Teo | res mé | dios (mg | Cr kg ⁻¹) | | | | | | | |
| solos | | | | m | argens | | _ | sedimentos | | | | | |
| | | | | | direita | esquerda | _ | | | <2mm | <63µm | | |
| uso do solo | п | Cr | ponto | п | | Cr | _ | ponto | п | | Cr | | |
| horta | 5 | 17.8 ^a | (vi) | 4 | 23.7 ^b | 23.2 ^{a,b} | | (vi) | 4 | 20.7 ^b | 38.7 ^b | | |
| vinha | 6 | 20.4 ^a | (v) | 4 | 27.2 ^{b,c} | 27.1° | | (v) | 4 | 27.7 ^d | 40.7 ^b | | |
| fruteira | 8 | 18.8 ^a | (iv) | 4 | 26.1 ^{b,c} | 23.2 ^{a,b} | | (iv) | 4 | 25.2° | 37.6 ^b | | |
| mato | 5 | 16.3 ^a | (iii) | 4 | 27.7° | 24.3 ^b | | (iii) | 4 | 20.3 ^b | 29.4 ^a | | |
| olival | 6 | 22.6 ^a | (ii) | 4 | 29.6° | 21.3ª | | (ii) | 4 | 19.9 ^b | 32.3ª | | |
| | | | (i) | 4 | 17.3ª | 24.8 ^{b,c} | - | (i) | 4 | 15.3ª | 30.2 ^a | | |
| | | | ES | 12 | 24.3ª | 24.2ª | | ES | 12 | 21.9 ^b | 35.0 ^a | | |
| | | | EH | 12 | 26.3 ^b | 23.9ª | | EH | 12 | 21.1ª | 37.7 ^a | | |
| | Bacia hidrográfica de Vizela | | | | | | | | | | | | |
| ANOVA 1fato | r | - | | | | ANO | VA 2 fator | res | | | | | |
| | solos | | | | ma | argem | - | | | sedir | nentos | | |
| | 30103 | <u>.</u> | | | direita | esquerda | - | | | <2mm | <63µm | | |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | * | *** | | | | n.s. | n.s. | | |
| | | | pon | to | ** | ** | | | | *** | n.s. | | |
| | | | época* _l | oonto | n.s | *** | | | | *** | n.s. | | |
| | | | Teo | res mé | dios (mg | Cr kg ⁻¹) | | | | | | | |
| solos | | | | | marge | ns | | | see | limentos | | | |
| | | | - | di | reita | esque | rda | | | <2mm | <63µm | | |
| uso do solo | n | Cr | ponto | п | Cr | n | Cr | ponto | n | | Cr | | |
| horta | 5 | 9.6ª | (b) | 4 | 10.7 ^a | 4 | 10.9 ^a | (b) | 4 | 10.4 ^b | 14.9 ^a | | |
| vinha | 4 | 10.4ª | (d) | - | - | 4 | 11.6 ^{a,b} | (d) | 4 | 8.5ª | 25.2ª | | |
| fruteira | 4 | 9.0ª | (c) | 4 | 13.5 ^b | 4 | 11.3 ^{a,b} | (c) | 4 | 7.9ª | 20.7ª | | |
| mato | 5 | 10.0ª | (f) | - | - | 4 | 12.1 ^b | (f) | 4 | 8.4 ^a | 70.9 ^a | | |
| forragem | 12 | 11.4ª | (a) | - | - | 4 | 12.1 ^b | (a) | 4 | 10.1 ^b | 22.0ª | | |
| | | | (e) | - | - | - | - | (e) | 4 | 11.8° | 32.7ª | | |
| | | | ES | 4 | 11.4 ^a | 10 | 10.3ª | ES | 12 | 9.6 ^a | 40.3ª | | |
| | | | EH | 4 | 12.9 ^b | 10 | 12.8 ^b | EH | 12 | 6.5 ^a | 21.6 ^a | | |

Tabela 22. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Cr (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado.

Níquel

Os teores de Ni foram, de um modo geral, mais elevados nas amostras provenientes da bacia de Vilariça e na amostragem da EH, nas margens, e da ES, nos sedimentos.

Solos

Os teores médios de Ni foram inferiores ao valor de referência (37 mg Ni kg⁻¹, APA (2019)) (Figuras 15 A, B). Em Vilariça, os solos de olival apresentaram o teor médio de Ni mais elevado (12 mg Ni kg⁻¹) e um valor anómalo elevado (20 mg Ni kg⁻¹). Em Vizela, os solos de mato apresentaram o teor médio mais elevado (6 mg Ni kg⁻¹). O efeito do uso do solo não se revelou significativo (Tabela 23). Os teores de Ni obtidos enquadram-se na amplitude de valores publicados em estudos de caracterização de solos da Europa (Lado et al., 2008; Salmien, 2005; Tóth et al., 2016).

Margens

Os teores de Ni situaram-se abaixo do valor de referência (37 mg Ni kg⁻¹, APA (2019)) (Figuras 15 C a F). Em Vilariça observou-se um efeito significativo da época, ponto e interação época*ponto nas margens direita e esquerda (Tabela 23). O teor médio de Ni na EH (14 mg Ni kg⁻¹) é significativamente superior à ES (12 e 13 mg Ni kg⁻¹ na margem direita e esquerda, respetivamente). Em Vizela observa-se o efeito significativo da época e ponto nas margens direita e esquerda, e da interação época*ponto na margem esquerda. O teor médio de Ni na EH (5 mg Ni kg⁻¹) é significativamente superior à ES (4 mg Ni kg⁻¹).

Sedimentos

Nos sedimentos, os teores de Ni foram relativamente mais elevados (Figuras 15 G a J), mas inferiores ao PEL (36 mg kg⁻¹) (MacDonald et al., 2000; Canadian SQG, 2001).

Nos sedimentos de Vilariça verificou-se um efeito significativo da época, ponto de amostragem e interação época*ponto (Tabela 23), sendo o teor médio de Ni nos sedimentos na ES (23 mg Ni kg⁻¹) significativamente superior à EH (20 mg Ni kg⁻¹); em Vizela estes fatores não são significativos. Na bacia de Vilariça, os teores foram superiores a montante; em Vizela a distribuição foi irregular. A fração < 63um apresentou teores superiores.



Figura 15. Distribuição dos teores de Ni (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |-| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado. TEL(----) 18 mg Ni kg⁻¹. (Continua).



Figura 15. (Continuação).

| Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------------------|---|---------|---------------------|---------------------|------------------|-------|------------|-------------------|-------------------|--|--|--|
| ANOVA 1 fator | | | ANOVA 2 fatores | | | | | | | | | | | |
| | aalaa | | | | ma | argem | | | | sedin | nentos | | | |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm | | | |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | *** | * | | | | *** | *** | | | |
| | | | ponto | | *** | ** | | | | *** | *** | | | |
| | | | época* _l | ponto | *** | ** | | | | *** | ** | | | |
| | |] | Teores médios (mg Ni kg ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
| solos | | | | margens | | | | | sedimentos | | | | | |
| 50105 | | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm | | | |
| uso do solo | п | Ni | ponto | n | | Ni | | ponto | n | 1 | Ni | | | |
| horta | 5 | 10.4 ^a | (vi) | 4 | 12.8 ^b | 13.1 ^{a,b} | | (vi) | 4 | 13.4 ^b | 23.0 ^b | | | |
| vinha | 6 | 10.0 ^a | (v) | 4 | 13.4 ^b | 14.9 ^b | | (v) | 4 | 18.8 ^d | 26.3 ^b | | | |
| fruteira | 8 | 10.0 ^a | (iv) | 4 | 12.5 ^b | 11.8 ^a | | (iv) | 4 | 15.2° | 22.9 ^b | | | |
| mato | 5 | 7.4 ^a | (iii) | 4 | 14.5 ^{b,c} | 12.8 ^{a,b} | | (iii) | 4 | 13.8 ^b | 18.2 ^a | | | |
| olival | 6 | 11.9 ^a | (ii) | 4 | 15.7° | 11.6 ^a | | (ii) | 4 | 12.5 ^b | 18.5 ^a | | | |
| | | | (i) | 4 | 9.4ª | 13.7 ^{a,b} | | (i) | 4 | 9.3ª | 18.9ª | | | |
| | | | ES | 12 | 12.3ª | 12.5 ^a | | ES | 12 | 14.9 ^b | 23.2 ^b | | | |
| | | | EH | 12 | 13.8 ^b | 13.5 ^b | | EH | 12 | 12.8 ^a | 19.5ª | | | |
| Bacia hidrográfica de Vizela | | | | | | | | | | | | | | |
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | | | | |
| | solos | | | | ma | argem | | | | sedir | nentos | | | |
| | 30103 | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm | | | |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | ** | *** | | | | * | n.s. | | | |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | n.s. | | | |
| | | | época* _l | ponto | n.s | *** | | | | *** | n.s. | | | |
| | |] | leores mé | dios (| mg Ni k | g-1) | | | | | | | | |
| solos | | | | | marger | 15 | | | sec | limentos | 5 | | | |
| | | | - | di | reita | esquer | da | | | <2mm | <63µm | | | |
| uso do solo | n | Ni | ponto | n | Ni | n | Ni | ponto | n | 1 | Ni | | | |
| horta | 5 | 4.9ª | (b) | 4 | 3.8 ^a | 4 | 3.7ª | (b) | 4 | 3.2ª | 7.0 ^a | | | |
| vinha | 4 | 4.2ª | (d) | - | - | 4 | 3.9ª | (d) | 4 | 2.6 ^a | 11.0ª | | | |
| fruteira | 4 | 4.5ª | (c) | 4 | 5.9 ^b | 4 | 4.4 ^b | (c) | 4 | 3.0ª | 10.6ª | | | |
| mato | 5 | 5.6 ^a | (f) | - | - | 4 | 3.9ª | (f) | 4 | 2.6 ^a | 22.0 ^a | | | |
| forragem | 12 | 5.2ª | (a) | - | - | 4 | 5.0° | (a) | 4 | 4.4 ^b | 11.0ª | | | |
| | | | (e) | - | - | - | - | (e) | 4 | 4.5 ^b | 15.5 ^a | | | |
| | | | ES | 4 | 4.3ª | 10 | 3.8ª | ES | 12 | 3.5 ^b | 12.4 ^a | | | |
| | | | EH | 4 | 5.4 ^b | 10 | 4.6 ^b | EH | 12 | 3.2ª | 8.5 ^a | | | |

Tabela 23. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Ni (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado.

Chumbo

Solos

Os teores médios de Pb (Figuras 16 A e B) foram inferiores ao valor de referência (45 mg Pb kg⁻¹, APA (2019)). O uso do solo não apresentou efeito significativo sobre os teores de Pb (Tabela 24). Os solos hortícolas apresentaram um teor médio de Pb superior (12 mg Pb kg⁻¹, Vilariça; 18 mg Pb kg⁻¹, Vizela), em contraste com os solos vitícolas (5 mg Pb kg⁻¹, Vilariça; 10 mg Pb kg⁻¹, Vizela).

Margens

Os teores de Pb foram inferiores ao valor de referência (45 mg Pb kg⁻¹ (APA, 2019)), exceto no ponto (c) na ES, em Vizela (47 mg Pb kg⁻¹) (Figuras 16 C a F). Em Vilariça, é significativo o efeito da época, ponto e interação época*ponto, na margem esquerda, e do ponto e interação época*ponto na margem direita (Tabela 24). Na margem esquerda, o teor médio de Pb foi significativamente superior na ES (12 mg Pb kg⁻¹, ES; 10 mg Pb kg⁻¹, EH). Em Vizela observou-se o efeito significativo da época, ponto e da interação época*ponto nas margens direita e esquerda. O teor médio de Pb na ES (33 mg Pb kg⁻¹, margem direita; 17 mg Pb kg⁻¹, margem esquerda) foi significativamente superior à EH (9 mg Pb kg⁻¹, margem direita; 7 mg Pb kg⁻¹, margem esquerda).

Sedimentos

Na fração < 2mm, os teores de Pb foram inferiores a TEL (35 mg Pb kg⁻¹) e PEL (91 mg Pb kg⁻¹) (MacDonald et al., 2000; Canadian SQG, 2001). Na fração < 63um dos sedimentos de Vilariça, ES, nos pontos (vi), (v) e (iv), a montante, os teores foram superiores a TEL (variando entre 47 e 55 mg Pb kg⁻¹); nos restantes pontos, o teor de Pb foi inferior a TEL. Na EH, apenas os pontos (v) e (iv) apresentaram um teor de Pb superior a TEL (38 e 42 mg Pb kg⁻¹, respetivamente). Em Vizela, na ES os teores de Pb foram superiores a TEL (variando entre 37 e 74 mg Pb kg⁻¹); na EH, apenas os pontos (d) e (c) apresentaram teores superiores a TEL. A época, ponto e interação época*ponto apresentaram um efeito significativo sobre os teores de Pb nos sedimentos (Tabela 24). Na ES (39 mg Pb kg⁻¹, Vilariça, 71 mg Pb kg⁻¹, Vizela), os teores de Pb foram significativamente superiores em relação a EH (27 mg Pb kg⁻¹, Vilariça; 32 mg Pb kg⁻¹, Vizela).



Figura 16. Distribuição dos teores de Pb (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |--| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado. (----) TEL 35 mg Pb kg⁻¹. (----) PEL 91 mg Pb kg⁻¹. Continua.



Figura 16. (Continuação).
| | | | Bacia hidro | ográfi | ca de Vi | lariça | | | | | |
|--------------|-------|-------------------|-------------|--------|---------------------|---------------------|-------------------|-------|-----|--------------------|---------------------|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | |
| | | | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | n.s. | *** | | | | *** | *** |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | época*p | onto | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | Teores m | édios | (mg Pb l | kg ⁻¹) | | | | | |
| | | | | m | argens | | | | sec | limentos | 5 |
| SOIOS | | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | n | Pb | ponto | п | | Pb | | ponto | п | I | Pb |
| horta | 5 | 11.5 ^a | (vi) | 4 | 12.7° | 11.8 ^{c,d} | | (vi) | 4 | 16.2° | 42.1 ^c |
| vinha | 6 | 4.5 ^a | (v) | 4 | 11.5 ^{b,c} | 13.1 ^d | | (v) | 4 | 19.8 ^d | 42.5° |
| fruteira | 8 | 7.6 ^a | (iv) | 4 | 10.0 ^b | 10.9 ^{b,c} | | (iv) | 4 | 12.7 ^b | 44.2 ^c |
| mato | 5 | 8.3ª | (iii) | 4 | 11.4 ^{b,c} | 10.4 ^b | | (iii) | 4 | 13.0 ^b | 21.8 ^{a,b} |
| olival | 6 | 6.3ª | (ii) | 4 | 13.0 ^b | 8.9 ^a | | (ii) | 4 | 14.0 ^b | 21.2ª |
| | | | (i) | 4 | 6.9 ^a | 10.3 ^b | | (i) | 4 | 10.3ª | 27.6 ^b |
| | | | ES | 12 | 11.4 ^b | 11.7 ^b | | ES | 12 | 19.2 ^b | 39.3 ^b |
| | | | EH | 12 | 10.5 ^a | 10.1 ^a | | EH | 12 | 9.5ª | 27.1 ^a |
| | | | Bacia hidi | rográf | ica de V | izela | | | | | |
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | ores | | | |
| | | | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | SOIOS | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | | époc | ca | ** | *** | | | | *** | *** |
| | | | pont | to | ** | *** | | | | *** | *** |
| | | | época*p | onto | ** | *** | | | | *** | *** |
| | | | Teores m | édios | (mg Pb] | kg ⁻¹) | | | | | |
| | | | | | marge | ns | | | sec | limentos | 5 |
| SOIOS | | | | di | reita | esquei | da | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | n | Pb | ponto | п | Pb | n | Pb | ponto | п | I | Pb |
| horta | 5 | 18.1ª | (b) | 4 | 7.0 ^a | 4 | 6.1ª | (b) | 4 | 5.3 ^{a,b} | 31.9ª |
| vinha | 4 | 10.1ª | (d) | - | - | 4 | 12.6 ^c | (d) | 4 | 6.2 ^b | 52.7ª |
| fruteira | 4 | 12.2ª | (c) | 4 | 34.8 ^b | 4 | 19.5 ^d | (c) | 4 | 6.0 ^b | 55.5ª |
| mato | 5 | 11.8ª | (f) | - | - | 4 | 12.3° | (f) | 4 | 4.1 ^b | 82.6 ^b |
| forragem | 12 | 12.6ª | (a) | - | - | 4 | 8.8 ^b | (a) | 4 | 8.6ª | 35.8ª |
| | | | (e) | - | - | - | - | (e) | 4 | 6.6 ^b | 51.8ª |
| | | | ES | 4 | 32.6 ^b | 10 | 17.0 ^b | ES | 12 | 8.8 ^b | 71.3 ^b |
| | | | EH | 4 | 9.1ª | 10 | 6.7 ^a | EH | 12 | 3.5ª | 32.4 ^a |

Tabela 24. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Pb (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado.

Zinco

Solos

Nas amostras de solos (Figuras 17 A e B), os teores de Zn, foram inferiores ao valor de referência (290 mg Zn kg⁻¹ (APA, 2019)), e o uso do solo não apresenta efeito significativo nos teores de Zn (Tabela 25). Em Vilariça, o teor médio mais elevado (50 mg Zn kg⁻¹) ocorreu em solos hortícolas, observando-se valores anómalos elevados nestes solos (81 mg Zn kg⁻¹), de fruteiras (83 mg Zn kg⁻¹) e de olival (49 mg Zn kg⁻¹). Em Vizela, o teor médio mais elevado (66 mg Zn kg⁻¹) ocorreu em solos hortícolas, registando-se um valor anómalo elevado em solos vitícolas (83 mg Zn kg⁻¹).

Tóth et al. (2016) indicam, para o norte de Portugal, um intervalo de variação de 20 a 70 mg Zn kg⁻¹. Lado et al. (2008) indicam, para a zona norte interior de Portugal (zona da bacia de Vilariça), um intervalo de 70 a 90 mg Zn kg⁻¹, e para a zona do litoral norte de Portugal (zona da bacia de Vizela), um intervalo de 90 a 130 mg Zn kg⁻¹. Os valores obtidos no presente estudo enquadramse na amplitude de valores obtidos por estes autores.

Margens

Os teores médios de Zn obtidos para as margens (Figuras 17 E a F) foram inferiores ao valor de referência (290 mg Zn kg⁻¹ (APA, 2019)). Em Vilariça e Vizela, o efeito da época, ponto e da interação época*ponto sobre os teores de Zn é significativo (Tabela 25). Em Vilariça, os teores médios na EH (62 mg Zn kg⁻¹ - margem direita; 60 mg Zn kg⁻¹ - margem esquerda) são significativamente superiores aos de ES (55 mg Zn kg⁻¹ – margem direita; 56 mg Zn kg⁻¹ – margem esquerda). Em Vizela, os teores médios na EH (82 mg Zn kg⁻¹ – margem direita; 70 mg Zn kg⁻¹ – margem esquerda) são significativamente inferiores aos de ES (103 mg Zn kg⁻¹ – margem direita; 93 mg Zn kg⁻¹ – margem esquerda).

Sedimentos

Em Vilariça verificou-se um decréscimo de teores de Zn para jusante; em Vizela verificou-se um incremento de teores para jusante (Figuras 17 G a J). Observou-se um efeito significativo da época, ponto e da interação época*ponto (Tabela 25) e na ES os teores de Zn (152 mg Zn kg⁻¹ – Vilariça; 407 mg Zn kg⁻¹ – Vizela) foram significativamente superiores aos da EH (72 mg Zn kg⁻¹ – Vilariça; 124 mg Zn kg⁻¹ – Vizela).

Em Vilariça, na ES, os teores registados nos pontos a montante (vi), (v) e (iv), variando entre 160 a 242 mg Zn kg⁻¹, foram superiores ao valor de TEL (123 mg Zn kg⁻¹, MacDonald et al., 2000 e Canadian SQG, 2001). Na EH, todos os pontos de amostragem apresentaram teores inferiores.

Em Vizela, na ES, os teores (141 a 801 mg Zn kg⁻¹) foram superiores ao TEL e apenas no ponto (b) o teor foi inferior ao PEL (315 mg Zn kg⁻¹, MacDonald et al., 2000 e Canadian SQG, 2001). Na EH, nos três pontos a jusante (147 a 181 mg Zn kg⁻¹) os teores foram superiores ao valor de TEL. Na EH, não foi registado nenhum teor de Zn superior ao PEL.



Figura 17. Distribuição dos teores de Zn (mg kg⁻¹) nas amostras de solos (A, B), margens (C, D, E, F) e de sedimentos (G, H – fração <2mm; I, J – fração <63µm) nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela. Diagramas de caixa: X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor *outlier* e |-| intervalo sem valor *outlier*; n.d. – não determinado. (----) TEL 123 mg Zn kg⁻¹. (----) PEL 315 mg Zn kg⁻¹. Continua.



Figura 17. (Continuação).

| | | | Bacia hidro | ográfi | ca de Vi | lariça | | | | | |
|--------------|-------|-------------------|-------------|--------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------|-----|---------------------|---------------------|
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | res | | | |
| | | - | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | solos | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | - | époc | ca | ** | * | | | | *** | *** |
| | | | pont | to | *** | ** | | | | *** | *** |
| | | | época*p | onto | * | *** | | | | ** | *** |
| | | | Teores me | édios | (mg Zn | kg-1) | | | | | |
| | | | | m | argens | | | | sec | limentos | 5 |
| SOIOS | | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | п | Zn | ponto | п | | Zn | | ponto | п | Z | Zn |
| horta | 5 | 50.4 ^a | (vi) | 4 | 58.8 ^{b,c} | 64.7° | | (vi) | 4 | 81.2 ^b | 161° |
| vinha | 6 | 34.5 ^a | (v) | 4 | 60.8 ^{b,c} | 61.4 ^{b,c} | | (v) | 4 | 93.2° | 114 ^b |
| fruteira | 8 | 36.4ª | (iv) | 4 | 50.3 ^{a,b} | 53.9 ^{a,b} | | (iv) | 4 | 70.4 ^a | 108 ^b |
| mato | 5 | 26.2ª | (iii) | 4 | 68.6 ^c | 51.0 ^a | | (iii) | 4 | 80.7 ^b | 96.0 ^{a,b} |
| olival | 6 | 33.4 ^a | (ii) | 4 | 67.7° | 58.1 ^{a,b,c} | | (ii) | 4 | 83.4 ^{b,c} | 89.4 ^a |
| | | | (i) | 4 | 44.1 ^a | 56.3 ^{a,b,c} | | (i) | 4 | 78.8 ^{a,b} | 105 ^{a,b} |
| | | | ES | 12 | 54.5ª | 55.6ª | | ES | 12 | 105.2 ^b | 152 ^b |
| | | | EH | 12 | 62.2 ^b | 59.6 ^b | | EH | 12 | 57.4ª | 72.2 ^a |
| | | | Bacia hidi | rográf | fica de V | izela | | | | | |
| ANOVA 1fator | | | | | | ANOV | A 2 fato | res | | | |
| | | _ | | | ma | argem | | | | sedin | nentos |
| | solos | | | | direita | esquerda | | | | <2mm | <63µm |
| Sig. | n.s. | - | époc | ca | ** | *** | | | | *** | *** |
| | | | pont | to | *** | *** | | | | *** | *** |
| | | | época*p | onto | ** | *** | | | | *** | *** |
| | | | Teores me | édios | (mg Zn | kg-1) | | | | | |
| | | | | | marge | ns | | | sec | limentos | 5 |
| SOIOS | | | | di | reita | esquei | da | | | <2mm | <63µm |
| uso do solo | п | Zn | ponto | п | Zn | n | Zn | ponto | п | Z | Zn |
| horta | 5 | 66.2ª | (b) | 4 | 50.8 ^a | 4 | 48.3 ^a | (b) | 4 | 68.9 ^{a,b} | 88.3ª |
| vinha | 4 | 52.0ª | (d) | - | - | 4 | 79.1 ^b | (d) | 4 | 62.8 ^a | 226 ^b |
| fruteira | 4 | 66.3ª | (c) | 4 | 134 ^b | 4 | 82.7 ^b | (c) | 4 | 68.2 ^{a,b} | 225 ^b |
| mato | 5 | 41.1ª | (f) | - | - | 4 | 93.6° | (f) | 4 | 80.0 ^{b,c} | 284b |
| forragem | 12 | 54.5ª | (a) | - | - | 4 | 103 ^b | (a) | 4 | 98.7 ^d | 280 ^b |
| | | | (e) | | | - | - | (e) | 4 | 87.4 ^{c,d} | 491° |
| | | | ES | 4 | 103 ^b | 10 | 92.9 ^b | ES | 12 | 94.9 ^b | 407 ^b |
| | | | EH | 4 | 82.0 ^a | 10 | 70.0 ^a | EH | 12 | 60.4 ^a | 124 ^a |

Tabela 25. Resultados da análise de dados (ANOVA de 1 fator, efeito do uso do solo; ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para os teores de Zn (mg kg⁻¹) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA 1 e 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05). n.d. – não determinado

5.1.2. Fracionamento geoquímico dos metais(oide)

A ocorrência de metais nos solos e sedimentos é o resultado conjunto da alteração das rochas à superfície e da contribuição derivada das atividades antrópicas. Os metais estão presentes em diferentes formas químicas nas partículas de solos e de sedimentos (como catiões de troca, carbonatos metálicos, óxidos, sulfuretos, compostos organometálicos, nas redes cristalinas de minerais, etc.), que determinam a sua capacidade de mobilização e biodisponibilidade (Förstner & Wittmann, 1979; Salomons & Förstner, 1984; Pickering, 1986). Assim, a avaliação da partição de metais em solos e sedimentos dá indicação sobre os metais provenientes de atividades antrópicas, que se associam principalmente às fases particuladas reativas, sendo mais móveis e altamente sensíveis às mudanças físico-químicas do meio (Salomons & Förstner, 1984; Förstner, 2004). Em zonas não poluídas, os metais estão principalmente associados às redes cristalinas dos minerais e, portanto, têm mobilidade limitada.

Neste estudo, o fracionamento geoquímico dos metais(oide) pretende complementar a informação obtida por digestão parcial (aqua regia), permitindo avaliar o potencial de disponibilidade dos metais(oide) nas amostras. Neste sentido, foram selecionadas amostras de solos e de sedimentos de ambas as bacias hidrográficas para entender as diferentes formas e associações entre metais(oide) com as frações geoquímicas dos solos e sedimentos e, assim, determinar o grau de mobilidade e disponibilidade. A metodologia utilizada permitiu a quantificação de cada metal nas seguintes formas: (a) formas lábeis (#1) – sais solúveis em água, adsorvidos nos locais de troca e ligados a carbonatos; (b) facilmente redutíveis (#2) – ligados a óxidos de Mn; (c) moderadamente redutíveis (#3) - ligados por adsorção, precipitação, ou oclusos em óxidos de Fe amorfos; (d) oxidável (#4) - ligados a compostos orgânicos e a sulfuretos; (e) fracamente redutíveis (#5) -ligados por adsorção, precipitação, ou oclusos em óxidos de Fe cristalinos.

Nas tabelas 26 a 28, encontram-se os resumos da estatística descritiva obtidos para a distribuição geoquímica dos metais(oide) nos solos e sedimentos (ES e EH), para as bacias hidrográficas de Vilariça e Vizela. Analisando os resultados observa-se que, em geral, os sedimentos apresentam, em relação aos solos, teores mais elevados de metais(oide) nas formas geoquímicas mais lábeis. Nos solos de Vizela, relativamente aos solos de Vilariça, o Cu e o Pb apresentam uma distribuição geoquímica com maior predominância nas frações mais móveis (#1, #2, #3). Nos sedimentos, o

Cd, Cu, Zn e Pb ocorrem preferencialmente concentrados nas fases mais solúveis, em particular na ES em que os teores são relativamente mais elevados, apresentando uma maior suscetibilidade a perdas. Alguns dos teores máximos excedem o TEL; no caso do Cd é excedido o PEL.

Em Vilariça (Tabela 26), nas amostras de solos, o Co (#5 > # 1 > #2 > #3 > #4), Zn (#5 > #1 > #4 > #3 > #2), Pb (#5 > #1 > #4 > # 3 > #2), Cd (#3 > #5 > # 2 > #4 > #1) e Cu (#5 > #2 > #1 > #3 > #4) apresentam teores mais elevados nas frações mais lábeis (#1+#2+#3), indicando assim uma maior suscetibilidade a perdas. Nos sedimentos (Tabela 27), a distribuição pelas frações geoquímicas é semelhante entre épocas de amostragem para o As (#5 > #3 > #2 > #1 e #4), Cd (#1 > #2 > #4 > #3 > #5), Pb (#5 > #1 > #2 > #3 > #4), Zn (#5 > #1 > #2 > #3 > #4) e V (#5 > #3 > #2 > #4 > #1), e diferente entre épocas de amostragem para o Co (ES - #5 > #2 > #1 > #3 > #4; EH -#5 > #1 > #2 > #4 > #3), Cu (ES - #3 > #1 > #2 > #5 > #4; EH - #2 > #3 > #1 > #5 > #4) e Ni (ES - #5 > #4 > #1 > #2 > #3; EH - #5 > #4 > #2 > #3 > #1).

Em Vizela (Tabela 26), nas amostras de solos, o Pb (#1 > #5 > #3 > #2 > #4), Cd (#3 > #2 e #4 > #3 > #5), Co (#5 > #1 e #2 > #3 > #4) e Zn (#5 > #1 > #2 > #3 > #4) apresentam teores mais elevados nas frações mais lábeis, indicando também maior suscetibilidade a perdas. Nos sedimentos (Tabela 28), a distribuição pelas frações geoquímicas é igual entre épocas de amostragem para o As (#3 > #5 > #2 > #1 e #4), Cd (#1 > #2 > #4 > #3 > #5), Co (#5 > #1 > #2 > #3 > #4) e V (#5 > #3 > #4 > #2 > #1), e diferente entre épocas de amostragem para o Cu (ES: #3 > #4 > #2 > #1), e diferente entre épocas de amostragem para o Cu (ES: #3 > #4 > #2 > #1), e Ni (ES: #5 > #4 > #3 > #2 > #1; EH: #5 > #3 > #4 > #2 > #1), Pb (ES: #5 > #1 > #3 > #4 > #2; EH: #1 > #5 > #3 > #4 > #2) e Zn (ES: #1 > #5 > #2 > #4 > #3; EH: #5 > #2 > #1 > #3 > #1).

De seguida serão apresentados os resultados do fracionamento geoquímico para as amostras de solos e de sedimentos (ES e EH), das bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela, organizados do seguinte modo:

- As, por ser um metaloide;
- Cd, por apresentar teores muito baixos ou nulos na fração #5;
- Co, Ni e Cr, por apresentarem teores muito elevados na fração #5;
- Cu, Pb e Zn, por apresentarem uma proporção elevada de teores nas frações mais móveis (#1 + #2 +#3).

| | 3 | | Vila | ariça (n = | : 12) | | | Vi | zela (n = | 12) | |
|----|---------------|--------|-------|---------------------|--------|-------|--------|-------|---------------------|--------|-------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 |
| | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | mg kg ⁻¹ | | |
| | média | | 0.52 | 4.27 | | 4.84 | | 0.83 | 1.84 | | 1.24 |
| | mediana | | 0.35 | 4.23 | | 5.23 | | 0.83 | 1.89 | | 1.22 |
| As | desvio padrão | | 0.36 | 1.49 | | 2.45 | | 0.00 | 0.52 | | 0.44 |
| | mínimo | < 0.10 | 0.24 | 2.39 | < 0.10 | 0.15 | < 0.10 | 0.83 | 1.28 | < 0.10 | 0.70 |
| | máximo | < 0.10 | 1.13 | 6.10 | < 0.10 | 6.94 | < 0.10 | 0.83 | 2.72 | < 0.10 | 1.79 |
| | média | 0.25 | 0.32 | 0.52 | 0.31 | 0.33 | 0.05 | 0.07 | 0.18 | 0.07 | 0.04 |
| | mediana | 0.14 | 0.33 | 0.32 | 0.14 | 0.30 | 0.04 | 0.04 | 0.19 | 0.06 | 0.04 |
| Cd | desvio padrão | 0.27 | 0.09 | 0.29 | 0.28 | 0.18 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.01 | 0.00 |
| | mínimo | 0.08 | 0.19 | 0.27 | 0.13 | 0.15 | 0.03 | 0.02 | 0.10 | 0.06 | 0.04 |
| | máximo | 0.78 | 0.46 | 0.99 | 0.86 | 0.64 | 0.10 | 0.16 | 0.25 | 0.08 | 0.04 |
| | média | 1.41 | 1.29 | 0.77 | 0.28 | 1.85 | 2.14 | 2.14 | 1.01 | 0.85 | 3.43 |
| | mediana | 1.34 | 1.47 | 0.75 | 0.30 | 1.90 | 2.05 | 2.14 | 1.02 | 0.72 | 3.55 |
| Co | desvio padrão | 0.52 | 0.55 | 0.36 | 0.07 | 0.69 | 0.53 | 0.28 | 0.09 | 0.31 | 1.08 |
| | mínimo | 0.58 | 0.34 | 0.32 | 0.16 | 0.69 | 1.57 | 1.63 | 0.85 | 0.45 | 1.44 |
| | máximo | 2.08 | 1.96 | 1.34 | 0.38 | 2.77 | 2.82 | 2.43 | 1.10 | 1.34 | 4.50 |
| | média | 10.22 | 10.89 | 7.28 | 6.92 | 14.89 | 10.97 | 11.44 | 19.36 | 5.00 | 3.37 |
| | mediana | 10.11 | 11.22 | 7.07 | 6.61 | 12.95 | 10.29 | 11.38 | 14.49 | 5.57 | 3.59 |
| Cu | desvio padrão | 1.79 | 2.68 | 2.23 | 1.41 | 5.46 | 2.52 | 1.84 | 12.27 | 1.55 | 1.57 |
| | mínimo | 7.53 | 6.98 | 4.05 | 4.92 | 9.79 | 8.42 | 8.98 | 7.68 | 2.91 | 0.45 |
| | máximo | 13.15 | 15.17 | 10.87 | 9.26 | 23.89 | 15.14 | 14.39 | 42.96 | 7.25 | 5.06 |
| | média | 0.59 | 0.15 | 2.19 | 2.98 | 13.81 | 0.45 | 0.11 | 0.56 | 2.38 | 6.62 |
| | mediana | 0.45 | 0.16 | 2.13 | 2.58 | 14.21 | 0.42 | 0.11 | 0.34 | 2.25 | 6.13 |
| Cr | desvio padrão | 0.35 | 0.04 | 1.34 | 1.89 | 4.81 | 0.23 | 0.02 | 0.65 | 1.10 | 1.96 |
| | mínimo | 0.18 | 0.08 | 0.19 | 0.60 | 2.73 | 0.11 | 0.09 | 0.06 | 0.96 | 3.94 |
| | máximo | 1.32 | 0.20 | 4.60 | 6.94 | 21.58 | 0.97 | 0.13 | 2.50 | 5.00 | 9.71 |
| | média | 0.65 | 1.13 | 1.17 | 1.13 | 8.28 | 0.40 | 0.47 | 0.44 | 0.80 | 2.94 |
| | mediana | 0.78 | 1.17 | 1.35 | 1.11 | 9.13 | 0.36 | 0.60 | 0.35 | 0.69 | 3.09 |
| Ni | desvio padrão | 0.40 | 0.38 | 0.36 | 0.25 | 4.32 | 0.27 | 0.31 | 0.22 | 0.25 | 0.55 |
| | mínimo | 0.04 | 0.65 | 0.55 | 0.81 | 2.01 | 0.07 | 0.09 | 0.25 | 0.59 | 1.88 |
| | máximo | 1.20 | 1.75 | 1.53 | 1.47 | 14.94 | 0.80 | 0.88 | 0.86 | 1.30 | 3.45 |
| | média | 2.57 | 1.95 | 2.39 | 0.54 | 2.82 | 4.81 | 1.28 | 3.17 | 0.37 | 3.64 |
| | mediana | 2.75 | 2.10 | 2.35 | 0.47 | 2.30 | 5.38 | 1.04 | 2.94 | 0.23 | 3.33 |
| Pb | desvio padrão | 0.34 | 0.35 | 0.21 | 0.30 | 0.93 | 0.91 | 0.50 | 1.30 | 0.38 | 1.37 |
| | mínimo | 1.89 | 1.28 | 2.09 | 0.24 | 1.81 | 3.49 | 0.74 | 1.45 | 0.09 | 1.57 |
| | máximo | 2.76 | 2.26 | 2.67 | 1.07 | 4.05 | 5.77 | 1.99 | 5.47 | 1.10 | 5.46 |
| | média | 6.34 | 3.13 | 3.14 | 4.66 | 24.22 | 11.48 | 8.44 | 5.27 | 3.75 | 27.93 |
| | mediana | 6.69 | 2.98 | 3.10 | 4.73 | 27.58 | 9.71 | 5.79 | 3.51 | 3.88 | 31.75 |
| Zn | desvio padrão | 0.92 | 0.62 | 0.54 | 0.35 | 7.07 | 5.51 | 5.91 | 3.22 | 0.55 | 5.02 |
| | mínimo | 5.02 | 2.41 | 2.23 | 4.07 | 11.64 | 6.79 | 4.46 | 2.72 | 2.83 | 19.63 |
| | máximo | 7.61 | 4.14 | 3.80 | 5.05 | 31.15 | 22.25 | 20.13 | 11.40 | 4.46 | 31.94 |

Tabela 26. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de solos das bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela.

| | | | < 2 m | m, ES (| <i>n</i> = 6) | | | < 2 m | m, EH (| (n = 6) | | | < 63 | um, ES (| <i>n</i> = 6) | | | < 63 µ | ım, EH | (n = 6) | |
|----|---------------|--------|-----------|---------------------|---------------|-------|--------|--------|---------------------|---------|--------|--------|-------|---------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 |
| | | | 1 | mg kg ⁻¹ | l | | | | mg kg ⁻¹ | l | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | mg kg⁻ | l | |
| | média | | 0.59 | 5.20 | | 6.18 | | 2.02 | 4.21 | | 1.29 | | 2.77 | 7.97 | | 9.92 | | 2.53 | 3.46 | | 5.39 |
| | mediana | | 0.65 | 5.01 | | 6.10 | | 0.95 | 3.86 | | 1.40 | | 2.55 | 7.38 | | 9.08 | | 2.17 | 3.66 | | 5.37 |
| As | desvio padrão | | 0.47 | 3.21 | | 3.66 | | 2.40 | 1.66 | | 0.96 | | 1.42 | 3.30 | | 3.19 | | 1.05 | 1.49 | | 3.02 |
| | mínimo | < 0.10 | $<\!0.10$ | < 0.10 | < 0.10 | 1.02 | < 0.10 | 0.04 | 2.23 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 0.88 | 4.39 | < 0.10 | 5.53 | < 0.10 | 1.24 | 1.23 | < 0.10 | 1.35 |
| | máximo | < 0.10 | 1.21 | 9.39 | < 0.10 | 12.57 | < 0.10 | 6.75 | 6.85 | < 0.10 | 2.79 | < 0.10 | 5.43 | 14.71 | < 0.10 | 15.51 | < 0.10 | 4.31 | 5.15 | < 0.10 | 10.61 |
| | média | 4.00 | 3.02 | 2.07 | 1.68 | 0.58 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.09 | | 4.03 | 2.60 | 0.85 | 1.29 | 0.15 | 0.21 | 0.09 | 0.06 | 0.09 | |
| | mediana | 4.04 | 3.01 | 1.07 | 1.09 | 0.73 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | | 3.87 | 2.10 | 1.01 | 1.14 | 0.00 | 0.19 | 0.06 | 0.06 | 0.09 | |
| Cd | desvio padrão | 0.77 | 1.00 | 2.73 | 1.61 | 0.28 | 0.06 | 0.10 | 0.05 | 0.01 | | 2.01 | 1.27 | 0.39 | 0.61 | 0.27 | 0.07 | 0.10 | 0.04 | 0.02 | |
| | mínimo | 3.01 | 2.02 | < 0.03 | 0.11 | 0.12 | < 0.03 | < 0.03 | < 0.03 | 0.08 | < 0.03 | 1.40 | 1.11 | 0.16 | 0.39 | < 0.03 | 0.14 | < 0.03 | < 0.03 | 0.08 | < 0.03 |
| | máximo | 5.04 | 5.01 | 8.10 | 5.08 | 0.83 | 0.15 | 0.27 | 0.12 | 0.11 | < 0.03 | 7.42 | 5.12 | 1.28 | 2.10 | 0.75 | 0.34 | 0.27 | 0.12 | 0.13 | < 0.03 |
| | média | 1.14 | 1.33 | 0.69 | 0.24 | 2.38 | 1.08 | 1.17 | 0.61 | 0.36 | 2.11 | 2.37 | 2.63 | 0.96 | 0.85 | 3.51 | 1.89 | 1.81 | 0.59 | 0.76 | 3.01 |
| | mediana | 1.07 | 1.20 | 0.60 | 0.26 | 2.16 | 1.02 | 1.16 | 0.53 | 0.30 | 2.07 | 2.36 | 2.66 | 0.80 | 0.78 | 3.44 | 1.80 | 1.76 | 0.55 | 0.81 | 3.30 |
| Co | desvio padrão | 0.33 | 0.59 | 0.29 | 0.08 | 0.83 | 0.41 | 0.40 | 0.26 | 0.20 | 0.91 | 0.52 | 1.17 | 0.36 | 0.18 | 0.55 | 0.36 | 0.65 | 0.25 | 0.19 | 1.28 |
| | mínimo | 0.71 | 0.67 | 0.35 | 0.14 | 1.53 | 0.66 | 0.66 | 0.37 | 0.18 | 0.84 | 1.70 | 1.15 | 0.71 | 0.67 | 2.73 | 1.44 | 0.80 | 0.26 | 0.37 | 0.41 |
| | máximo | 1.62 | 2.47 | 1.19 | 0.34 | 3.88 | 1.87 | 1.87 | 1.13 | 0.73 | 3.87 | 3.11 | 4.05 | 1.73 | 1.24 | 4.28 | 2.54 | 2.86 | 0.93 | 0.92 | 4.16 |
| | média | 32.39 | 37.49 | 17.97 | 11.04 | 23.69 | 6.35 | 3.80 | 8.35 | 3.28 | 7.09 | 56.87 | 37.16 | 82.46 | 14.20 | 28.00 | 13.78 | 18.63 | 14.73 | 5.40 | 9.27 |
| | mediana | 27.95 | 34.59 | 17.02 | 9.78 | 21.32 | 4.86 | 3.28 | 5.96 | 2.39 | 6.61 | 54.98 | 32.10 | 91.65 | 15.20 | 23.37 | 4.24 | 2.79 | 10.65 | 3.62 | 9.92 |
| Cu | desvio padrão | 12.31 | 15.39 | 3.90 | 4.53 | 5.49 | 4.08 | 1.78 | 4.05 | 1.66 | 3.70 | 28.20 | 20.48 | 28.43 | 3.61 | 20.71 | 22.01 | 36.01 | 9.89 | 4.40 | 3.60 |
| | mínimo | 19.50 | 19.74 | 14.52 | 6.92 | 18.08 | 3.19 | 2.40 | 4.81 | 2.14 | 1.00 | 20.57 | 14.16 | 40.76 | 6.97 | 7.99 | 2.53 | 1.85 | 6.98 | 1.68 | 1.76 |
| | máximo | 55.92 | 67.54 | 25.75 | 20.34 | 32.90 | 15.29 | 7.68 | 14.13 | 6.82 | 11.93 | 106.49 | 65.75 | 122.73 | 17.58 | 68.69 | 62.92 | 99.16 | 35.95 | 14.81 | 12.62 |
| | média | 0.61 | 0.16 | 1.11 | 4.57 | 14.23 | 0.50 | 0.24 | 1.45 | 4.16 | 13.33 | 0.61 | 0.28 | 2.01 | 6.24 | 23.12 | 0.59 | 0.71 | 2.16 | 8.48 | 21.34 |
| | mediana | 0.61 | 0.16 | 1.13 | 4.07 | 14.10 | 0.48 | 0.28 | 1.53 | 4.07 | 14.06 | 0.51 | 0.22 | 1.85 | 6.47 | 22.60 | 0.32 | 0.61 | 2.37 | 8.37 | 21.24 |
| Cr | desvio padrão | 0.16 | 0.10 | 0.74 | 1.43 | 2.68 | 0.32 | 0.18 | 0.65 | 0.59 | 2.93 | 0.59 | 0.23 | 0.70 | 0.93 | 3.41 | 0.68 | 0.66 | 1.86 | 2.83 | 3.01 |
| | mínimo | 0.42 | 0.00 | 0.32 | 3.11 | 10.03 | 0.13 | 0.00 | 0.42 | 3.29 | 7.42 | 0.00 | 0.10 | 1.21 | 4.57 | 19.81 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 5.06 | 17.08 |
| | máximo | 0.88 | 0.34 | 1.88 | 7.40 | 18.18 | 1.08 | 0.45 | 2.51 | 5.02 | 16.98 | 1.89 | 1.68 | 4.06 | 12.68 | 25.50 | 1.89 | 1.68 | 4.06 | 12.68 | 25.50 |

Tabela 27. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de sedimentos (< 2 mm e < 63 µm, ES e EH) da bacia hidrográfica de Vilariça. Continua.

Tabela 27. (Continuação).

| _ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|--------|-------|-------|-------|------|-------|
| | média | 0.76 | 3.43 | 1.65 | 1.28 | 8.82 | 0.60 | 1.89 | 3.06 | 1.72 | 7.63 | 2.52 | 2.10 | 1.60 | 2.57 | 15.58 | 1.65 | 1.94 | 1.68 | 3.04 | 13.18 |
| | mediana | 0.78 | 2.78 | 1.46 | 1.33 | 7.31 | 0.54 | 1.84 | 2.57 | 1.59 | 8.38 | 2.98 | 2.16 | 1.64 | 2.60 | 15.28 | 1.51 | 1.48 | 0.95 | 2.85 | 13.68 |
| Ni | desvio padrão | 0.25 | 1.87 | 0.60 | 0.35 | 2.98 | 0.31 | 0.65 | 1.80 | 0.49 | 2.29 | 0.85 | 0.65 | 0.27 | 0.43 | 1.60 | 0.41 | 1.00 | 1.56 | 0.74 | 3.99 |
| | mínimo | 0.33 | 1.37 | 1.02 | 0.80 | 6.14 | 0.24 | 1.19 | 1.26 | 1.10 | 3.75 | 0.94 | 1.26 | 1.09 | 1.90 | 13.36 | 1.22 | 1.18 | 0.39 | 2.23 | 5.17 |
| | máximo | 1.10 | 5.97 | 2.65 | 1.81 | 14.44 | 1.14 | 3.17 | 6.59 | 2.68 | 10.08 | 3.32 | 3.07 | 1.92 | 3.24 | 18.62 | 2.49 | 4.07 | 4.69 | 4.09 | 18.53 |
| | média | 6.76 | 5.46 | 1.52 | 0.57 | 4.22 | 4.37 | 3.27 | 0.99 | 0.40 | 1.32 | 9.89 | 8.99 | 5.79 | 1.84 | 12.59 | 9.46 | 8.11 | 3.15 | 1.27 | 7.74 |
| | mediana | 6.45 | 4.50 | 1.64 | 0.53 | 3.78 | 4.71 | 3.10 | 0.85 | 0.37 | 1.19 | 8.59 | 8.31 | 5.04 | 1.92 | 10.34 | 10.81 | 10.35 | 2.54 | 1.06 | 7.77 |
| Pb | desvio padrão | 1.47 | 2.34 | 1.00 | 0.20 | 1.16 | 1.74 | 1.76 | 1.02 | 0.14 | 0.59 | 3.73 | 4.23 | 3.48 | 0.66 | 4.65 | 5.86 | 4.39 | 2.65 | 0.72 | 3.42 |
| | mínimo | 4.83 | 4.03 | 0.08 | 0.34 | 2.84 | 1.81 | 1.11 | 0.00 | 0.17 | 0.68 | 6.06 | 3.74 | 1.49 | 0.54 | 8.70 | 1.58 | 1.79 | 0.25 | 0.66 | 2.74 |
| | máximo | 9.11 | 10.62 | 2.89 | 0.92 | 6.47 | 6.23 | 5.88 | 2.46 | 0.57 | 2.15 | 15.64 | 14.37 | 11.09 | 2.53 | 21.13 | 18.49 | 12.83 | 7.70 | 2.74 | 13.71 |
| | média | 12.77 | 10.00 | 8.49 | 5.68 | 64.55 | 7.75 | 7.39 | 6.08 | 4.14 | 34.13 | 32.59 | 20.97 | 11.89 | 6.70 | 75.45 | 15.30 | 12.05 | 5.76 | 4.29 | 35.56 |
| | mediana | 11.43 | 9.79 | 8.56 | 5.13 | 65.07 | 7.65 | 7.42 | 5.92 | 4.48 | 34.97 | 31.92 | 19.59 | 11.35 | 6.45 | 64.98 | 12.02 | 8.12 | 4.84 | 4.18 | 34.62 |
| Zn | desvio padrão | 4.53 | 1.79 | 1.73 | 1.66 | 10.21 | 2.01 | 0.96 | 1.24 | 0.70 | 7.76 | 9.47 | 5.97 | 2.40 | 1.55 | 24.14 | 11.93 | 7.24 | 3.96 | 1.09 | 10.71 |
| | mínimo | 7.79 | 7.26 | 5.79 | 3.58 | 49.48 | 4.52 | 6.18 | 4.77 | 2.93 | 19.78 | 16.26 | 14.21 | 8.73 | 4.80 | 60.59 | 4.58 | 5.81 | 1.95 | 2.74 | 16.87 |
| | máximo | 21.96 | 12.73 | 11.20 | 8.03 | 82.76 | 10.43 | 8.92 | 7.60 | 4.76 | 45.84 | 48.74 | 30.48 | 16.38 | 9.73 | 129.02 | 40.74 | 23.23 | 14.09 | 6.38 | 52.91 |

#1 formas mais lábeis; #2 formas ligadas a óxidos de manganês; #3 formas ligadas a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos; #4 formas ligadas a matéria orgânica e parcialmente a sulfuretos; #5 formas ligadas a óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos.

| | | | < 2 m | nm, ES (| (n=6) | | | $< 2 {\rm m}$ | m, EH (| (n = 6) | | | < 63 µ | ım, ES (<i>1</i> | <i>i</i> = 6) | | | < 63 | um, EH (| n = 6) | |
|----|---------------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|----------------|---------------------|---------|--------|--------|--------|---------------------|---------------|--------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 |
| | | | 1 | mg kg ⁻ | 1 | | | 1 | mg kg ⁻¹ | l | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | mg kg ⁻¹ | | |
| | média | | 0.14 | 0.25 | | | | 0.57 | 0.41 | | | | 0.38 | 9.69 | | 6.78 | | 0.56 | 4.76 | | 0.69 |
| | mediana | | 0.07 | 0.15 | | | | 0.43 | 0.20 | | | | 0.05 | 2.42 | | 3.16 | | 0.44 | 5.04 | | 0.00 |
| As | desvio padrão | | 0.19 | 0.27 | | | | 0.48 | 0.45 | | | | 0.70 | 11.45 | | 9.51 | | 0.60 | 3.57 | | 1.54 |
| | mínimo | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 0.67 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 |
| | máximo | < 0.10 | 0.54 | 0.64 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 1.53 | 1.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 1.94 | 29.78 | < 0.10 | 26.87 | < 0.10 | 1.55 | 10.87 | < 0.10 | 4.14 |
| | média | 3.01 | 2.17 | 0.07 | 1.52 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 8.42 | 5.53 | 2.50 | 3.26 | 1.60 | 2.67 | 2.34 | 0.92 | 0.92 | 0.43 |
| | mediana | 3.38 | 2.27 | 0.00 | 1.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 9.66 | 4.87 | 2.51 | 3.56 | 1.33 | 1.75 | 1.10 | 0.61 | 0.54 | 0.00 |
| Cd | desvio padrão | 0.89 | 0.70 | 0.16 | 0.80 | 0.15 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 2.60 | 2.37 | 1.00 | 1.34 | 1.08 | 2.90 | 2.67 | 1.00 | 1.06 | 0.66 |
| | mínimo | 1.71 | 0.92 | 0.00 | 0.86 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 4.39 | 3.06 | 1.02 | 1.13 | 0.50 | 0.03 | 0.00 | 0.05 | 0.09 | 0.00 |
| | máximo | 4.01 | 2.88 | 0.43 | 3.07 | 0.41 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 11.37 | 9.10 | 4.25 | 5.11 | 3.78 | 8.05 | 6.75 | 2.90 | 3.09 | 1.75 |
| | média | 0.35 | 0.35 | 0.31 | 0.14 | 0.77 | 0.33 | 0.42 | 0.24 | 0.14 | 0.52 | 2.76 | 1.88 | 0.91 | 0.71 | 2.84 | 1.07 | 1.19 | 0.78 | 0.48 | 1.89 |
| | mediana | 0.39 | 0.35 | 0.33 | 0.16 | 0.80 | 0.34 | 0.39 | 0.23 | 0.12 | 0.51 | 1.73 | 1.38 | 0.71 | 0.47 | 2.36 | 0.86 | 1.14 | 0.75 | 0.49 | 1.86 |
| Co | desvio padrão | 0.11 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.15 | 0.21 | 0.17 | 0.06 | 0.07 | 0.11 | 2.53 | 1.04 | 0.62 | 0.60 | 1.36 | 0.51 | 0.24 | 0.30 | 0.10 | 0.21 |
| | mínimo | 0.19 | 0.26 | 0.24 | 0.07 | 0.48 | 0.07 | 0.23 | 0.17 | 0.08 | 0.41 | 0.82 | 0.98 | 0.26 | 0.24 | 1.48 | 0.65 | 0.89 | 0.37 | 0.29 | 1.63 |
| | máximo | 0.51 | 0.42 | 0.34 | 0.23 | 0.98 | 0.68 | 0.75 | 0.35 | 0.29 | 0.71 | 8.26 | 4.00 | 2.15 | 2.05 | 5.70 | 2.10 | 1.58 | 1.34 | 0.60 | 2.17 |
| | média | 26.76 | 37.55 | 17.34 | 9.23 | 0.47 | 4.31 | 3.23 | 3.50 | 1.25 | 0.08 | 60.46 | 35.32 | 187.11 | 25.60 | 29.03 | 8.42 | 3.88 | 76.43 | 10.89 | 17.74 |
| | mediana | 25.13 | 37.60 | 17.26 | 9.08 | 0.25 | 3.37 | 2.78 | 3.60 | 0.95 | 0.05 | 45.89 | 23.25 | 180.00 | 26.87 | 28.44 | 9.13 | 4.21 | 96.74 | 12.97 | 15.85 |
| Cu | desvio padrão | 4.48 | 3.22 | 3.35 | 1.82 | 0.51 | 1.83 | 1.22 | 0.66 | 0.52 | 0.07 | 33.18 | 25.43 | 34.84 | 6.57 | 10.40 | 4.24 | 1.80 | 40.06 | 5.08 | 9.91 |
| | mínimo | 23.34 | 33.03 | 12.23 | 6.16 | 0.11 | 2.47 | 1.78 | 2.60 | 0.80 | 0.02 | 27.63 | 11.01 | 143.46 | 14.51 | 15.00 | 1.00 | 0.86 | 11.16 | 1.45 | 4.48 |
| | máximo | 36.49 | 42.12 | 22.60 | 11.85 | 1.57 | 7.00 | 5.50 | 4.18 | 2.03 | 0.18 | 123.22 | 75.55 | 241.39 | 34.49 | 48.76 | 14.53 | 6.24 | 118.00 | 15.59 | 37.59 |
| | média | 0.53 | 0.04 | 0.43 | 1.96 | 5.73 | 0.31 | 0.34 | 0.57 | 2.37 | 5.45 | 2.06 | 1.08 | 8.23 | 13.78 | 23.20 | 0.55 | 0.19 | 4.12 | 6.07 | 11.16 |
| | mediana | 0.43 | 0.00 | 0.24 | 1.90 | 5.65 | 0.16 | 0.22 | 0.67 | 2.20 | 5.15 | 0.86 | 0.15 | 3.35 | 7.36 | 15.32 | 0.28 | 0.00 | 2.03 | 6.14 | 11.59 |
| Cr | desvio padrão | 0.25 | 0.08 | 0.36 | 0.22 | 1.38 | 0.34 | 0.31 | 0.27 | 0.56 | 1.49 | 3.12 | 1.95 | 12.11 | 15.57 | 17.50 | 0.78 | 0.40 | 4.92 | 1.48 | 1.80 |
| | mínimo | 0.35 | 0.00 | 0.10 | 1.73 | 3.61 | 0.03 | 0.09 | 0.17 | 1.88 | 4.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.63 | 12.22 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 4.14 | 8.20 |
| | máximo | 1.08 | 0.21 | 0.98 | 2.42 | 8.09 | 0.99 | 0.99 | 0.87 | 3.57 | 8.63 | 8.89 | 5.39 | 34.80 | 48.24 | 61.67 | 2.25 | 1.09 | 14.76 | 8.82 | 13.28 |

Tabela 28. Estatística descritiva relativa aos teores de metais(oide) para as amostras de sedimentos (< 2 mm e < 63 µm, ES e EH) da bacia hidrográfica de Vizela. Continua.

Tabela 28. (Continuação).

| | média | 0.04 | 0.65 | 0.83 | 0.39 | 1.58 | 0.01 | 0.13 | 0.36 | 0.60 | 1.37 | 1.37 | 1.83 | 2.05 | 2.60 | 8.94 | 0.33 | 0.96 | 2.02 | 1.89 | 4.86 |
|----|---------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|-------|
| | mediana | 0.00 | 0.55 | 0.54 | 0.38 | 1.57 | 0.00 | 0.06 | 0.36 | 0.52 | 1.17 | 1.19 | 1.58 | 2.14 | 2.21 | 7.30 | 0.33 | 1.00 | 1.57 | 1.79 | 4.60 |
| Ni | desvio padrão | 0.08 | 0.41 | 0.58 | 0.12 | 0.34 | 0.02 | 0.16 | 0.17 | 0.24 | 0.75 | 1.17 | 0.82 | 0.94 | 1.54 | 2.86 | 0.22 | 0.49 | 1.10 | 0.35 | 0.91 |
| | mínimo | 0.00 | 0.21 | 0.39 | 0.22 | 1.18 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.30 | 0.59 | 0.00 | 0.85 | 0.54 | 0.95 | 6.44 | 0.00 | 0.12 | 0.90 | 1.53 | 3.84 |
| | máximo | 0.21 | 1.28 | 2.04 | 0.60 | 2.11 | 0.05 | 0.44 | 0.69 | 1.05 | 2.94 | 3.48 | 3.12 | 3.11 | 5.87 | 13.11 | 0.70 | 1.65 | 3.89 | 2.46 | 6.12 |
| | média | 3.20 | 1.81 | 0.67 | 0.57 | 2.08 | 1.75 | 1.02 | 0.21 | 0.23 | 0.68 | 18.78 | 7.27 | 10.20 | 8.76 | 21.50 | 11.37 | 2.77 | 4.97 | 4.36 | 8.35 |
| | mediana | 3.28 | 1.79 | 0.54 | 0.55 | 1.95 | 1.22 | 0.97 | 0.18 | 0.23 | 0.56 | 17.85 | 7.48 | 12.74 | 3.76 | 15.09 | 11.11 | 2.95 | 4.44 | 4.39 | 10.25 |
| Pb | desvio padrão | 0.53 | 0.33 | 0.61 | 0.11 | 1.37 | 1.11 | 0.60 | 0.21 | 0.06 | 0.61 | 6.76 | 4.51 | 6.92 | 11.34 | 16.14 | 5.12 | 1.27 | 4.07 | 1.94 | 4.29 |
| | mínimo | 2.46 | 1.29 | 0.05 | 0.41 | 0.59 | 0.56 | 0.32 | 0.00 | 0.15 | 0.17 | 9.67 | 1.25 | 0.28 | 2.26 | 4.02 | 2.81 | 0.29 | 0.21 | 1.61 | 2.36 |
| | máximo | 3.84 | 2.27 | 1.61 | 0.77 | 4.09 | 3.62 | 2.10 | 0.45 | 0.30 | 1.96 | 29.50 | 13.38 | 17.25 | 33.96 | 43.57 | 19.37 | 4.45 | 11.49 | 6.53 | 13.71 |
| | média | 19.43 | 11.64 | 8.14 | 6.69 | 43.13 | 13.25 | 12.22 | 5.37 | 5.13 | 22.93 | 129.81 | 106.20 | 42.33 | 16.35 | 117.85 | 31.43 | 32.87 | 17.24 | 6.15 | 40.77 |
| | mediana | 18.16 | 11.31 | 8.38 | 6.49 | 41.20 | 10.76 | 10.07 | 5.50 | 5.28 | 22.85 | 127.32 | 85.45 | 34.26 | 15.87 | 103.90 | 28.10 | 34.10 | 16.56 | 6.54 | 43.96 |
| Zn | desvio padrão | 4.93 | 2.00 | 0.92 | 1.08 | 5.19 | 7.13 | 6.39 | 1.05 | 1.13 | 4.67 | 77.79 | 71.39 | 26.27 | 6.97 | 48.92 | 20.98 | 16.10 | 7.84 | 2.17 | 10.49 |
| | mínimo | 13.66 | 9.09 | 6.19 | 5.48 | 36.71 | 5.85 | 5.46 | 3.89 | 3.38 | 16.83 | 16.06 | 24.02 | 14.33 | 5.49 | 70.71 | 2.92 | 4.51 | 4.63 | 2.20 | 19.20 |
| | máximo | 29.48 | 15.61 | 9.07 | 8.39 | 52.83 | 25.91 | 23.46 | 7.10 | 6.96 | 31.00 | 263.06 | 255.99 | 95.03 | 29.01 | 218.32 | 58.78 | 57.48 | 29.19 | 8.45 | 53.43 |

#1 formas mais lábeis; #2 formas ligadas a óxidos de manganês; #3 formas ligadas a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos; #4 formas ligadas a matéria orgânica e parcialmente a sulfuretos; #5 formas ligadas a óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos.

Arsénio

Solos

A distribuição de As nas frações geoquímicas, das amostras de solos da bacia de Vilariça, segue a ordem decrescente: #5 > #3 > #2 > #4, #1; nos solos provenientes de Vizela a ordem é: #3 > #5 > #2 > #4, #1 (Figura 18 A e B, Tabela 29). O facto de as frações dominantes serem a #5 e #3 (óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos e amorfos, respetivamente) sugere a contribuição predominante de fontes litológicas para os elevados teores de As (Larios, et al., 2012; Javed et al., 2013). As amostras de solos, de ambas as bacias, não apresentam As associado às frações #1 (fase solúvel) e #4 (As ligado a matéria orgânica e parcialmente a sulfuretos). Uma vez que a fração #1 é a fração mais lábil, pode considerar-se que as amostras de solos apresentam um baixo risco de perdas de As.

Sedimentos

As figuras 18 (C a F) ilustram a distribuição de As por fração geoquímica para as amostras de sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m, respetivamente) de Vilariça e Vizela, na ES e EH. Observa-se que, em Vilariça, a distribuição de teores pelas fases geoquímicas é semelhante à observada nos solos e nas duas frações granulométricas estudadas, com teores relativamente mais elevados na fração <63 μ m. Em Vizela, na fração <2 mm, o As apenas foi detetado em algumas amostras, em teores muito baixos. Na distribuição percentual, na fração <63 μ m, em Vilariça (Tabela 30) indica uma elevada percentagem de As associado às frações geoquímicas #3 (ES 31.4 - 36.5%; EH 15.8 - 51.4%) e #5 (EH 31.6 - 61.0%; ES 13.4 - 66.5%). Os teores mais elevados ocorrem nestas frações, nos pontos (vi), (iii), na ES, estando a diminuição dos teores totais também associada, principalmente, a estas frações. Na EH observa-se um aumento ligeiro da percentagem de As associado à fração #2 (ES 5.3 - 26.5%; EH 1.24 - 4.31%). As amostras de sedimentos de Vizela (Tabela 31) apresentam uma elevada percentagem de As associado à fração #3 (ES 30.2 - 100%; EH 55.2 - 100%). Na EH observa-se uma diminuição dos teores totais, com decréscimo concomitante na fração menos móvel (#5). Os teores mais elevados foram obtidos nos pontos (e) e (c), nas duas épocas.

Alguns dos teores de As mais elevados são superiores ao PEL (#3 - Vilariça, fração <2 mm, pontos (vi) e (iv) e fração <63 μ m, pontos (vi), (iv), (iii), (ii); Vizela, fração <63 μ m, pontos (c), (e) e (a) na EH), mas este elemento representa uma ameaça reduzida para o meio ambiente. Nos sedimentos,

o As está presente em formas mais estáveis, em associação com óxidos de Fe amorfos e cristalinos, e apenas será libertado para a coluna de água em condições de alteração das condições químicas, como uma diminuição de pH e um aumento nas condições de redução. As condições físicoquímicas registadas na água fluvial, aquando da recolha das amostras de sedimentos, favorecem a retenção de As nestas frações redutíveis, mantendo-as estáveis (Capítulo 4).



Figura 18. Distribuição dos teores de As (mg kg⁻¹) pelas várias frações geoquímicas, para as amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m) das bacias de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante.

| uso do | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
|----------|-------------|--------------|------------------------|-------------|--------------|-------|
| solo | | | mg As kg ⁻¹ | (%) | | |
| | | | Vilariça | | | |
| horta | 0.00 (0.0%) | 0.24 (1.9%) | 6.10 (46.8%) | 0.00 (0.0%) | 6.70 (51.4%) | 13.04 |
| vinha | 0.00 (0.0%) | 1.13 (12.2%) | 2.86 (31.0%) | 0.00 (0.0%) | 5.23 (56.8%) | 9.22 |
| fruteira | 0.00 (0.0%) | 0.32 (2.4%) | 5.78 (44.3%) | 0.00 (0.0%) | 6.94 (53.2%) | 13.04 |
| mato | 0.00 (0.0%) | 0.38 (3.9%) | 4.23 (43.4%) | 0.00 (0.0%) | 5.15 (52.8%) | 9.77 |
| olival | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 2.39 (94.1%) | 0.00 (0.0%) | 0.15 (5.9%) | 2.54 |
| | | | Vizela | | | |
| horta | 0.00 (0.0%) | 0.83 (17.5%) | 2.72 (56.9%) | 0.00 (0.0%) | 1.22 (25.6%) | 4.78 |
| vinha | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.35 (42.9%) | 0.00 (0.0%) | 1.79 (57.1%) | 3.14 |
| fruteira | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.95 (100%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.95 |
| mato | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.28 (100%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.28 |
| forragem | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.89 (72.9%) | 0.00 (0.0%) | 0.70 (27.1%) | 2.60 |

Tabela 29. Teores de As (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela.

Tabela 30. Teores de As (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua.

| ónoca | nonto | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
|-------|-------|-------------|--------------|---------------------------|-------------|---------------|-------|
| epoca | ponto | | | mg As kg ⁻¹ (% | 6) | | |
| | | | : | Sedimentos < 2 mm | | | |
| ES | (vi) | 0.00 (0.0%) | 0.82 (5.3%) | 9.39 (60.5%) | 0.00 (0.0%) | 5.32 (34.3%) | 15.53 |
| | (v) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 12.57 (100%) | 12.57 |
| | (iv) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 8.75 (56.0%) | 0.00 (0.0%) | 6.87 (44.0%) | 15.62 |
| | (iii) | 0.00 (0.0%) | 1.21 (12.6%) | 5.15 (53.5%) | 0.00 (0.0%) | 3.26 (33.9%) | 9.62 |
| | (ii) | 0.00 (0.0%) | 1.00 (7.2%) | 4.87 (35.1%) | 0.00 (0.0%) | 8.01 (57.7%) | 13.88 |
| | (i) | 0.00 (0.0%) | 0.49 (10.7%) | 3.07 (67.0%) | 0.00 (0.0%) | 1.02 (22.3%) | 4.58 |
| EH | (vi) | 0.00 (0.0%) | 6.75 (62.2%) | 2.23 (20.5%) | 0.00 (0.0%) | 1.88 (17.3%) | 10.86 |
| | (v) | 0.00 (0.0%) | 0.04 (0.6%) | 5.67 (76.4%) | 0.00 (0.0%) | 1.71 (23.1%) | 7.42 |
| | (iv) | 0.00 (0.0%) | 0.10 (1.1%) | 6.85 (70.3%) | 0.00 (0.0%) | 2.79 (28.6%) | 9.74 |
| | (iii) | 0.00 (0.0%) | 1.53 (31.3%) | 3.10 (63.2%) | 0.00 (0.0%) | 0.27 (5.5%) | 4.90 |
| | (ii) | 0.00 (0.0%) | 3.32 (41.8%) | 4.63 (58.2%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 7.94 |
| | (i) | 0.00 (0.0%) | 0.36 (8.6%) | 2.79 (65.9%) | 0.00 (0.0%) | 1.08 (25.5%) | 4.23 |
| | | | S | Sedimentos < 63 µm | l | | |
| ES | (vi) | 0.00 (0.0%) | 1.94 (7.6%) | 7.98 (31.4%) | 0.00 (0.0%) | 15.51 (61.0%) | 25.43 |
| | (v) | 0.00 (0.0%) | 0.88 (5.3%) | 5.65 (34.5%) | 0.00 (0.0%) | 9.86 (60.2%) | 16.38 |
| | (iv) | 0.00 (0.0%) | 3.29 (13.9%) | 8.30 (35.0%) | 0.00 (0.0%) | 12.12 (51.1%) | 23.70 |
| | (iii) | 0.00 (0.0%) | 2.99 (11.5%) | 14.71 (56.8%) | 0.00 (0.0%) | 8.19 (31.6%) | 25.90 |
| | (ii) | 0.00 (0.0%) | 5.43 (26.5%) | 6.78 (33.0%) | 0.00 (0.0%) | 8.31 (40.5%) | 20.52 |
| | (i) | 0.00 (0.0%) | 2.11 (17.5%) | 4.39 (36.5%) | 0.00 (0.0%) | 5.53 (46.0%) | 12.03 |

| EH | (vi) | 0.00 | (0.0%) | 3.52 | (35.2%) | 5.15 | (51.4%) | 0.00 | (0.0%) | 1.35 | (13.4%) | 10.02 |
|----|-------|------|--------|------|---------|------|---------|------|--------|-------|---------|-------|
| | (v) | 0.00 | (0.0%) | 1.24 | (9.4%) | 5.13 | (38.8%) | 0.00 | (0.0%) | 6.83 | (51.8%) | 13.20 |
| | (iv) | 0.00 | (0.0%) | 1.78 | (14.5%) | 4.04 | (32.9%) | 0.00 | (0.0%) | 6.47 | (52.6%) | 12.30 |
| | (iii) | 0.00 | (0.0%) | 2.27 | (29.3%) | 1.23 | (15.8%) | 0.00 | (0.0%) | 4.26 | (54.9%) | 7.77 |
| | (ii) | 0.00 | (0.0%) | 4.31 | (47.5%) | 1.93 | (21.3%) | 0.00 | (0.0%) | 2.83 | (31.2%) | 9.08 |
| | (i) | 0.00 | (0.0%) | 2.06 | (12.9%) | 3.28 | (20.6%) | 0.00 | (0.0%) | 10.61 | (66.5%) | 15.95 |

Tabela 30. (Continuação).

Tabela 31. Teores de As (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela.

| ánoaa | nonto | #1 | | #2 | | #3 | Ŧ | #4 | | #5 | total |
|-------|-------|----------|-----------|---------|----------|--------------------------|------|--------|-------|---------|-------|
| epoca | ponto | | | | m | g As kg ⁻¹ (% | 6) | | | | |
| | | | | | Sedimen | tos < 2 mm | | | | | |
| ES | (b) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 |
| | (d) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 |
| | (c) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 0.64 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.64 |
| | (f) | 0.00 (0 | .0%) 0.17 | (35.2%) | 0.31 | (64.8%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.47 |
| | (a) | 0.00 (0 | .0%) 0.15 | (20.6%) | 0.56 | (79.4%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.71 |
| | (e) | 0.00 (0 | .0%) 0.54 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.54 |
| EH | (b) | 0.00 (0 | .0%) 0.69 | (90.7%) | 0.07 | (9.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.76 |
| | (d) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 |
| | (c) | 0.00 (0. | .0%) 0.48 | (30.5%) | 1.10 | (69.5%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 1.58 |
| | (f) | 0.00 (0. | .0%) 0.37 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.37 |
| | (a) | 0.00 (0. | .0%) 0.37 | (53.2%) | 0.33 | (46.8%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.70 |
| | (e) | 0.00 (0. | .0%) 1.53 | (61.3%) | 0.97 | (38.7%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 2.50 |
| | | | | | Sediment | tos < 63 μm | l | | | | |
| ES | (b) | 0.00 (0. | .0%) 0.00 | (0.0%) | 1.69 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 1.69 |
| | (d) | 0.00 (0. | .0%) 0.26 | (27.9%) | 0.67 | (72.1%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.93 |
| | (c) | 0.00 (0 | .0%) 1.94 | (6.3%) | 21.18 | (69.2%) | 0.00 | (0.0%) | 7.48 | (24.5%) | 30.60 |
| | (f) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 2.11 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 2.11 |
| | (a) | 0.00 (0. | .0%) 0.00 | (0.0%) | 2.73 | (30.2%) | 0.00 | (0.0%) | 6.32 | (69.8%) | 9.05 |
| | (e) | 0.00 (0. | .0%) 0.10 | (0.2%) | 29.78 | (52.5%) | 0.00 | (0.0%) | 26.87 | (47.3%) | 56.74 |
| EH | (b) | 0.00 (0 | .0%) 0.00 | (0.0%) | 1.38 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 1.38 |
| | (d) | 0.00 (0. | .0%) 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 |
| | (c) | 0.00 (0. | .0%) 0.88 | (7.9%) | 6.20 | (55.2%) | 0.00 | (0.0%) | 4.14 | (36.9%) | 11.23 |
| | (f) | 0.00 (0. | .0%) 0.00 | (0.0%) | 3.88 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 3.88 |
| | (a) | 0.00 (0. | .0%) 0.90 | (12.6%) | 6.25 | (87.4%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 7.15 |
| | (e) | 0.00 (0 | .0%) 1.55 | (12.5%) | 10.87 | (87.5%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 12.42 |

Cádmio

Solos

Nas amostras de solos, o Cd apresenta a seguinte distribuição pelas frações geoquímicas: Vilariça -#3 > #2 > #5 > #4 > #1; Vizela -#3 > #4 > #2 > #1 (Figuras 19 A e B, Tabela 31). Nestas frações, o Cd distribui-se de forma irregular, observando-se proporções relativamente mais elevadas na fração #3, em particular, em Vizela (32.3 – 66.7%), onde não se registou Cd associado a óxidos de Fe cristalinos (#5). As proporções associadas à fração orgânica correspondem a teores muito baixos.

Nas tipologias de uso do solo em que foram registados teores de Cd mais elevados, verifica-se que, em Vilariça, nos solos de olival uma proporção significativa ocorre na fração de troca (3.5 mg Cd kg⁻¹: #1 22.5%), havendo maior disponibilidade potencial. Nos solos de mato, o Cd ocorre associado preferencialmente a óxidos amorfos de Fe (1.7 mg Cd kg⁻¹: #3 43.3%), havendo menor disponibilidade potencial. Em Vizela, os solos hortícolas apresentam um maior risco, uma vez que o Cd ocorre em formas mais lábeis (0.5 mg Cd kg⁻¹: #1 18.3%), bem como os solos de fruteiras (0.4 mg Cd kg⁻¹: #1 10.4%).

De um modo geral, o Cd associa-se preferencialmente às três primeiras frações, sugerindo que há suscetibilidade a perdas de Cd, em particular em Vizela, com teores baixos e inferiores ao valor médio de Cd a nível Mundial para solos (Capítulo 2; Tabela.1), não constituindo um risco efetivo.

Sedimentos

Nas frações sedimentares estudadas, o Cd ocorre fundamentalmente na amostragem de ES. Em Vizela, na fração < 2mm, o Cd não foi detetado ou foi detetado em teores muito baixos (Figuras 19 C a F). As amostras de sedimentos apresentam uma percentagem elevada de Cd associado às frações geoquímicas #1 e #2, na ES (Tabelas 33 e 34). Nas amostras com teores mais elevados, em Vilariça, na fração <2 mm, ocorrem proporções também elevadas na fração orgânica [(iii) 17,3%; (ii) 36,5%] e, na amostra (i), na fração de óxidos amorfos de Fe (46.2%). Na fração <63 μ m, na amostra (iv) o teor de Cd excede o valor de TEL na fração lábil, ocorrendo em grande proporção na forma solúvel, como catião de troca e ligado a carbonatos.

Em Vizela, na fração <63 μ m, ES, as amostras (b), (d) e (c) apresentam valores de Cd superiores a TEL, nas frações #1 e #2. Na EH, este elemento ocorre, essencialmente, em 3 amostras, estando associado às frações #1 (35.7-39.3%), #2 (26.2-43.4%) e, em menor proporção, às frações #3 (10.4-12.9%) e #4 (9.7-13.7%). No ponto (d), os teores mantêm-se superiores a TEL.

Nas amostras de sedimentos observa-se, em geral e relativamente às amostras de solos, um enriquecimento em Cd na fração sedimentar <2 mm, bem como uma maior percentagem associada a F#1, que se acentua na fração mais fina, sugerindo que a entrada de Cd no sistema fluvial, terá um contributo de fontes de contaminação pontual. Em sistemas aquáticos poluídos, os metais associam-se às fases mais reativas dos sedimentos fluviais (Förstner, 2004). O enriquecimento em Cd, em alguns pontos de amostragem em Vizela, na EH (quando há um menor conteúdo de material fino, devido a um maior hidrodinamismo), corroboram esta interpretação dos resultados, bem como a distribuição de teores pelas fases geoquímicas, com retenção preferencial nas frações mais lábeis.

A ocorrência de percentagens elevadas associadas à fração de troca, indicam que o Cd apresenta um potencial de mobilização elevado e consequente risco ambiental. No entanto, as águas fluviais dos sistemas estudados são caracterizadas por um pH 7–8 e condições ligeiramente redutoras, com Eh (-81.10 a -2.20 mV) (Secção 4.2.2), o que favorece a adsorção de Cd nos sedimentos. Contudo, a retenção de sedimentos nos açudes localizados ao longo dos cursos de água, principalmente em Vizela, pode conduzir à deposição de sedimentos em condições anóxicas, o que poderá levar à libertação de parte do Cd adsorvido para a coluna de água. Este processo de mobilização para a fase aquosa pode ser favorecido pela resuspensão de partículas durante episódios de cheias.

Os resultados obtidos estão de acordo com vários estudos desenvolvidos em sedimentos fluviais, nos quais foi registada a ocorrência de Cd, em geral, nas frações mais lábeis (Salomons & Forstner, 1984; Pickering, 1986; Audry et al., 2006; Palma, 2015).



Figura 19. Distribuição dos teores de Cd (mg kg⁻¹) pelas várias frações geoquímicas, para as amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m) das bacias de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante.

Tabela 32. Teores de Cd (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela. Continua.

| uso do | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
|----------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------|-------|
| solo | | | mg Cd kg ⁻¹ (| %) | | |
| | | | Vilariça | | | |
| horta | 0.14 (10.4%) | 0.46 (33.7%) | 0.29 (21.2%) | 0.30 (22.0%) | 0.17 (12.7%) | 1.36 |
| vinha | 0.08 (6.4%) | 0.38 (30.9%) | 0.32 (26.4%) | 0.14 (11.7%) | 0.30 (24.6%) | 1.23 |
| fruteira | 0.16 (16.5%) | 0.26 (27.1%) | 0.27 (27.5%) | 0.13 (13.2%) | 0.15 (15.7%) | 0.97 |
| mato | 0.08 (4.6%) | 0.33 (20.0%) | 0.71 (43.3%) | 0.13 (8.1%) | 0.39 (23.9%) | 1.65 |
| olival | 0.78 (22.5%) | 0.19 (5.6%) | 0.99 (28.7%) | 0.86 (24.8%) | 0.64 (18.5%) | 3.45 |

| Tabela 32. | (Continuação). |
|------------|----------------|
|------------|----------------|

| | | | Vizela | | | |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| horta | 0.10 (18.3%) | 0.16 (29.3%) | 0.19 (36.5%) | 0.08 (15.9%) | 0.00 (0.0%) | 0.53 |
| vinha | 0.03 (8.9%) | 0.02 (6.9%) | 0.22 (66.7%) | 0.06 (17.5%) | 0.00 (0.0%) | 0.33 |
| fruteira | 0.04 (10.4%) | 0.03 (8.5%) | 0.25 (64.6%) | 0.06 (16.4%) | 0.00 (0.0%) | 0.39 |
| mato | 0.03 (9.8%) | 0.07 (24.7%) | 0.10 (32.3%) | 0.06 (21.1%) | 0.04 (12.2%) | 0.30 |
| forragem | 0.06 (20.7%) | 0.04 (13.5%) | 0.14 (45.4%) | 0.06 (20.3%) | 0.00 (0.0%) | 0.31 |

Tabela 33. Teores de Cd (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça.

| 60000 | nonto | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
|-------|---------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|-------------|-------|
| epoca | ponto - | | | mg Cd kg ⁻¹ (| %) | | |
| | | | | Sedimentos < 2 mn | 1 | | |
| ES | (vi) | 3.07 (41.2%) | 2.02 (27.2%) | 1.13 (15.2%) | 1.10 (14.8%) | 0.12 (1.6%) | 7.44 |
| | (v) | 3.01 (34.0%) | 3.03 (34.2%) | 1.04 (11.7%) | 1.08 (12.2%) | 0.70 (7.9%) | 8.85 |
| | (iv) | 4.81 (50.8%) | 2.02 (21.4%) | 1.04 (11.0%) | 0.82 (8.7%) | 0.77 (8.1%) | 9.45 |
| | (iii) | 4.06 (37.2%) | 3.01 (27.7%) | 1.11 (10.2%) | 1.89 (17.3%) | 0.83 (7.6%) | 10.89 |
| | (ii) | 5.04 (36.2%) | 3.01 (21.6%) | 0.00 (0.0%) | 5.08 (36.5%) | 0.79 (5.6%) | 13.91 |
| | (i) | 4.02 (23.0%) | 5.01 (28.6%) | 8.10 (46.2%) | 0.11 (0.6%) | 0.28 (1.6%) | 17.51 |
| EH | (vi) | 0.03 (24.1%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.11 (75.9%) | 0.00 (0.0%) | 0.14 |
| | (v) | 0.01 (14.6%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.08 (85.4%) | 0.00 (0.0%) | 0.10 |
| | (iv) | 0.00 (0.0%) | 0.06 (19.9%) | 0.12 (44.1%) | 0.10 (36.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.28 |
| | (iii) | 0.10 (22.0%) | 0.27 (60.8%) | 0.00 (0.0%) | 0.08 (17.2%) | 0.00 (0.0%) | 0.44 |
| | (ii) | 0.15 (45.8%) | 0.00 (0.5%) | 0.07 (21.6%) | 0.10 (32.1%) | 0.00 (0.0%) | 0.33 |
| | (i) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.09 (100%) | 0.00 (0.0%) | 0.09 |
| | | | S | Sedimentos < 63 µr | n | | |
| ES | (vi) | 7.42 (45.0%) | 5.12 (31.0%) | 1.10 (6.7%) | 2.10 (12.8%) | 0.75 (4.5%) | 16.49 |
| | (v) | 3.25 (37.8%) | 2.02 (23.4%) | 1.11 (12.8%) | 2.07 (24.0%) | 0.17 (1.9%) | 8.62 |
| | (iv) | 4.49 (50.9%) | 2.13 (24.1%) | 1.28 (14.5%) | 0.92 (10.4%) | 0.00 (0.0%) | 8.82 |
| | (iii) | 5.37 (59.1%) | 2.06 (22.7%) | 0.51 (5.7%) | 1.14 (12.5%) | 0.00 (0.0%) | 9.09 |
| | (ii) | 1.40 (23.9%) | 3.15 (53.9%) | 0.16 (2.8%) | 1.14 (19.5%) | 0.00 (0.0%) | 5.85 |
| | (i) | 2.22 (48.0%) | 1.11 (23.9%) | 0.91 (19.7%) | 0.39 (8.4%) | 0.00 (0.0%) | 4.63 |
| EH | (vi) | 0.34 (50.5%) | 0.15 (22.5%) | 0.05 (7.9%) | 0.13 (19.1%) | 0.00 (0.0%) | 0.67 |
| | (v) | 0.15 (52.8%) | 0.00 (0.0%) | 0.06 (21.0%) | 0.08 (26.3%) | 0.00 (0.0%) | 0.29 |
| | (iv) | 0.14 (40.9%) | 0.00 (0.0%) | 0.12 (35.6%) | 0.08 (23.5%) | 0.00 (0.0%) | 0.35 |
| | (iii) | 0.18 (62.7%) | 0.02 (6.9%) | 0.00 (0.0%) | 0.09 (30.4%) | 0.00 (0.0%) | 0.28 |
| | (ii) | 0.22 (49.1%) | 0.10 (23.5%) | 0.03 (6.1%) | 0.09 (21.3%) | 0.00 (0.0%) | 0.44 |
| | (i) | 0.21 (32.9%) | 0.27 (41.5%) | 0.08 (12.2%) | 0.09 (13.4%) | 0.00 (0.0%) | 0.64 |

| ánosa | nonto | #1 | #2 | | #3 | | #4 | | #5 | total |
|-------|-------|---------------|--------------|---------|--------------------------|------|---------|------|---------|-------|
| epoca | ponto | | | m | g Cd kg ⁻¹ (9 | %) | | | | |
| | | | | Sedimen | tos < 2 mm | n | | | | |
| ES | (b) | 3.68 (49.5%) | 2.67 (36.0%) | 0.00 | (0.0%) | 1.07 | (14.5%) | 0.00 | (0.0%) | 7.42 |
| | (d) | 1.88 (32.2%) | 2.88 (49.4%) | 0.00 | (0.0%) | 1.07 | (18.3%) | 0.00 | (0.0%) | 5.83 |
| | (c) | 4.01 (58.5%) | 1.87 (27.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.98 | (14.3%) | 0.00 | (0.0%) | 6.86 |
| | (f) | 3.56 (66.6%) | 0.92 (17.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.86 | (16.1%) | 0.00 | (0.0%) | 5.35 |
| | (a) | 3.21 (39.5%) | 2.83 (34.9%) | 0.00 | (0.0%) | 2.08 | (25.6%) | 0.00 | (0.0%) | 8.12 |
| | (e) | 1.71 (22.9%) | 1.85 (24.7%) | 0.43 | (5.8%) | 3.07 | (41.2%) | 0.41 | (5.5%) | 7.47 |
| EH | (b) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 |
| | (d) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.06 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.06 |
| | (c) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.08 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.08 |
| | (f) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 |
| | (a) | 0.00 (0.0%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 | (100%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 |
| | (e) | 0.05 (43.7%) | 0.00 (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 | (56.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.12 |
| | | | | Sedimen | tos < 63 μn | n | | | | |
| ES | (b) | 10.04 (37.2%) | 9.10 (33.8%) | 2.90 | (10.7%) | 3.06 | (11.4%) | 1.87 | (6.9%) | 26.97 |
| | (d) | 10.06 (42.6%) | 5.67 (24.0%) | 2.80 | (11.9%) | 4.05 | (17.2%) | 1.02 | (4.3%) | 23.61 |
| | (c) | 11.37 (34.6%) | 8.14 (24.9%) | 4.25 | (13.0%) | 5.11 | (15.6%) | 3.78 | (11.6%) | 32.65 |
| | (f) | 5.35 (43.5%) | 3.06 (24.9%) | 1.02 | (8.3%) | 2.08 | (16.9%) | 0.78 | (6.4%) | 12.29 |
| | (a) | 4.39 (36.8%) | 4.07 (34.1%) | 1.82 | (15.3%) | 1.13 | (9.5%) | 0.50 | (4.2%) | 11.92 |
| | (e) | 9.29 (45.5%) | 3.13 (15.4%) | 2.23 | (10.9%) | 4.11 | (20.1%) | 1.64 | (8.1%) | 20.40 |
| EH | (b) | 0.03 (19.6%) | 0.00 (0.0%) | 0.05 | (27.5%) | 0.09 | (52.9%) | 0.00 | (0.0%) | 0.17 |
| | (d) | 8.05 (35.7%) | 6.75 (29.9%) | 2.90 | (12.9%) | 3.09 | (13.7%) | 1.75 | (7.7%) | 22.53 |
| | (c) | 0.20 (35.6%) | 0.05 (9.0%) | 0.19 | (32.8%) | 0.13 | (22.6%) | 0.00 | (0.0%) | 0.57 |
| | (f) | 3.21 (39.3%) | 2.14 (26.2%) | 1.03 | (12.7%) | 0.96 | (11.7%) | 0.83 | (10.1%) | 8.16 |
| | (a) | 0.30 (51.1%) | 0.06 (9.9%) | 0.12 | (19.7%) | 0.11 | (19.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.58 |
| | (e) | 4.24 (36.4%) | 5.05 (43.4%) | 1.21 | (10.4%) | 1.13 | (9.7%) | 0.00 | (0.0%) | 11.63 |

Tabela 34. Teores de Cd (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela.

Ferro e manganês

Solos

Em ambas as bacias hidrográficas, o Fe ocorre em todas as fases geoquímicas, embora se encontre na forma de óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos (Vilariça e Vizela: 67-78%) e óxidos de Fe amorfos (Vilariça: 12-22%; Vizela: 12-21%) (Figuras 20 e 21, Tabela 35). Na forma mais lábil, o Fe ocorre em quantidades baixas (Vilariça: 1.6-2.8%; Vizela: 2.1-5.1%). Palleiro et al., 2016 obtiveram resultados semelhantes na distribuição do Fe pelas várias frações geoquímicas. O somatório das três primeiras frações varia entre 15 a 25% em Vilariça e entre 18 a 27% em Vizela, enquanto que o somatório das frações #4 e #5 variam entre 79 a 85% em Vilariça e entre 74 a 82% em Vizela. Assim, uma vez que o Fe se encontra maioritariamente distribuido pelas frações menos móveis, o Fe apresenta um baixo risco.

O Mn encontra-se na fase trocável (Vilariça: 32-46%; Vizela: 20-41%) e associado a óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos (Vilariça: 20-34%; Vizela: 26-52%). A fração geoquímica de Mn ligado a M.O. e parcialmente a sulfuretos, é a fração que apresenta uma menor percentagem (Vilariça: 1.7 a 2.2%; Vizela:2.3 a 7.1%).

Sedimentos

Nos sedimentos, as associações destes metais às fases geoquímicas são semelhantes às registadas nos solos, apenas o Fe ocorre em maior percentagem associado a óxidos de manganês, em relação à fase trocável (Figura 20 e 21, Tabelas 36 e 37).

Na fração <2mm, o ferro ocorre maioritariamente na F#5 (Vilariça, ES: 67-74%, EH: 54-67%; Vizela, ES: 59-75% EH: 59-77%), #3, em Vilariça (ES: 6-16%; EH: 12-14%) e #4 em Vizela (ES: 6-12% EH: 8-15%). Ocorre também em maior proporção na fração #2 em Vizela (ES: 8-10% EH: 8-16%), ou seja, Fe associado a óxidos de Mn.

Na fração $<63\mu$ m, o Fe associa-se preferencialmente à fração #5 (Vilariça ES: 67-75% EH: 28-76%; Vizela ES: 67-77% EH: 60-78%), seguida, em Vilariça, da #3 na ES (9-15%) e da #2 na EH (9-31%); em Vizela, da fração #3 (ES: 8-16% EH: 6-24%). Assim, o Fe não se encontra prontamente disponível para trocas no ambiente, não apresentando risco.

Em relação ao Mn, nos sedimentos na fração <2mm, encontra-se maioritariamente associado em Vilariça à fração #1 (ES: 25-62% EH: 32-56%) e em Vizela na fração #5 (ES: 29-65% EH: 22-63%). No que diz respeito à fração <63 μ m, o Mn encontra-se preferencialmente associado à fração #1 em ambas as bacias hidrográficas (Vilariça ES: 49-65% EH: 40-65%; Vizela ES: 52-78% EH: 56-66%). Assim, constata-se que o Mn se encontra mais biodisponível para perdas comparativamente ao Fe, na fração <2mm (em Vilariça) e na fração <63 μ m, embora em ambas as bacias hidrográficas a fração <2mm (em Vilariça) e na fração <63 μ m, embora em ambas as bacias hidrográficas a fração #5 seja a segunda fração com uma maior percentagem de Mn.



Figura 20. Distribuição dos teores de ferro pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m, ES e EH) das bacias de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante.



Capítulo 5. Resultados e discussão

Figura 21. Distribuição dos teores de manganês pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A, B) e de sedimentos (C, D – fração <2mm; E, F – fração 63 μ m, ES e EH) das bacias de Vilariça e Vizela, no sentido montante para jusante.

| uso do | <i>#1 #2</i> | | | ŧ2 | # | 3 | #4 | 4 | #5 | total | | | |
|----------|--------------|--------|--------|--------|---------|---------------------|-------------------------|-------|----------|--------|----------|--|--|
| solo | | | | | | mg kg ⁻¹ | ng kg ⁻¹ (%) | | | | | | |
| | | | | | Vi | lariça | | | | | | | |
| | Ferro | | | | | | | | | | | | |
| horta | 581.27 | 2.83% | 295.88 | 1.44% | 3408.11 | 16.61% | 1225.06 | 5.97% | 15013.13 | 73.15% | 20523.46 | | |
| vinha | 252.77 | 1.56% | 203.90 | 1.26% | 3598.56 | 22.26% | 1228.27 | 7.60% | 10879.64 | 67.31% | 16163.15 | | |
| fruteira | 427.69 | 2.26% | 203.23 | 1.07% | 2922.72 | 15.44% | 969.78 | 5.12% | 14408.31 | 76.11% | 18931.73 | | |
| mato | 408.10 | 2.48% | 206.13 | 1.25% | 1900.72 | 11.56% | 1152.67 | 7.01% | 12770.23 | 77.69% | 16437.84 | | |
| olival | 492.84 | 2.23% | 170.91 | 0.77% | 3124.12 | 14.12% | 1024.46 | 4.63% | 17312.19 | 78.25% | 22124.52 | | |
| | Manga | ınês | | - | | | | | | | | | |
| horta | 106.97 | 46.43% | 51.16 | 22.21% | 16.43 | 7.13% | 4.72 | 2.05% | 51.09 | 22.18% | 230.38 | | |
| vinha | 32.23 | 34.91% | 15.39 | 16.67% | 11.39 | 12.34% | 1.63 | 1.76% | 31.69 | 34.32% | 92.34 | | |
| fruteira | 86.36 | 37.04% | 58.90 | 25.26% | 35.93 | 15.41% | 4.42 | 1.90% | 47.55 | 20.39% | 233.17 | | |
| mato | 73.72 | 41.15% | 44.80 | 25.01% | 12.98 | 7.24% | 3.97 | 2.21% | 43.70 | 24.39% | 179.16 | | |
| olival | 106.40 | 31.50% | 76.93 | 22.78% | 64.61 | 19.13% | 5.74 | 1.70% | 84.09 | 24.90% | 337.78 | | |
| | | | | | V | izela | | | | | | | |
| | Ferro | | | | | | | | | | | | |
| horta | 315.89 | 2.08% | 538.93 | 3.54% | 3177.57 | 20.89% | 712.40 | 4.68% | 10469.22 | 68.81% | 15214.01 | | |
| vinha | 409.47 | 3.39% | 322.18 | 2.67% | 1473.88 | 12.19% | 510.88 | 4.23% | 9371.18 | 77.53% | 12087.60 | | |
| fruteira | 978.25 | 4.98% | 497.29 | 2.53% | 2430.30 | 12.37% | 717.53 | 3.65% | 15024.41 | 76.47% | 19647.78 | | |
| mato | 912.12 | 5.13% | 737.38 | 4.15% | 3068.10 | 17.26% | 1139.82 | 6.41% | 11921.70 | 67.05% | 17779.10 | | |
| forragem | 950.57 | 5.01% | 338.90 | 1.79% | 3101.55 | 16.36% | 807.68 | 4.26% | 13759.44 | 72.58% | 18958.14 | | |
| | Manga | ınês | | | | | | | | | | | |
| horta | 68.29 | 40.52% | 31.74 | 18.84% | 19.71 | 11.69% | 4.93 | 2.93% | 43.86 | 26.02% | 168.53 | | |
| vinha | 61.35 | 37.93% | 37.43 | 23.14% | 11.20 | 6.92% | 3.69 | 2.28% | 48.09 | 29.73% | 161.75 | | |
| fruteira | 80.02 | 38.34% | 26.77 | 12.83% | 19.35 | 9.27% | 6.41 | 3.07% | 76.14 | 36.48% | 208.69 | | |
| mato | 24.47 | 19.78% | 15.34 | 12.40% | 10.73 | 8.68% | 8.75 | 7.07% | 64.41 | 52.07% | 123.69 | | |
| forragem | 70.77 | 37.60% | 24.06 | 12.79% | 16.34 | 8.68% | 5.84 | 3.10% | 71.19 | 37.83% | 188.21 | | |

Tabela 35. Teores de Fe e Mn (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela.

| | 1 | # | 1 | # | 2 | # | 3 | # | 4 | #' | 5 | total |
|-------|-------|---------|--------|---------|--------|---------|--|----------|--------|----------|--------|----------|
| época | ponto | | - | | _ | | | <u>"</u> | • | | , , | totui |
| | | | | | | Sedime | $\frac{110}{100} \times \frac{10}{2}$ ntos < 2 r | nm | | | | |
| | Ferro | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 1165.37 | 4.89% | 1408.41 | 5.91% | 3792.97 | 15.91% | 1627.17 | 6.83% | 15846.79 | 66.47% | 23840.71 |
| LO | (v) | 837.85 | 2.97% | 1351.89 | 4.80% | 2672.01 | 9.48% | 2326.96 | 8.25% | 21001.52 | 74.50% | 28190.22 |
| | (iv) | 986.54 | 4.22% | 1223.62 | 5.23% | 2472.96 | 10.57% | 2499.33 | 10.68% | 16216.54 | 69.30% | 23398.99 |
| | (iii) | 797.74 | 5.26% | 1146.19 | 7.55% | 951.72 | 6.27% | 1990.25 | 13.11% | 10292.32 | 67.81% | 15178.22 |
| | (ii) | 1221.27 | 7.10% | 1423.13 | 8.28% | 793.40 | 4.62% | 1036.67 | 6.03% | 12715.08 | 73.97% | 17189.54 |
| | (i) | 641.25 | 4.32% | 810.36 | 5.45% | 1393.46 | 9.38% | 1300.69 | 8.75% | 10714.42 | 72.10% | 14860.19 |
| EH | (vi) | 638.83 | 3.85% | 1427.95 | 8.61% | 1967.82 | 11.87% | 1507.42 | 9.09% | 11033.81 | 66.57% | 16575.83 |
| LII | (v) | 665.05 | 2.83% | 1884.25 | 8.01% | 3075.19 | 13.08% | 2296.69 | 9.77% | 15591.70 | 66.31% | 23512.88 |
| | (iv) | 550.83 | 2.79% | 1373.54 | 6.96% | 2663.26 | 13.50% | 1937.70 | 9.82% | 13202.73 | 66.92% | 19728.05 |
| | (iii) | 499.13 | 2.98% | 2050.26 | 12.23% | 2041.14 | 12.17% | 1212.71 | 7.23% | 10966.89 | 65.40% | 16770.13 |
| | (ii) | 523.17 | 2.82% | 2284.86 | 12.30% | 2239.83 | 12.06% | 1211.46 | 6.52% | 12314.21 | 66.30% | 18573.53 |
| | (i) | 1084.76 | 8.63% | 1577.73 | 12.55% | 1553.69 | 12.36% | 1607.57 | 12.78% | 6751.35 | 53.69% | 12575.10 |
| | | Mai | nganês | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 372.06 | 39.48% | 99.30 | 10.54% | 44.88 | 4.76% | 27.25 | 2.89% | 398.90 | 42.33% | 942.39 |
| | (v) | 190.88 | 40.67% | 129.80 | 27.65% | 29.93 | 6.38% | 6.05 | 1.29% | 112.72 | 24.01% | 469.39 |
| | (iv) | 202.68 | 40.79% | 70.55 | 14.20% | 34.36 | 6.92% | 11.28 | 2.27% | 178.05 | 35.83% | 496.92 |
| | (iii) | 265.40 | 62.35% | 57.62 | 13.54% | 12.77 | 3.00% | 12.32 | 2.89% | 77.57 | 18.22% | 425.67 |
| | (ii) | 203.52 | 48.58% | 45.40 | 10.84% | 10.65 | 2.54% | 9.85 | 2.35% | 149.50 | 35.69% | 418.92 |
| | (i) | 44.49 | 24.52% | 15.42 | 8.50% | 8.24 | 4.54% | 8.15 | 4.49% | 105.17 | 57.95% | 181.47 |
| EH | (vi) | 126.19 | 32.00% | 52.54 | 13.32% | 30.94 | 7.84% | 15.80 | 4.01% | 168.88 | 42.83% | 394.35 |
| | (v) | 161.69 | 45.24% | 60.60 | 16.96% | 29.83 | 8.35% | 8.72 | 2.44% | 96.56 | 27.02% | 357.40 |
| | (iv) | 107.05 | 34.42% | 34.63 | 11.14% | 21.97 | 7.06% | 10.71 | 3.44% | 136.66 | 43.94% | 311.02 |
| | (iii) | 183.71 | 55.69% | 29.57 | 8.96% | 11.44 | 3.47% | 12.86 | 3.90% | 92.30 | 27.98% | 329.87 |
| | (ii) | 92.16 | 39.42% | 19.45 | 8.32% | 9.32 | 3.99% | 14.57 | 6.23% | 98.32 | 42.05% | 233.82 |
| | (i) | 70.34 | 36.69% | 25.58 | 13.35% | 11.56 | 6.03% | 10.83 | 5.65% | 73.38 | 38.28% | 191.70 |
| | | | | | | Sedime | ntos < 63 | μm | | | | |
| | | Ferr | ro | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 354.01 | 1.11% | 2605.34 | 8.17% | 2977.74 | 9.33% | 2149.95 | 6.74% | 23816.39 | 74.65% | 31903.42 |
| | (v) | 219.87 | 0.69% | 3282.40 | 10.24% | 4539.57 | 14.16% | 2695.38 | 8.41% | 21318.03 | 66.50% | 32055.24 |
| | (iv) | 74.29 | 0.27% | 2649.34 | 9.79% | 3187.52 | 11.78% | 2096.46 | 7.75% | 19057.69 | 70.41% | 27065.29 |
| | (iii) | 349.42 | 1.24% | 1771.48 | 6.29% | 4220.43 | 14.99% | 2313.14 | 8.22% | 19501.24 | 69.26% | 28155.72 |
| | (ii) | 1257.66 | 4.79% | 2771.72 | 10.56% | 3200.72 | 12.20% | 1488.46 | 5.67% | 17519.01 | 66.77% | 26237.58 |
| | (i) | 284.30 | 1.08% | 2133.52 | 8.11% | 2347.68 | 8.93% | 1866.62 | 7.10% | 19664.90 | 74.78% | 26297.01 |
| EH | (vi) | 214.59 | 0.93% | 7077.38 | 30.78% | 6298.37 | 27.39% | 3060.92 | 13.31% | 6343.46 | 27.59% | 22994.72 |
| | (v) | 486.55 | 1.63% | 2788.00 | 9.32% | 3287.70 | 10.99% | 2322.79 | 7.76% | 21042.91 | 70.31% | 29927.95 |
| | (iv) | 583.34 | 2.22% | 2351.25 | 8.94% | 3020.62 | 11.48% | 2893.31 | 11.00% | 17457.61 | 66.36% | 26306.13 |
| | (iii) | 312.54 | 1.33% | 2292.83 | 9.79% | 1210.14 | 5.17% | 1963.68 | 8.38% | 17642.01 | 75.32% | 23421.20 |
| | (ii) | 244.54 | 1.30% | 2171.38 | 11.58% | 992.18 | 5.29% | 1159.36 | 6.18% | 14177.52 | 75.63% | 18744.98 |
| | (i) | 345.25 | 1.38% | 2703.08 | 10.78% | 1348.58 | 5.38% | 1855.12 | 7.40% | 18824.38 | 75.07% | 25076.40 |

| Tabela 36. Teores de Fe e Mn (mg kg ⁻¹ , %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 µm) p | para |
|---|------|
| as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua. | |

| | | Mar | nganês | | | | | | | | | |
|----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| ES | (vi) | 352.19 | 55.85% | 85.83 | 13.61% | 22.63 | 3.59% | 15.61 | 2.48% | 154.30 | 24.47% | 630.57 |
| | (v) | 782.13 | 49.13% | 460.09 | 28.90% | 134.12 | 8.43% | 37.51 | 2.36% | 178.01 | 11.18% | 1591.87 |
| | (iv) | 619.42 | 53.15% | 304.69 | 26.14% | 52.70 | 4.52% | 24.49 | 2.10% | 164.18 | 14.09% | 1165.49 |
| | (iii) | 693.58 | 61.56% | 168.55 | 14.96% | 78.81 | 6.99% | 26.60 | 2.36% | 159.15 | 14.13% | 1126.69 |
| | (ii) | 371.59 | 64.79% | 74.55 | 13.00% | 18.54 | 3.23% | 9.57 | 1.67% | 99.24 | 17.30% | 573.49 |
| | (i) | 173.44 | 53.92% | 27.44 | 8.53% | 7.88 | 2.45% | 9.35 | 2.91% | 103.57 | 32.20% | 321.69 |
| EH | (vi) | 227.16 | 64.52% | 70.38 | 19.99% | 23.08 | 6.56% | 8.42 | 2.39% | 23.05 | 6.55% | 352.09 |
| | (v) | 456.06 | 65.21% | 9.01 | 1.29% | 36.65 | 5.24% | 23.61 | 3.38% | 174.00 | 24.88% | 699.33 |
| | (iv) | 228.79 | 59.19% | 38.85 | 10.05% | 12.67 | 3.28% | 13.82 | 3.57% | 92.43 | 23.91% | 386.55 |
| | (iii) | 199.66 | 59.76% | 34.01 | 10.18% | 4.81 | 1.44% | 10.04 | 3.01% | 85.58 | 25.61% | 334.10 |
| | (ii) | 84.19 | 39.66% | 17.06 | 8.04% | 3.90 | 1.84% | 7.92 | 3.73% | 99.17 | 46.72% | 212.24 |
| | (i) | 180.17 | 55.69% | 35.03 | 10.83% | 5.55 | 1.71% | 10.51 | 3.25% | 92.27 | 28.52% | 323.53 |

Tabela 36. (Continuação).

Tabela 37. Teores de Fe e Mn (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua.

| nonto | # | 1 | # | 2 | # | 3 | # | 4 | #5 | 5 | total |
|-------|--|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| ponto | | | | | | mg kg ⁻¹ (| %) | | | | |
| | | | | | Sedime | ntos < 2 r | nm | | | | |
| | Feri | ro | | | | | | | | | |
| (b) | 2026.49 | 6.93% | 2504.31 | 8.57% | 1945.47 | 6.66% | 2382.16 | 8.15% | 20364.45 | 69.69% | 29222.88 |
| (d) | 964.99 | 6.93% | 1192.53 | 8.57% | 926.41 | 6.66% | 1134.36 | 8.15% | 9697.36 | 69.69% | 13915.65 |
| (c) | 1305.90 | 8.65% | 1470.36 | 9.74% | 1562.79 | 10.35% | 1832.35 | 12.14% | 8921.68 | 59.11% | 15093.08 |
| (f) | 980.14 | 5.73% | 1600.61 | 9.37% | 1410.44 | 8.25% | 1162.69 | 6.80% | 11937.48 | 69.85% | 17091.35 |
| (a) | 1301.84 | 7.62% | 1291.00 | 7.55% | 1272.39 | 7.44% | 1073.64 | 6.28% | 12153.86 | 71.11% | 17092.73 |
| (e) | 846.45 | 5.17% | 1312.34 | 8.01% | 731.74 | 4.47% | 1267.01 | 7.73% | 12223.89 | 74.62% | 16381.43 |
| (b) | 675.18 | 4.97% | 1719.86 | 12.67% | 1667.82 | 12.29% | 1440.65 | 10.61% | 8070.52 | 59.46% | 13574.04 |
| (d) | 472.92 | 3.64% | 1095.08 | 8.42% | 481.40 | 3.70% | 996.95 | 7.67% | 9959.66 | 76.58% | 13006.01 |
| (c) | 479.42 | 4.40% | 1138.60 | 10.46% | 1381.34 | 12.68% | 1329.13 | 12.21% | 6561.11 | 60.25% | 10889.59 |
| (f) | 1205.43 | 7.05% | 2689.65 | 15.73% | 301.56 | 1.76% | 2499.76 | 14.62% | 10403.11 | 60.84% | 17099.51 |
| (a) | 801.67 | 5.73% | 1809.71 | 12.93% | 1115.36 | 7.97% | 1328.25 | 9.49% | 8939.42 | 63.88% | 13994.40 |
| (e) | 1196.80 | 6.93% | 2527.94 | 14.64% | 1124.52 | 6.51% | 2283.14 | 13.22% | 10139.81 | 58.71% | 17272.21 |
| | Maı | nganês | | | | | | | | | |
| (b) | 47.69 | 22.16% | 26.72 | 12.42% | 13.43 | 6.24% | 14.59 | 6.78% | 112.73 | 52.39% | 215.17 |
| (d) | 28.90 | 15.69% | 16.48 | 8.95% | 7.19 | 3.90% | 11.96 | 6.50% | 119.63 | 64.96% | 184.16 |
| (c) | 71.75 | 30.28% | 22.76 | 9.60% | 12.86 | 5.43% | 19.03 | 8.03% | 110.59 | 46.66% | 237.00 |
| (f) | 113.89 | 53.18% | 25.13 | 11.73% | 8.74 | 4.08% | 4.68 | 2.19% | 61.70 | 28.81% | 214.15 |
| (a) | 48.46 | 25.03% | 16.27 | 8.40% | 5.73 | 2.96% | 8.06 | 4.16% | 115.09 | 59.45% | 193.60 |
| (e) | 38.38 | 22.17% | 16.94 | 9.78% | 6.94 | 4.00% | 6.14 | 3.55% | 104.77 | 60.50% | 173.17 |
| | ponto (b) (d) (c) (f) (a) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c | # ponto # (b) 2026.49 (d) 964.99 (c) 1305.90 (f) 980.14 (a) 1301.84 (e) 846.45 (b) 675.18 (d) 472.92 (c) 479.42 (f) 1205.43 (a) 801.67 (e) 1196.80 Man (b) 47.69 (d) 28.90 (c) 71.75 (f) 113.89 (a) 48.46 (e) 38.38 | $\begin{array}{c c c c c } & & & & & & & & & & & & & & & & & & &$ | $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | #1 #2 ponto #1 #2 Ferro 5 5 (b) 2026.49 6.93% 2504.31 8.57% (d) 964.99 6.93% 1192.53 8.57% (c) 1305.90 8.65% 1470.36 9.74% (f) 980.14 5.73% 1600.61 9.37% (a) 1301.84 7.62% 1291.00 7.55% (e) 846.45 5.17% 1312.34 8.01% (b) 675.18 4.97% 1719.86 12.67% (d) 472.92 3.64% 1095.08 8.42% (c) 479.42 4.40% 1138.60 10.46% (f) 1205.43 7.05% 2689.65 15.73% (a) 801.67 5.73% 1809.71 12.93% (e) 1196.80 6.93% 2527.94 14.64% (d) 28.90 15.69% 16.48 8.95% (d) 28.90 | $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ |

Tabela 37. (Continuação).

| EH | (b) | 45.96 | 29.08% | 25.77 | 16.30% | 13.50 | 8.54% | 11.36 | 7.19% | 61.47 | 38.89% | 158.06 |
|----|-----|---------|--------|---------|--------|---------|-----------|---------|-------|----------|--------|----------|
| | (d) | 27.35 | 17.48% | 15.34 | 9.81% | 7.23 | 4.62% | 7.81 | 4.99% | 98.69 | 63.09% | 156.42 |
| | (c) | 61.01 | 38.95% | 21.41 | 13.67% | 10.51 | 6.71% | 8.56 | 5.47% | 55.14 | 35.20% | 156.63 |
| | (f) | 88.57 | 48.98% | 33.14 | 18.33% | 9.88 | 5.46% | 7.69 | 4.25% | 41.55 | 22.98% | 180.83 |
| | (a) | 72.11 | 39.34% | 23.86 | 13.02% | 5.67 | 3.09% | 10.77 | 5.87% | 70.89 | 38.67% | 183.31 |
| | (e) | 97.45 | 52.65% | 30.41 | 16.43% | 3.88 | 2.10% | 13.38 | 7.23% | 39.97 | 21.59% | 185.09 |
| | | | | | | Sedimer | ntos < 63 | μm | | | | |
| | | Ferr | ro | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 1082.88 | 5.11% | 1539.88 | 7.27% | 1842.33 | 8.70% | 1018.21 | 4.81% | 15694.71 | 74.11% | 21178.02 |
| | (d) | 197.61 | 0.99% | 1436.33 | 7.20% | 1637.44 | 8.20% | 995.03 | 4.98% | 15696.05 | 78.63% | 19962.47 |
| | (c) | 503.06 | 1.96% | 2465.29 | 9.58% | 3823.74 | 14.86% | 1762.91 | 6.85% | 17172.33 | 66.75% | 25727.33 |
| | (f) | 956.85 | 1.82% | 3275.01 | 6.23% | 8161.44 | 15.53% | 2433.28 | 4.63% | 37719.15 | 71.78% | 52545.73 |
| | (a) | 369.64 | 1.80% | 1314.60 | 6.40% | 2361.67 | 11.49% | 762.59 | 3.71% | 15741.31 | 76.60% | 20549.82 |
| | (e) | 285.00 | 0.99% | 2024.10 | 7.01% | 3710.18 | 12.85% | 1323.40 | 4.58% | 21523.48 | 74.56% | 28866.16 |
| EH | (b) | 183.68 | 1.21% | 1007.91 | 6.65% | 3682.32 | 24.30% | 1138.68 | 7.51% | 9140.42 | 60.32% | 15153.01 |
| | (d) | 155.25 | 1.18% | 1091.28 | 8.27% | 795.27 | 6.03% | 866.22 | 6.56% | 10286.75 | 77.96% | 13194.77 |
| | (c) | 282.62 | 1.85% | 901.63 | 5.89% | 1755.59 | 11.47% | 940.79 | 6.15% | 11425.56 | 74.65% | 15306.19 |
| | (f) | 60.10 | 0.32% | 1138.46 | 6.05% | 3342.32 | 17.78% | 1057.39 | 5.62% | 13204.19 | 70.23% | 18802.46 |
| | (a) | 317.47 | 1.83% | 1025.45 | 5.90% | 2185.48 | 12.57% | 854.71 | 4.92% | 13002.11 | 74.79% | 17385.22 |
| | (e) | 202.63 | 1.16% | 1350.37 | 7.75% | 2263.55 | 12.99% | 1165.42 | 6.69% | 12436.92 | 71.40% | 17418.88 |
| | | Maı | nganês | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 234.25 | 58.04% | 55.60 | 13.78% | 16.14 | 4.00% | 10.46 | 2.59% | 87.15 | 21.59% | 403.61 |
| | (d) | 260.95 | 59.70% | 84.09 | 19.24% | 10.14 | 2.32% | 8.33 | 1.91% | 73.59 | 16.84% | 437.11 |
| | (c) | 620.48 | 70.01% | 151.04 | 17.04% | 26.49 | 2.99% | 19.97 | 2.25% | 68.24 | 7.70% | 886.22 |
| | (f) | 649.63 | 77.62% | 89.43 | 10.69% | 22.32 | 2.67% | 19.22 | 2.30% | 56.36 | 6.73% | 836.96 |
| | (a) | 133.42 | 51.74% | 33.10 | 12.84% | 12.67 | 4.91% | 5.94 | 2.30% | 72.73 | 28.21% | 257.85 |
| | (e) | 358.32 | 61.20% | 95.31 | 16.28% | 21.57 | 3.68% | 14.20 | 2.42% | 96.08 | 16.41% | 585.47 |
| EH | (b) | 131.12 | 55.84% | 33.10 | 14.09% | 19.41 | 8.27% | 8.05 | 3.43% | 43.14 | 18.37% | 234.82 |
| | (d) | 144.91 | 58.30% | 32.61 | 13.12% | 14.79 | 5.95% | 7.26 | 2.92% | 48.97 | 19.70% | 248.54 |
| | (c) | 215.88 | 63.69% | 39.04 | 11.52% | 10.21 | 3.01% | 8.21 | 2.42% | 65.61 | 19.36% | 338.94 |
| | (f) | 259.38 | 60.08% | 71.89 | 16.65% | 34.04 | 7.89% | 12.33 | 2.86% | 54.07 | 12.52% | 431.72 |
| | (a) | 225.09 | 66.17% | 36.35 | 10.69% | 9.89 | 2.91% | 6.58 | 1.93% | 62.25 | 18.30% | 340.16 |
| | (e) | 154.14 | 57.17% | 36.66 | 13.60% | 11.07 | 4.11% | 9.15 | 3.39% | 58.58 | 21.73% | 269.60 |

Cobalto, níquel e crómio

Solos

Nas amostras de solos, o Co, Ni e Cr encontram-se associados preferencialmente a óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos, #5, (Co: 21-41%; Ni: 32-74 %; Cr: 54-76%). O Co ocorre também na fase trocável (16-30%) e associado a óxidos de Mn (15-31%); o Ni e Cr ocorrem também na fração orgânica (7-24%) (Figuras 22 e 23, Tabela 38). Em Vilariça, nos solos ocupados por vinha, os óxidos de Fe amorfos retêm parte do Ni e Cr (~25%), e no caso do Ni também os óxidos de Mn (28%), com diminuição concomitante de teores na #5.

Nas amostras com teores mais elevados, a distribuição pelas fases geoquímicas mantém-se, à exceção do Ni em Vizela, nos solos de forragens e mato, que ocorre em proporções mais elevadas na fase de troca (13-14%) e ligado a óxidos de Mn (8-10%), em relação à distribuição nos solos com outro tipo de ocupação.

Verifica-se que o Co nas amostras de solo está presente em formas mais lábeis, apesar de ocorrer em quantidades baixas; o Ni também está presente em formas mais lábeis em solos ocupados por mato e forragem, na Vilariça, mas também em quantidades muito baixas.

A ocorrência destes metais ligados a óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos, sugere uma contribuição litológica para o teor total destes metais nos solos das bacias hidrográficas.

Sedimentos

Nos sedimentos, as associações destes metais às fases geoquímicas são semelhantes às registadas nos solos, apenas o Ni ocorre mais disperso pelas diferentes fases (Figura 22 e 23, Tabelas 39 e 40). O Co encontra-se maioritariamente na #5 (Vilariça 30-47/24-53%; Vizela 22-55/26-48%), #2 (Vilariça 13-28/10-48%; Vizela 16-30/18-27%) e #1 (Vilariça 12-31/17-29%; Vizela 13-27/14-37%). Na fração <2 mm ocorre também na #3 (11-19%), em maior proporção em Vizela. O Co ocorre associado a óxidos cristalinos de Fe, a óxidos de Mn e na fase solúvel, e também associado a óxidos de Fe amorfos em Vizela.

O Ni, na fração <2 mm, mantém-se preferencialmente associado a F#5 (Vilariça 34-65%; Vizela 25-65%), mas com alguma distribuição de teores pelas outras fases, principalmente na #2 (8-38%) e #3 EH (11-18%) em Vilariça, e na #3 (15-44%) e #4 EH (11-19%), em Vizela. Na fração <63

μm associa-se preferencialmente à #5 (27-73%) e #4 (8-23%), ocorrendo em proporções menores em #1 ES (12-14%), em Vilariça, e #3 EH (9-31%), em Vizela.

O Cr concentra-se, principalmente, na #5 (51-76%) e #4 (17-30%) e em alguns pontos, na fração $< 63 \mu$ m, na #3 (7-38%) - (vi), (v), (iv), em Vilariça e (f), (a), (e), em Vizela.

Nas amostras com teores mais elevados ou anómalos, a partição de teores pelas fases pouco se altera. No caso do Ni e Cr verifica-se um aumento relativo na fração orgânica e óxidos de Fe amorfos, em particular na amostra (f).

O Co, Ni e Cr ocorrem nas amostras estudadas em teores abaixo dos valores de referência, como descrito anteriormente, associando-se preferencialmente à fração fracamente redutível. Assim, uma parte significativa destes metais está associada a óxidos de Fe cristalinos, por adsorção e coprecipitação com o Fe, ou incorporação na rede cristalina dos óxidos de Fe, constituindo fases mineralógicas mais resistentes e sugerindo a contribuição da componente de origem litológica para os teores totais.

O Co revelou-se mais reativo, com cerca de 35 a 50% dos teores associados às frações mais lábeis e facilmente redutível: como catião de troca, e associados a óxidos de Mn e, na fração < 2mm, a óxidos de Fe amorfos. O Ni e Cr ocorrem também ligados à matéria orgânica e a óxidos de Fe amorfos. Contudo, como ocorrem em teores muito baixos não apresentam risco potencial para os ecossistemas, exceptuando os teores anómalos registados no ponto (f) em Vizela.

Capítulo 5. Resultados e discussão



Figura 22. Distribuição dos teores de cobalto, níquel e de crómio pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 μ m, ES e EH) de Vilariça.

Capítulo 5. Resultados e discussão



Figura 23. Distribuição dos teores de cobalto, níquel e de crómio pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 μ m, ES e EH) de Vizela.

| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | uso do | ÷ | #1 | i | #2 | Ŧ | #3 | | #4 | Ŧ | #5 | total |
|---|----------|-------|---------|------|---------|-------|-------------------------|------|---------|-------|---------|-------|
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | solo | | | | | n | ng kg ⁻¹ (%) | | | | | |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | | | | | | Vilar | iça | | | | | |
| | Coł | oalto | | | | | | | | | | |
| $ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | horta | 2.08 | (28.9%) | 1.07 | (14.8%) | 0.96 | (13.3%) | 0.33 | (4.5%) | 2.77 | (38.4%) | 7.22 |
| $ fruteira 1.34 (22.8\%) 1.59 (27.9\%) 0.75 (12.7\%) 0.30 (5.9\%) 1.90 (32.4\%) 5.88 \\ mato 1.26 (24.5\%) 1.47 (28.6\%) 0.49 (9.6\%) 0.24 (4.8\%) 1.67 (32.6\%) 5.13 \\ olival 1.81 (23.5\%) 1.96 (25.5\%) 1.34 (17.4\%) 0.38 (4.9\%) 2.22 (28.7\%) 7.72 \\ Niquel $ | vinha | 0.58 | (27.7%) | 0.34 | (16.3%) | 0.32 | (15.4%) | 0.16 | (7.5%) | 0.69 | (33.1%) | 2.08 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 1.34 | (22.8%) | 1.59 | (27.0%) | 0.75 | (12.7%) | 0.30 | (5.0%) | 1.90 | (32.4%) | 5.88 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | mato | 1.26 | (24.5%) | 1.47 | (28.6%) | 0.49 | (9.6%) | 0.24 | (4.8%) | 1.67 | (32.6%) | 5.13 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 1.81 | (23.5%) | 1.96 | (25.5%) | 1.34 | (17.4%) | 0.38 | (4.9%) | 2.22 | (28.7%) | 7.72 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | Níq | uel | | | | | | | - | | | |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | horta | 0.84 | (5.8%) | 1.17 | (8.1%) | 1.45 | (10.0%) | 1.35 | (9.4%) | 9.67 | (66.8%) | 14.47 |
| $ fruteira 0.78 (6.1\%) 0.85 (6.6\%) 0.98 (7.7\%) 1.11 (8.7\%) 9.13 (71.0\%) 12.86 \\ mato 0.42 (5.2\%) 0.65 (8.0\%) 0.55 (6.9\%) 0.81 (10.1\%) 5.64 (69.9\%) 8.08 \\ olival 1.20 (5.9\%) 1.25 (6.2\%) 1.35 (6.7\%) 1.47 (7.3\%) 14.94 (73.9\%) 20.21 \\ Crómio \\ horta 0.45 (2.4\%) 0.16 (0.8\%) 1.69 (9.1\%) 2.17 (11.6\%) 14.21 (76.1\%) 18.68 \\ vinha 0.33 (1.8\%) 0.08 (0.4\%) 4.60 (24.9\%) 3.49 (18.9\%) 9.97 (54.0\%) 18.47 \\ fruteira 0.89 (4.5\%) 0.18 (0.9\%) 2.08 (10.5\%) 2.79 (14.1\%) 13.91 (70.1\%) 19.85 \\ mato 0.39 (2.7\%) 0.00 (0.0\%) 1.82 (12.4\%) 2.52 (17.2\%) 9.89 (67.6\%) 14.62 \\ olival 0.61 (2.2\%) 0.00 (0.0\%) 2.02 (7.3\%) 4.13 (14.9\%) 20.97 (75.6\%) 27.72 \\ \hline Vizela \\ \hline $ | vinha | 0.04 | (0.6%) | 1.75 | (28.1%) | 1.53 | (24.6%) | 0.90 | (14.5%) | 2.01 | (32.2%) | 6.22 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 0.78 | (6.1%) | 0.85 | (6.6%) | 0.98 | (7.7%) | 1.11 | (8.7%) | 9.13 | (71.0%) | 12.86 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | mato | 0.42 | (5.2%) | 0.65 | (8.0%) | 0.55 | (6.9%) | 0.81 | (10.1%) | 5.64 | (69.9%) | 8.08 |
| $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 1.20 | (5.9%) | 1.25 | (6.2%) | 1.35 | (6.7%) | 1.47 | (7.3%) | 14.94 | (73.9%) | 20.21 |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | Cró | mio | | | | | | | - | | | |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | horta | 0.45 | (2.4%) | 0.16 | (0.8%) | 1.69 | (9.1%) | 2.17 | (11.6%) | 14.21 | (76.1%) | 18.68 |
| $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | vinha | 0.33 | (1.8%) | 0.08 | (0.4%) | 4.60 | (24.9%) | 3.49 | (18.9%) | 9.97 | (54.0%) | 18.47 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 0.89 | (4.5%) | 0.18 | (0.9%) | 2.08 | (10.5%) | 2.79 | (14.1%) | 13.91 | (70.1%) | 19.85 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | mato | 0.39 | (2.7%) | 0.00 | (0.0%) | 1.82 | (12.4%) | 2.52 | (17.2%) | 9.89 | (67.6%) | 14.62 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 0.61 | (2.2%) | 0.00 | (0.0%) | 2.02 | (7.3%) | 4.13 | (14.9%) | 20.97 | (75.6%) | 27.72 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | | | | | | Vize | ela | | | | | |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | Coł | oalto | | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | horta | 1.57 | (17.3%) | 2.37 | (26.2%) | 1.02 | (11.3%) | 0.70 | (7.7%) | 3.40 | (37.5%) | 9.06 |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | vinha | 2.05 | (29.6%) | 2.14 | (30.9%) | 0.85 | (12.3%) | 0.45 | (6.5%) | 1.44 | (20.8%) | 6.91 |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | fruteira | 2.82 | (26.7%) | 1.63 | (15.4%) | 1.10 | (10.4%) | 0.72 | (6.8%) | 4.28 | (40.6%) | 10.53 |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | mato | 1.58 | (16.4%) | 2.13 | (22.1%) | 1.02 | (10.6%) | 1.34 | (13.9%) | 3.55 | (36.9%) | 9.61 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | forragem | 2.71 | (23.0%) | 2.43 | (20.7%) | 1.07 | (9.1%) | 1.06 | (9.0%) | 4.50 | (38.2%) | 11.77 |
| horta 0.25 (4.5%) 0.62 (11.5%) 0.86 (15.8%) 0.59 (11.0%) 3.09 (57.1%) 5.41 vinha 0.00 (0.0%) 0.09 (3.0%) 0.25 (8.5%) 0.69 (23.9%) 1.88 (64.6%) 2.91 fruteira 0.07 (1.5%) 0.13 (3.0%) 0.31 (6.9%) 0.67 (15.1%) 3.27 (73.5%) 4.45 mato 0.80 (12.7%) 0.88 (14.0%) 0.35 (5.5%) 1.30 (20.5%) 2.99 (47.3%) 6.33 forragem 0.47 (8.1%) 0.60 (10.4%) 0.45 (7.9%) 0.77 (13.4%) 3.45 (60.2%) 5.73 Crómio Vinha 0.32 (4.3%) 0.00 (0.0%) 0.83 (9.3%) 2.48 (27.7%) 4.89 (54.7%) 8.94 vinha 0.32 (4.3%) 0.00 (0.0%) 0.10 (1.3%) 2.14 (28.4%) 4.99 (66.0%) 7.56 fruteira 0.51 (4.8%) 0.00 | Níq | uel | | | | | | | | | | |
| vinha 0.00 (0.0%) 0.09 (3.0%) 0.25 (8.5%) 0.69 (23.9%) 1.88 (64.6%) 2.91 fruteira 0.07 (1.5%) 0.13 (3.0%) 0.31 (6.9%) 0.67 (15.1%) 3.27 (73.5%) 4.45 mato 0.80 (12.7%) 0.88 (14.0%) 0.35 (5.5%) 1.30 (20.5%) 2.99 (47.3%) 6.33 forragem 0.47 (8.1%) 0.60 (10.4%) 0.45 (7.9%) 0.77 (13.4%) 3.45 (60.2%) 5.73 Crómio Crómio Vinha 0.32 (4.3%) 0.00 0.083 (9.3%) 2.48 (27.7%) 4.89 (54.7%) 8.94 vinha 0.32 (4.3%) 0.00 0.00%) 0.10 (1.3%) 2.14 (28.4%) 4.99 (66.0%) 7.56 fruteira 0.51 (4.8%) 0.00 0.00% 0.42 (4.0%) 2.27 (21.4%) 7.40 | horta | 0.25 | (4.5%) | 0.62 | (11.5%) | 0.86 | (15.8%) | 0.59 | (11.0%) | 3.09 | (57.1%) | 5.41 |
| fruteira 0.07 (1.5%) 0.13 (3.0%) 0.31 (6.9%) 0.67 (15.1%) 3.27 (73.5%) 4.45 mato 0.80 (12.7%) 0.88 (14.0%) 0.35 (5.5%) 1.30 (20.5%) 2.99 (47.3%) 6.33 forragem 0.47 (8.1%) 0.60 (10.4%) 0.45 (7.9%) 0.77 (13.4%) 3.45 (60.2%) 5.73 Crómio < | vinha | 0.00 | (0.0%) | 0.09 | (3.0%) | 0.25 | (8.5%) | 0.69 | (23.9%) | 1.88 | (64.6%) | 2.91 |
| $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | fruteira | 0.07 | (1.5%) | 0.13 | (3.0%) | 0.31 | (6.9%) | 0.67 | (15.1%) | 3.27 | (73.5%) | 4.45 |
| forragem 0.47 (8.1%) 0.60 (10.4%) 0.45 (7.9%) 0.77 (13.4%) 3.45 (60.2%) 5.73 Crómio horta 0.74 (8.3%) 0.00 (0.0%) 0.83 (9.3%) 2.48 (27.7%) 4.89 (54.7%) 8.94 vinha 0.32 (4.3%) 0.00 (0.0%) 0.10 (1.3%) 2.14 (28.4%) 4.99 (66.0%) 7.56 fruteira 0.51 (4.8%) 0.00 (0.0%) 0.42 (4.0%) 2.27 (21.4%) 7.40 (69.8%) 10.61 mato 0.42 (4.7%) 0.09 (1.0%) 0.61 (6.8%) 2.37 (26.3%) 5.51 (61.2%) 9.00 forragem 0.43 (3.5%) 0.13 (1.1%) 0.71 (5.8%) 2.50 (20.4%) 8.47 (69.2%) 12.23 | mato | 0.80 | (12.7%) | 0.88 | (14.0%) | 0.35 | (5.5%) | 1.30 | (20.5%) | 2.99 | (47.3%) | 6.33 |
| Crómio horta 0.74 (8.3%) 0.00 (0.0%) 0.83 (9.3%) 2.48 (27.7%) 4.89 (54.7%) 8.94 vinha 0.32 (4.3%) 0.00 (0.0%) 0.10 (1.3%) 2.14 (28.4%) 4.99 (66.0%) 7.56 fruteira 0.51 (4.8%) 0.00 (0.0%) 0.42 (4.0%) 2.27 (21.4%) 7.40 (69.8%) 10.61 mato 0.42 (4.7%) 0.09 (1.0%) 0.61 (6.8%) 2.37 (26.3%) 5.51 (61.2%) 9.00 forragem 0.43 (3.5%) 0.13 (1.1%) 0.71 (5.8%) 2.50 (20.4%) 8.47 (69.2%) 12.23 | forragem | 0.47 | (8.1%) | 0.60 | (10.4%) | 0.45 | (7.9%) | 0.77 | (13.4%) | 3.45 | (60.2%) | 5.73 |
| horta0.74(8.3%)0.00(0.0%)0.83(9.3%)2.48(27.7%)4.89(54.7%)8.94vinha0.32(4.3%)0.00(0.0%)0.10(1.3%)2.14(28.4%)4.99(66.0%)7.56fruteira0.51(4.8%)0.00(0.0%)0.42(4.0%)2.27(21.4%)7.40(69.8%)10.61mato0.42(4.7%)0.09(1.0%)0.61(6.8%)2.37(26.3%)5.51(61.2%)9.00forragem0.43(3.5%)0.13(1.1%)0.71(5.8%)2.50(20.4%)8.47(69.2%)12.23 | Cró | mio | | | | | - | | - | | | |
| vinha 0.32 (4.3%) 0.00 (0.0%) 0.10 (1.3%) 2.14 (28.4%) 4.99 (66.0%) 7.56 fruteira 0.51 (4.8%) 0.00 (0.0%) 0.42 (4.0%) 2.27 (21.4%) 7.40 (69.8%) 10.61 mato 0.42 (4.7%) 0.09 (1.0%) 0.61 (6.8%) 2.37 (26.3%) 5.51 (61.2%) 9.00 forragem 0.43 (3.5%) 0.13 (1.1%) 0.71 (5.8%) 2.50 (20.4%) 8.47 (69.2%) 12.23 | horta | 0.74 | (8.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.83 | (9.3%) | 2.48 | (27.7%) | 4.89 | (54.7%) | 8.94 |
| fruteira0.51(4.8%)0.00(0.0%)0.42(4.0%)2.27(21.4%)7.40(69.8%)10.61mato0.42(4.7%)0.09(1.0%)0.61(6.8%)2.37(26.3%)5.51(61.2%)9.00forragem0.43(3.5%)0.13(1.1%)0.71(5.8%)2.50(20.4%)8.47(69.2%)12.23 | vinha | 0.32 | (4.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.10 | (1.3%) | 2.14 | (28.4%) | 4.99 | (66.0%) | 7.56 |
| mato 0.42 (4.7%) 0.09 (1.0%) 0.61 (6.8%) 2.37 (26.3%) 5.51 (61.2%) 9.00 forragem 0.43 (3.5%) 0.13 (1.1%) 0.71 (5.8%) 2.50 (20.4%) 8.47 (69.2%) 12.23 | fruteira | 0.51 | (4.8%) | 0.00 | (0.0%) | 0.42 | (4.0%) | 2.27 | (21.4%) | 7.40 | (69.8%) | 10.61 |
| forragem 0.43 (3.5%) 0.13 (1.1%) 0.71 (5.8%) 2.50 (20.4%) 8.47 (69.2%) 12.23 | mato | 0.42 | (4.7%) | 0.09 | (1.0%) | 0.61 | (6.8%) | 2.37 | (26.3%) | 5.51 | (61.2%) | 9.00 |
| | forragem | 0.43 | (3.5%) | 0.13 | (1.1%) | 0.71 | (5.8%) | 2.50 | (20.4%) | 8.47 | (69.2%) | 12.23 |

Tabela 38. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela.

| ánoaa | nonto | i | #1 | 4 | # 2 | # | ±3 | # | ŧ4 | # | 5 | total |
|-------|---------|------------|---------|------|------------|---------|-------------------------|------|---------|-------|---------|-------|
| epoca | ponto – | | | | | r | ng kg ⁻¹ (%) |) | | | | |
| | | | | | | Sedimen | tos < 2 mn | n | | | | |
| | Cobalt | t O | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 1.52 | (20.9%) | 1.59 | (21.9%) | 0.95 | (13.1%) | 0.32 | (4.4%) | 2.90 | (39.8%) | 7.29 |
| | (v) | 1.07 | (12.0%) | 2.47 | (27.8%) | 1.19 | (13.4%) | 0.28 | (3.2%) | 3.88 | (43.6%) | 8.89 |
| | (iv) | 1.62 | (26.1%) | 1.23 | (19.8%) | 0.67 | (10.9%) | 0.14 | (2.3%) | 2.54 | (41.0%) | 6.20 |
| | (iii) | 1.07 | (23.0%) | 1.18 | (25.4%) | 0.53 | (11.4%) | 0.34 | (7.3%) | 1.53 | (33.0%) | 4.64 |
| | (ii) | 0.87 | (21.8%) | 0.86 | (21.6%) | 0.35 | (8.8%) | 0.14 | (3.5%) | 1.77 | (44.4%) | 3.99 |
| | (i) | 0.71 | (19.0%) | 0.67 | (17.9%) | 0.47 | (12.5%) | 0.23 | (6.2%) | 1.68 | (44.5%) | 3.76 |
| EH | (vi) | 0.68 | (15.3%) | 1.25 | (28.1%) | 0.73 | (16.3%) | 0.21 | (4.7%) | 1.58 | (35.5%) | 4.46 |
| | (v) | 1.10 | (13.1%) | 1.87 | (22.3%) | 1.13 | (13.5%) | 0.39 | (4.7%) | 3.87 | (46.4%) | 8.36 |
| | (iv) | 0.94 | (18.0%) | 1.40 | (26.9%) | 0.54 | (10.3%) | 0.18 | (3.4%) | 2.16 | (41.5%) | 5.21 |
| | (iii) | 1.87 | (31.4%) | 1.07 | (18.0%) | 0.53 | (8.9%) | 0.50 | (8.4%) | 1.99 | (33.3%) | 5.91 |
| | (ii) | 1.21 | (23.5%) | 0.66 | (12.7%) | 0.37 | (7.1%) | 0.73 | (14.1%) | 2.19 | (42.6%) | 5.15 |
| | (i) | 0.66 | (23.3%) | 0.79 | (27.6%) | 0.37 | (13.1%) | 0.18 | (6.5%) | 0.84 | (29.6%) | 2.85 |
| | Níque | l | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 0.67 | (4.2%) | 5.97 | (37.5%) | 2.20 | (13.8%) | 0.92 | (5.8%) | 6.14 | (39.6%) | 15.90 |
| | (v) | 1.10 | (4.9%) | 2.93 | (12.9%) | 2.65 | (11.7%) | 1.51 | (6.7%) | 14.44 | (63.8%) | 22.63 |
| | (iv) | 0.92 | (5.2%) | 2.63 | (14.8%) | 1.72 | (9.7%) | 1.44 | (8.1%) | 11.06 | (62.2%) | 17.78 |
| | (iii) | 0.65 | (5.7%) | 1.37 | (11.9%) | 1.02 | (8.9%) | 1.81 | (15.8%) | 6.64 | (57.7%) | 11.51 |
| | (ii) | 0.88 | (5.6%) | 5.95 | (37.6%) | 1.20 | (7.6%) | 0.80 | (5.0%) | 6.97 | (44.1%) | 15.80 |
| | (i) | 0.33 | (2.7%) | 1.70 | (14.2%) | 1.10 | (9.2%) | 1.21 | (10.1%) | 7.64 | (63.8%) | 11.97 |
| EH | (vi) | 0.32 | (2.0%) | 1.90 | (11.9%) | 6.59 | (41.3%) | 1.66 | (10.4%) | 5.47 | (34.3%) | 15.93 |
| | (v) | 0.50 | (2.5%) | 3.17 | (15.8%) | 3.89 | (19.5%) | 2.68 | (13.4%) | 9.75 | (48.8%) | 19.99 |
| | (iv) | 0.24 | (1.5%) | 1.26 | (8.2%) | 2.39 | (15.5%) | 1.47 | (9.5%) | 10.08 | (65.3%) | 15.44 |
| | (iii) | 0.85 | (6.6%) | 1.19 | (9.3%) | 1.26 | (9.8%) | 1.51 | (11.8%) | 8.02 | (62.5%) | 12.82 |
| | (ii) | 1.14 | (6.9%) | 2.04 | (12.3%) | 2.74 | (16.6%) | 1.89 | (11.4%) | 8.74 | (52.8%) | 16.55 |
| | (i) | 0.59 | (6.7%) | 1.79 | (20.5%) | 1.50 | (17.2%) | 1.10 | (12.6%) | 3.75 | (43.0%) | 8.72 |
| | Crómi | 0 | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 0.65 | (3.0%) | 0.34 | (1.5%) | 1.81 | (8.2%) | 3.89 | (17.7%) | 15.33 | (69.6%) | 22.02 |
| | (v) | 0.57 | (2.0%) | 0.19 | (0.7%) | 1.88 | (6.6%) | 7.40 | (26.2%) | 18.18 | (64.4%) | 28.22 |
| | (iv) | 0.73 | (3.0%) | 0.18 | (0.7%) | 1.84 | (7.6%) | 5.25 | (21.6%) | 16.33 | (67.1%) | 24.32 |
| | (iii) | 0.42 | (2.3%) | 0.10 | (0.5%) | 0.45 | (2.5%) | 4.25 | (23.5%) | 12.88 | (71.2%) | 18.10 |
| | (ii) | 0.88 | (5.2%) | 0.13 | (0.8%) | 0.35 | (2.0%) | 3.11 | (18.2%) | 12.63 | (73.8%) | 17.11 |
| | (i) | 0.43 | (3.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.32 | (2.2%) | 3.51 | (24.6%) | 10.03 | (70.2%) | 14.29 |
| EH | (vi) | 0.57 | (3.0%) | 0.24 | (1.3%) | 1.63 | (8.6%) | 3.74 | (19.6%) | 12.86 | (67.6%) | 19.03 |
| | (v) | 0.40 | (1.8%) | 0.32 | (1.4%) | 2.51 | (11.4%) | 5.02 | (22.7%) | 13.84 | (62.7%) | 22.09 |
| | (iv) | 0.69 | (2.9%) | 0.42 | (1.8%) | 1.73 | (7.3%) | 3.90 | (16.5%) | 16.98 | (71.6%) | 23.73 |
| | (iii) | 0.13 | (0.6%) | 0.00 | (0.0%) | 1.44 | (7.2%) | 4.24 | (21.1%) | 14.28 | (71.1%) | 20.09 |
| | (ii) | 0.17 | (0.8%) | 0.00 | (0.0%) | 0.99 | (4.8%) | 4.77 | (23.2%) | 14.62 | (71.2%) | 20.54 |
| | (i) | 1.08 | (8.5%) | 0.45 | (3.5%) | 0.42 | (3.3%) | 3.29 | (26.0%) | 7.42 | (58.6%) | 12.66 |

Tabela 39. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua.

Tabela 39. (Continuação).

| | Sedimentos < 63 µm | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|------|---------|------|---------|------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | Cobal | lto | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 2.82 | (22.5%) | 3.61 | (28.9%) | 0.99 | (7.9%) | 0.79 | (6.4%) | 4.28 | (34.3%) | 12.50 |
| | (v) | 2.67 | (20.5%) | 4.05 | (31.2%) | 1.73 | (13.3%) | 1.24 | (9.5%) | 3.30 | (24.4%) | 12.98 |
| | (iv) | 3.11 | (25.2%) | 3.65 | (29.6%) | 0.71 | (5.7%) | 0.76 | (6.1%) | 4.10 | (33.3%) | 12.33 |
| | (iii) | 2.06 | (24.3%) | 1.71 | (20.2%) | 0.87 | (10.2%) | 0.75 | (8.8%) | 3.09 | (36.4%) | 8.48 |
| | (ii) | 1.88 | (25.5%) | 1.15 | (15.6%) | 0.73 | (9.9%) | 0.86 | (11.8%) | 2.73 | (37.2%) | 7.35 |
| | (i) | 1.70 | (20.6%) | 1.59 | (19.2%) | 0.73 | (8.8%) | 0.67 | (8.1%) | 3.58 | (43.2%) | 8.27 |
| EH | (vi) | 1.44 | (24.0%) | 2.86 | (47.7%) | 0.91 | (15.2%) | 0.37 | (6.2%) | 0.41 | (6.8%) | 6.00 |
| | (v) | 1.73 | (17.2%) | 2.31 | (23.0%) | 0.93 | (9.2%) | 0.92 | (9.1%) | 4.16 | (41.4%) | 10.05 |
| | (iv) | 2.11 | (26.2%) | 1.66 | (20.6%) | 0.57 | (7.1%) | 0.71 | (8.8%) | 3.00 | (37.2%) | 8.06 |
| | (iii) | 2.54 | (29.2%) | 1.38 | (15.9%) | 0.35 | (4.0%) | 0.83 | (9.5%) | 3.60 | (41.4%) | 8.70 |
| | (ii) | 1.64 | (21.1%) | 0.80 | (10.3%) | 0.26 | (3.4%) | 0.92 | (11.9%) | 4.15 | (53.4%) | 7.77 |
| | (i) | 1.88 | (24.2%) | 1.85 | (23.8%) | 0.52 | (6.7%) | 0.80 | (10.2%) | 2.73 | (35.1%) | 7.78 |
| | Níque | el | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 1.84 | (6.9%) | 2.05 | (7.6%) | 1.47 | (5.5%) | 2.87 | (10.7%) | 18.62 | (69.3%) | 26.85 |
| | (v) | 3.04 | (11.6%) | 3.07 | (11.7%) | 1.86 | (7.1%) | 3.24 | (12.3%) | 15.05 | (57.3%) | 26.26 |
| | (iv) | 3.32 | (13.5%) | 2.28 | (9.3%) | 1.60 | (6.5%) | 2.60 | (10.6%) | 14.80 | (60.1%) | 24.61 |
| | (iii) | 2.92 | (11.8%) | 1.26 | (5.1%) | 1.92 | (7.7%) | 2.59 | (10.4%) | 16.14 | (65.0%) | 24.83 |
| | (ii) | 3.04 | (13.5%) | 2.59 | (11.5%) | 1.67 | (7.4%) | 1.90 | (8.4%) | 13.36 | (59.2%) | 22.56 |
| | (i) | 0.94 | (4.5%) | 1.34 | (6.4%) | 1.09 | (5.2%) | 2.24 | (10.6%) | 15.52 | (73.4%) | 21.14 |
| EH | (vi) | 2.49 | (12.8%) | 4.07 | (20.9%) | 4.69 | (24.0%) | 3.07 | (15.8%) | 5.17 | (26.5%) | 19.49 |
| | (v) | 1.44 | (5.0%) | 2.11 | (7.3%) | 2.72 | (9.5%) | 3.94 | (13.7%) | 18.53 | (64.5%) | 28.73 |
| | (iv) | 1.56 | (7.1%) | 1.18 | (5.4%) | 1.24 | (5.7%) | 4.09 | (18.7%) | 13.82 | (63.1%) | 21.89 |
| | (iii) | 1.45 | (7.7%) | 1.39 | (7.3%) | 0.41 | (2.2%) | 2.31 | (12.2%) | 13.38 | (70.6%) | 18.95 |
| | (ii) | 1.76 | (9.0%) | 1.57 | (8.0%) | 0.39 | (2.0%) | 2.23 | (11.4%) | 13.55 | (69.5%) | 19.49 |
| | (i) | 1.22 | (6.0%) | 1.34 | (6.6%) | 0.65 | (3.2%) | 2.62 | (12.8%) | 14.61 | (71.5%) | 20.44 |
| | Crómio | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 1.57 | (3.8%) | 0.25 | (0.6%) | 2.92 | (7.0%) | 6.70 | (16.1%) | 30.18 | (72.5%) | 41.62 |
| | (v) | 0.00 | (0.0%) | 0.20 | (0.6%) | 2.93 | (9.1%) | 6.88 | (21.4%) | 22.08 | (68.8%) | 32.09 |
| | (iv) | 0.00 | (0.0%) | 0.11 | (0.4%) | 1.74 | (5.7%) | 5.61 | (18.3%) | 23.13 | (75.6%) | 30.58 |
| | (iii) | 0.20 | (0.8%) | 0.10 | (0.4%) | 1.28 | (4.9%) | 4.57 | (17.6%) | 19.81 | (76.3%) | 25.96 |
| | (ii) | 0.82 | (2.5%) | 0.76 | (2.3%) | 1.96 | (5.9%) | 6.25 | (19.0%) | 23.18 | (70.3%) | 32.98 |
| | (i) | 1.06 | (3.5%) | 0.28 | (0.9%) | 1.21 | (4.0%) | 7.41 | (24.5%) | 20.34 | (67.1%) | 30.30 |
| EH | (vi) | 0.99 | (2.9%) | 1.35 | (4.0%) | 4.06 | (12.1%) | 9.97 | (29.8%) | 17.08 | (51.1%) | 33.44 |
| | (v) | 0.54 | (1.3%) | 0.98 | (2.3%) | 3.98 | (9.5%) | 10.81 | (25.8%) | 25.50 | (61.0%) | 41.81 |
| | (iv) | 1.89 | (4.3%) | 1.68 | (3.8%) | 4.00 | (9.0%) | 12.68 | (28.6%) | 24.13 | (54.4%) | 44.37 |
| | (iii) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.08 | (0.3%) | 5.60 | (22.1%) | 19.70 | (77.6%) | 25.38 |
| | (ii) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.11 | (0.4%) | 5.06 | (18.1%) | 22.78 | (81.5%) | 27.95 |
| | (i) | 0.10 | (0.4%) | 0.24 | (0.9%) | 0.76 | (2.8%) | 6.76 | (25.3%) | 18.87 | (70.6%) | 26.73 |

| | | #1 | | #2 | | | #3 | | #4 | | #5 | |
|-------|---------|-------------------|---------|------|---------|------|-------------------------|------|---------|------|---------|-------|
| epoca | ponto - | | | | | | mg kg ⁻¹ (%) | | | | | |
| | | Sedimentos < 2 mm | | | | | | | | | | |
| | Cobalto | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 0.19 | (15.4%) | 0.26 | (21.1%) | 0.24 | (18.9%) | 0.08 | (6.0%) | 0.48 | (38.5%) | 1.25 |
| | (d) | 0.22 | (12.9%) | 0.32 | (19.2%) | 0.30 | (17.9%) | 0.07 | (4.0%) | 0.78 | (46.0%) | 1.69 |
| | (c) | 0.41 | (18.9%) | 0.42 | (19.1%) | 0.34 | (15.5%) | 0.17 | (7.8%) | 0.84 | (38.7%) | 2.18 |
| | (f) | 0.37 | (18.5%) | 0.39 | (19.3%) | 0.34 | (17.1%) | 0.16 | (7.8%) | 0.75 | (37.4%) | 2.01 |
| | (a) | 0.51 | (22.8%) | 0.35 | (15.5%) | 0.33 | (14.7%) | 0.23 | (10.4%) | 0.82 | (36.6%) | 2.24 |
| | (e) | 0.41 | (18.4%) | 0.36 | (16.0%) | 0.33 | (14.6%) | 0.17 | (7.4%) | 0.98 | (43.6%) | 2.24 |
| EH | (b) | 0.09 | (8.9%) | 0.27 | (25.4%) | 0.17 | (16.4%) | 0.11 | (10.5%) | 0.41 | (38.7%) | 1.05 |
| | (d) | 0.07 | (5.5%) | 0.23 | (17.7%) | 0.21 | (15.8%) | 0.08 | (6.5%) | 0.71 | (54.5%) | 1.31 |
| | (c) | 0.30 | (20.2%) | 0.38 | (26.1%) | 0.26 | (17.5%) | 0.12 | (8.2%) | 0.41 | (28.0%) | 1.46 |
| | (f) | 0.44 | (22.0%) | 0.48 | (23.9%) | 0.35 | (17.5%) | 0.16 | (8.0%) | 0.57 | (28.6%) | 1.99 |
| | (a) | 0.39 | (25.8%) | 0.39 | (25.9%) | 0.17 | (11.5%) | 0.10 | (6.4%) | 0.46 | (30.4%) | 1.50 |
| | (e) | 0.68 | (26.8%) | 0.75 | (29.4%) | 0.27 | (10.8%) | 0.29 | (11.3%) | 0.55 | (21.7%) | 2.55 |
| | Níquel | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 0.00 | (0.0%) | 0.23 | (7.8%) | 1.01 | (34.5%) | 0.44 | (15.0%) | 1.26 | (42.7%) | 2.94 |
| | (d) | 0.00 | (0.0%) | 1.28 | (33.6%) | 0.58 | (15.2%) | 0.60 | (15.8%) | 1.35 | (35.5%) | 3.80 |
| | (c) | 0.00 | (0.0%) | 1.10 | (23.3%) | 2.04 | (43.2%) | 0.40 | (8.6%) | 1.18 | (24.9%) | 4.72 |
| | (f) | 0.00 | (0.0%) | 0.21 | (8.0%) | 0.39 | (14.9%) | 0.22 | (8.3%) | 1.80 | (68.8%) | 2.61 |
| | (a) | 0.21 | (5.8%) | 0.51 | (13.9%) | 0.50 | (13.7%) | 0.32 | (8.8%) | 2.11 | (57.9%) | 3.65 |
| | (e) | 0.04 | (1.4%) | 0.60 | (18.4%) | 0.45 | (13.9%) | 0.35 | (10.9%) | 1.79 | (55.4%) | 3.23 |
| EH | (b) | 0.00 | (0.0%) | 0.06 | (2.6%) | 0.37 | (15.6%) | 1.05 | (44.2%) | 0.89 | (37.6%) | 2.38 |
| | (d) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.40 | (16.9%) | 0.51 | (21.7%) | 1.45 | (61.4%) | 2.36 |
| | (c) | 0.00 | (0.0%) | 0.06 | (2.7%) | 0.69 | (30.6%) | 0.48 | (21.3%) | 1.03 | (45.5%) | 2.27 |
| | (f) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.19 | (17.8%) | 0.30 | (27.5%) | 0.59 | (54.7%) | 1.08 |
| | (a) | 0.00 | (0.0%) | 0.23 | (10.2%) | 0.17 | (7.6%) | 0.52 | (23.6%) | 1.30 | (58.5%) | 2.22 |
| | (e) | 0.05 | (1.1%) | 0.44 | (9.9%) | 0.35 | (7.8%) | 0.72 | (16.1%) | 2.94 | (65.2%) | 4.51 |
| | Crómic |) | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 0.37 | (3.5%) | 0.00 | (0.0%) | 0.18 | (1.7%) | 1.96 | (18.4%) | 8.09 | (76.3%) | 10.61 |
| | (d) | 0.35 | (4.3%) | 0.00 | (0.0%) | 0.10 | (1.2%) | 2.42 | (29.7%) | 5.27 | (64.8%) | 8.14 |
| | (c) | 0.38 | (5.1%) | 0.00 | (0.0%) | 0.14 | (1.8%) | 1.84 | (25.2%) | 4.95 | (67.8%) | 7.31 |
| | (f) | 1.08 | (13.8%) | 0.21 | (2.7%) | 0.98 | (12.5%) | 1.98 | (25.1%) | 3.61 | (45.9%) | 7.86 |
| | (a) | 0.52 | (5.6%) | 0.00 | (0.0%) | 0.88 | (9.6%) | 1.80 | (19.5%) | 6.03 | (65.3%) | 9.24 |
| | (e) | 0.49 | (5.4%) | 0.00 | (0.0%) | 0.30 | (3.3%) | 1.73 | (19.4%) | 6.41 | (71.8%) | 8.93 |
| EH | (b) | 0.03 | (0.3%) | 0.99 | (10.8%) | 0.79 | (8.7%) | 2.01 | (22.0%) | 5.32 | (58.3%) | 9.13 |
| | (d) | 0.12 | (1.6%) | 0.09 | (1.1%) | 0.67 | (8.5%) | 1.88 | (23.6%) | 5.19 | (65.2%) | 7.96 |
| | (c) | 0.03 | (0.3%) | 0.29 | (3.8%) | 0.68 | (8.8%) | 2.19 | (28.6%) | 4.47 | (58.5%) | 7.64 |
| | (f) | 0.99 | (12.4%) | 0.40 | (5.0%) | 0.17 | (2.1%) | 2.37 | (29.8%) | 4.01 | (50.6%) | 7.93 |
| | (a) | 0.19 | (2.3%) | 0.10 | (1.2%) | 0.87 | (10.3%) | 2.21 | (26.1%) | 5.10 | (60.2%) | 8.48 |
| | (e) | 0.53 | (4.0%) | 0.15 | (1.1%) | 0.23 | (1.8%) | 3.57 | (27.2%) | 8.63 | (65.8%) | 13.11 |

Tabela 40. Teores de Co, Ni e Cr (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua.
Tabela 40. (Continuação).

| | Sedimentos < 63 µm | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|------|---------|------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|--|
| | Cobalt | 0 | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 1.22 | (18.8%) | 1.20 | (18.5%) | 0.49 | (7.6%) | 0.48 | (7.5%) | 3.08 | (47.6%) | 6.46 | |
| | (d) | 0.82 | (21.8%) | 0.98 | (25.9%) | 0.26 | (6.9%) | 0.24 | (6.3%) | 1.48 | (39.2%) | 3.77 | |
| | (c) | 2.79 | (31.5%) | 2.38 | (26.9%) | 0.72 | (8.2%) | 0.59 | (6.7%) | 2.36 | (26.7%) | 8.84 | |
| | (f) | 8.26 | (37.3%) | 4.00 | (18.0%) | 2.15 | (9.7%) | 2.05 | (9.2%) | 5.70 | (25.7%) | 22.15 | |
| | (a) | 1.85 | (25.8%) | 1.33 | (18.6%) | 1.15 | (16.1%) | 0.47 | (6.5%) | 2.37 | (33.0%) | 7.17 | |
| | (e) | 1.60 | (25.8%) | 1.43 | (22.9%) | 0.69 | (11.1%) | 0.46 | (7.5%) | 2.04 | (32.8%) | 6.22 | |
| EH | (b) | 0.71 | (16.7%) | 0.89 | (21.1%) | 0.37 | (8.8%) | 0.53 | (12.5%) | 1.73 | (40.9%) | 4.21 | |
| | (d) | 0.67 | (15.2%) | 0.98 | (22.0%) | 0.87 | (19.5%) | 0.29 | (6.5%) | 1.63 | (36.8%) | 4.44 | |
| | (c) | 1.26 | (22.0%) | 1.16 | (20.2%) | 0.61 | (10.6%) | 0.60 | (10.6%) | 2.10 | (36.6%) | 5.73 | |
| | (f) | 1.01 | (15.8%) | 1.58 | (24.7%) | 1.34 | (20.9%) | 0.49 | (7.6%) | 1.99 | (31.0%) | 6.42 | |
| | (a) | 2.10 | (30.3%) | 1.43 | (20.6%) | 0.73 | (10.6%) | 0.50 | (7.2%) | 2.17 | (31.3%) | 6.93 | |
| | (e) | 0.65 | (13.9%) | 1.12 | (23.9%) | 0.76 | (16.2%) | 0.46 | (9.8%) | 1.70 | (36.2%) | 4.68 | |
| | Níquel | | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 0.00 | (0.0%) | 1.13 | (11.0%) | 1.49 | (14.5%) | 0.95 | (9.2%) | 6.72 | (65.3%) | 10.29 | |
| | (d) | 0.31 | (2.7%) | 0.85 | (7.5%) | 0.54 | (4.7%) | 1.98 | (17.3%) | 7.76 | (67.8%) | 11.44 | |
| | (c) | 0.89 | (7.0%) | 1.43 | (11.3%) | 1.49 | (11.7%) | 2.46 | (19.4%) | 6.44 | (50.6%) | 12.71 | |
| | (f) | 3.48 | (12.9%) | 1.74 | (6.4%) | 3.11 | (11.5%) | 5.87 | (21.7%) | 12.79 | (47.4%) | 26.99 | |
| | (a) | 2.07 | (12.3%) | 3.12 | (18.5%) | 2.88 | (17.1%) | 1.91 | (11.4%) | 6.85 | (10.7%) | 16.84 | |
| | (e) | 1.49 | (6.6%) | 2.70 | (12.0%) | 2.79 | (12.4%) | 2.44 | (10.8%) | 13.11 | (58.2%) | 22.53 | |
| EH | (b) | 0.00 | (0.0%) | 0.12 | (1.7%) | 1.24 | (18.4%) | 1.54 | (22.8%) | 3.84 | (57.0%) | 6.73 | |
| | (d) | 0.17 | (1.5%) | 1.65 | (14.9%) | 3.07 | (27.8%) | 2.21 | (20.0%) | 3.97 | (35.9%) | 11.07 | |
| | (c) | 0.40 | (4.2%) | 0.67 | (6.9%) | 0.90 | (9.3%) | 1.63 | (16.9%) | 6.05 | (62.7%) | 9.65 | |
| | (f) | 0.44 | (3.5%) | 1.34 | (10.6%) | 3.89 | (30.8%) | 2.46 | (19.5%) | 4.49 | (35.6%) | 12.62 | |
| | (a) | 0.70 | (6.8%) | 0.85 | (8.2%) | 1.10 | (10.7%) | 1.53 | (14.9%) | 6.12 | (59.4%) | 10.30 | |
| | (e) | 0.26 | (2.6%) | 1.15 | (11.6%) | 1.90 | (19.1%) | 1.95 | (19.6%) | 4.70 | (47.2%) | 9.97 | |
| | Crómio |) | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 2.63 | (15.4%) | 14.46 | (84.6%) | 17.10 | |
| | (d) | 0.39 | (1.6%) | 0.23 | (1.0%) | 0.87 | (3.6%) | 6.73 | (27.6%) | 16.18 | (66.3%) | 24.40 | |
| | (c) | 0.00 | (0.0%) | 0.07 | (0.3%) | 2.05 | (9.2%) | 7.50 | (33.6%) | 12.73 | (57.0%) | 22.34 | |
| | (f) | 8.89 | (5.6%) | 5.39 | (3.4%) | 34.80 | (21.9%) | 48.24 | (30.3%) | 61.67 | (38.3%) | 158.99 | |
| | (a) | 1.34 | (5.3%) | 0.00 | (0.0%) | 4.66 | (18.3%) | 7.23 | (28.4%) | 12.22 | (48.0%) | 25.44 | |
| | (e) | 1.75 | (4.2%) | 0.81 | (1.9%) | 6.97 | (16.7%) | 10.37 | (24.8%) | 21.95 | (52.5%) | 41.85 | |
| EH | (b) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.18 | (1.5%) | 4.14 | (33.1%) | 8.20 | (65.5%) | 12.52 | |
| | (d) | 0.00 | (0.0%) | 0.00 | (0.0%) | 1.72 | (9.9%) | 6.09 | (34.8%) | 9.68 | (55.3%) | 17.49 | |
| | (c) | 0.17 | (0.9%) | 0.00 | (0.0%) | 1.42 | (7.5%) | 4.74 | (25.3%) | 12.44 | (66.3%) | 18.77 | |
| | (f) | 2.25 | (5.7%) | 1.09 | (2.7%) | 14.76 | (37.5%) | 8.82 | (22.3%) | 12.62 | (31.9%) | 39.54 | |
| | (a) | 0.52 | (2.3%) | 0.00 | (0.0%) | 2.33 | (10.4%) | 6.19 | (27.7%) | 13.28 | (59.5%) | 22.33 | |
| | (e) | 0.38 | (1.8%) | 0.06 | (0.3%) | 4.31 | (19.7%) | 6.42 | (29.3%) | 10.73 | (49.0%) | 21.91 | |

Cobre, chumbo e zinco

Solos

O Cu, Pb e Zn têm sido associados em estudos ambientais, desenvolvidos em bacias hidrográficas urbanas e agrícolas, devido à sua presença concomitante em efluentes urbanos e em fertilizantes e pesticidas (Xue, et al., 2000; Sakson, et al., 2018).

No presente estudo observou-se que estes elementos, principalmente o Zn, ocorrem em proporções consideráveis na fração fracamente redutível (#5). O Cu é uma exceção nos solos de Vizela, apresentando um conteúdo reduzido nesta fração (Figuras 24 e 25, Tabela 41).

Nas frações mais lábeis, os teores distribuem-se pelas diferentes fases, mas a trocável e a facilmente redutível (óxidos de Mn) retêm cerca de 40-58% do Cu e 35-50% do Pb. A fração orgânica retém, proporcionalmente, menores quantidades de Pb. O Zn ocorre como catião de troca (11-25%).

Os solos vitícolas e de fruteiras, em ambas as bacias, apresentaram uma maior proporção de Cu distribuido pelas frações geoquímicas mais móveis (#1, #2, #3), sugerindo que a sua presença deriva da atividade antrópica, em particular da aplicação de produtos fitofármacos (Patinha et al., 2018).

Comparando os tipos de uso de solo entre as bacias hidrográficas observa-se, de forma geral, que em Vizela, onde os teores totais de Cu, Pb e Zn são superiores, a proporção de metais nas frações mais lábeis (#1, #2, #3) são também superiores, indicando uma maior suscetibilidade a perdas nos solos desta bacia.

Sedimentos

A distribuição dos teores de metais nas fases geoquímicas da fração <2 mm, segue um padrão similar ao dos solos em termos de contribuição para os teores totais (Figura 24 e 25; Tabelas 42 e 43), com concentração superior nas fases mais móveis (#1, #2, #3) e moderadamente redutível (#5), com exceção do Cu, em Vizela, que ocorre nesta fração em quantidades reduzidas. No entanto, observa-se uma diminuição das proporções relativas de Pb associadas a óxidos amorfos de Fe (#3) e um aumento de Zn associado aos óxidos e hidróxidos de Mn (#2).

Quando comparada com a fração <2 mm, a distribuição de teores nas fases geoquímicas da fração <63 µm é similar em Vilariça, mas em Vizela é irregular, em particular o Cu e Pb. Nesta bacia, a

fração residual é menos importante na retenção de Cu e Pb. A fração óxidos de Fe amorfos (#3) retém proporções mais elevadas de Cu e Pb, e também o Zn em Vilariça, relativamente à fração #2, e a fração orgânica (#4) retém parte do Pb.

Na fração <63 μ m, as amostras de sedimentos apresentam uma elevada percentagem de Cu associado a óxidos de Fe amorfos (Vilariça: 16-60 %; Vizela: 47-73 %), principalmente na EH, em que se verifica um decréscimo concomitante de teores associados a #1 e #2. Em Vilariça, nos locais (iii), (ii) e (i), as percentagens de Cu diminuem na fração moderadamente redutível (#5). Em Vizela, a concentração na fase de óxidos amorfos de Fe (#3) é mais acentuada.

O Pb predomina na fração trocável (#1) (Vilariça: 16-43 %; Vizela: 13-46 %), e nas frações redutíveis, em associação com óxidos e hidróxidos de Mn e óxidos de Fe cristalinos e amorfos [pontos (v), (iv), (iii), (i)]. Este elemento demonstra alguma afinidade com a fração orgânica (#3), em Vizela, ocorrendo em percentagens moderadamente elevadas em algumas amostras (d, f, e).

Os teores mais elevados de Zn ocorrem nas frações moderadamente redutível (#5- Vilariça: 23-72%; Vizela: 23-57%), trocável (#1 - Vilariça: 13-37%; Vizela: 8-39%), e redutível (#2 - Vilariça: 8-29%; Vizela: 14-30%). Este elemento demonstra pouca afinidade com a fração orgânica (#3), ocorrendo em proporções inferiores a ca.7%. De montante para jusante, na fração <63 µm, em Vilariça, ES, há uma diminuição dos teores, com diminuição da proporção de Zn nas frações mais lábeis; em Vizela há um incremento de teores, com aumento da proporção de Zn nas frações mais lábeis.

A soma das frações mais móveis (#1+#2+#3), em Vilariça, fração <2 mm, constitui 45-90% para o Cu e 65-89% para o Pb, em relação ao total do fracionamento. As amostras (i), (ii) (#1 e #2) e (iii) (#2) apresentaram teores de Cu acima do TEL (35.7 mgL^{-1}). Na fração <63 µm, as proporções relativas de Cu nas frações mais móveis são mais elevadas na ES [73-86% (ES); 50-88% (EH)], sendo os teores retidos em cada fração superiores ao TEL (41-123 mgL⁻¹; TEL-35.7 mgL⁻¹), com exceção das amostras, (i), (ii), em #1 e #2, e (iii), em #2, localizadas a jusante. O Pb apresenta um teor ligeiramente superior ao TEL em (iv), na EH. Nesta bacia, os teores de Zn na fração mais lábil são inferiores aos valores de referência.

Em Vizela, na fração <2 mm, 87-92% do Cu e 53-92% do Pb ocorrem no conjunto destas frações. As amostras (a) (#1 e #2) e (d), (c), (e) (#2) apresentaram também teores de Cu acima do TEL. Na fração <63 µm, os teores de Cu são superiores ao TEL na #1 (exceto em (e)), na #2, em (d) e (c), e na #3 todas as amostras apresentaram teores 4-7 vezes maiores do que este valor de referência. Na EH, os teores na #3 mantém-se cerca de 3 vezes superiores a TEL, em (d), (c), (f) e (e). O Pb apresenta teores ligeiramente superiores ao TEL nas amostras (d) e (f), na ES, e (d) na EH. O Zn também apresentou teores 2 vezes superiores ao TEL nos pontos mais a jusante (f), (a) e (e), na #1, e em (e) na #2.

A análise da distribuição dos teores de Cu, Pb e Zn indica-nos que estes metais estão potencialmente disponíveis para o ambiente aquático, em particular o Cu e Pb, uma vez que uma parte destes elementos estão associados às fases mais instáveis - na forma solúvel ou retidos nos locais de troca – e também retidos em óxidos de Mn facilmente redutíveis. Em Vizela, os teores de Zn são relativamente mais elevados nos pontos mais a jusante, localizados na zona de maior pressão urbana e industrial.



Figura 24. Distribuição dos teores de cobre, chumbo e de zinco pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 μ m, ES e EH) de Vilariça.



Figura 25. Distribuição dos teores de cobre, chumbo e de zinco pelas várias frações geoquímicas, nas amostras de solos (A) e de sedimentos (B – fração <2mm; C – fração 63 μ m, ES e EH) de Vizela.

| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | uso do | Ŧ | #1 | ÷ | #2 | ÷ | #3 | | #4 | ÷ | #5 | total |
|---|----------|-------|---------|-------|---------|-------|-------------------------|------|---------|-------|---------|-------|
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | solo | | | | | n | ng kg ⁻¹ (%) |) | | | | |
| | | | | | | Vilar | riça | | | | | |
| $ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | Co | obre | | | | | | | | | | |
| $ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | horta | 9.91 | (19.8%) | 11.22 | (22.5%) | 7.07 | (14.2%) | 7.28 | (14.6%) | 14.48 | (29.0%) | 49.96 |
| $ fruteira 10.11 (22.8\%) 11.50 (26.0\%) 6.34 (14.3\%) 4.92 (11.1\%) 11.42 (25.8\%) 44.29 \\ mato 7.53 (21.5\%) 6.98 (20.0\%) 4.05 (11.6\%) 6.61 (18.9\%) 9.79 (28.0\%) 34.96 \\ olival 13.15 (18.2\%) 15.17 (21.0\%) 10.87 (15.0\%) 9.26 (12.8\%) 23.89 (33.0\%) 72.33 \\ \hline therefore the term of ter$ | vinha | 10.40 | (30.1%) | 9.56 | (27.7%) | 8.05 | (23.3%) | 6.51 | (18.9%) | 0.00 | (0.0%) | 34.51 |
| $ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 10.11 | (22.8%) | 11.50 | (26.0%) | 6.34 | (14.3%) | 4.92 | (11.1%) | 11.42 | (25.8%) | 44.29 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | mato | 7.53 | (21.5%) | 6.98 | (20.0%) | 4.05 | (11.6%) | 6.61 | (18.9%) | 9.79 | (28.0%) | 34.96 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 13.15 | (18.2%) | 15.17 | (21.0%) | 10.87 | (15.0%) | 9.26 | (12.8%) | 23.89 | (33.0%) | 72.33 |
| | Ch | umbo | | | | | | | | | | |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | horta | 2.75 | (27.4%) | 2.10 | (20.9%) | 2.26 | (22.5%) | 0.65 | (6.4%) | 2.30 | (22.8%) | 10.06 |
| $ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | vinha | 1.89 | (23.3%) | 1.28 | (15.8%) | 2.35 | (29.1%) | 0.47 | (5.8%) | 2.11 | (26.1%) | 8.09 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 2.68 | (22.9%) | 2.26 | (19.3%) | 2.67 | (22.8%) | 0.24 | (2.1%) | 3.85 | (32.9%) | 11.70 |
| $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | mato | 2.75 | (24.4%) | 2.14 | (18.9%) | 2.09 | (18.5%) | 0.28 | (2.4%) | 4.05 | (35.8%) | 11.30 |
| $ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 2.76 | (27.0%) | 1.98 | (19.4%) | 2.59 | (25.3%) | 1.07 | (10.5%) | 1.81 | (17.7%) | 10.22 |
| $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | Ziı | nco | | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | horta | 5.60 | (12.5%) | 2.98 | (6.7%) | 3.53 | (7.9%) | 5.05 | (11.3%) | 27.58 | (61.6%) | 44.74 |
| $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | vinha | 6.77 | (23.7%) | 2.63 | (9.2%) | 3.02 | (10.6%) | 4.53 | (15.8%) | 11.64 | (40.7%) | 28.60 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 7.61 | (15.0%) | 4.14 | (8.1%) | 3.80 | (7.5%) | 4.07 | (8.0%) | 31.15 | (61.3%) | 50.77 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | mato | 6.69 | (17.3%) | 3.50 | (9.0%) | 2.23 | (5.8%) | 4.73 | (12.2%) | 21.54 | (55.7%) | 38.70 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | olival | 5.02 | (11.2%) | 2.41 | (5.4%) | 3.10 | (6.9%) | 4.93 | (11.0%) | 29.21 | (65.4%) | 44.68 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | | | | | | Vize | ela | | | | | |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | Co | obre | | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | horta | 10.29 | (13.7%) | 11.38 | (15.1%) | 42.96 | (57.0%) | 5.63 | (7.5%) | 5.06 | (6.7%) | 75.31 |
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | vinha | 12.36 | (34.7%) | 12.25 | (34.4%) | 7.68 | (21.5%) | 2.91 | (8.2%) | 0.45 | (1.3%) | 35.65 |
| $\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $ | fruteira | 15.14 | (29.7%) | 14.39 | (28.2%) | 14.49 | (28.4%) | 3.63 | (7.1%) | 3.39 | (6.6%) | 51.04 |
| forragem 8.42 (18.0%) 10.22 (21.9%) 18.19 (38.9%) 5.57 (11.9%) 4.35 (9.3%) 46.76 Chumbo <td>mato</td> <td>8.65</td> <td>(20.6%)</td> <td>8.98</td> <td>(21.4%)</td> <td>13.46</td> <td>(32.1%)</td> <td>7.25</td> <td>(17.3%)</td> <td>3.59</td> <td>(8.6%)</td> <td>41.93</td> | mato | 8.65 | (20.6%) | 8.98 | (21.4%) | 13.46 | (32.1%) | 7.25 | (17.3%) | 3.59 | (8.6%) | 41.93 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | forragem | 8.42 | (18.0%) | 10.22 | (21.9%) | 18.19 | (38.9%) | 5.57 | (11.9%) | 4.35 | (9.3%) | 46.76 |
| horta 5.38 (28.0%) 1.77 (9.2%) 5.47 (28.5%) 1.10 (5.8%) 5.46 (28.5%) 19.19 vinha 3.49 (40.0%) 1.99 (22.8%) 1.45 (16.6%) 0.23 (2.6%) 1.57 (18.0%) 8.74 fruteira 3.94 (31.9%) 0.74 (6.0%) 2.75 (22.3%) 0.12 (1.0%) 4.79 (38.8%) 12.33 mato 5.77 (43.7%) 0.89 (6.7%) 3.24 (24.5%) 0.29 (2.2%) 3.02 (22.9%) 13.21 forragem 5.45 (42.4%) 1.04 (8.1%) 2.94 (22.9%) 0.09 (0.7%) 3.33 (25.9%) 12.84 Zinco Zinco Morta 22.25 (24.7%) 20.13 (22.4%) 11.40 (12.7%) 4.46 (5.0%) 31.75 (35.3%) 89.99 vinha 8.47 (21.6%) 4.79 (12.2%) 3.51 (8.9%) 2.83 (7.2%) 19.63 (50.0%) 39.22 fruteira 10.20 <td< td=""><td>Ch</td><td>umbo</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<> | Ch | umbo | | | | | | | | | | |
| vinha3.49(40.0%)1.99(22.8%)1.45(16.6%)0.23(2.6%)1.57(18.0%)8.74fruteira3.94(31.9%)0.74(6.0%)2.75(22.3%)0.12(1.0%)4.79(38.8%)12.33mato5.77(43.7%)0.89(6.7%)3.24(24.5%)0.29(2.2%)3.02(22.9%)13.21forragem5.45(42.4%)1.04(8.1%)2.94(22.9%)0.09(0.7%)3.33(25.9%)12.84Zincohorta22.25(24.7%)20.13(22.4%)11.40(12.7%)4.46(5.0%)31.75(35.3%)89.99vinha8.47(21.6%)4.79(12.2%)3.51(8.9%)2.83(7.2%)19.63(50.0%)39.22fruteira10.20(18.7%)5.79(10.6%)3.13(5.7%)3.53(6.5%)31.94(58.5%)54.59mato6.79(16.0%)4.46(10.5%)2.72(6.4%)4.05(9.5%)24.54(57.7%)42.56forragem9.71(16.7%)7.02(12.1%)5.62(9.7%)3.88(6.7%)31.78(54.8%)58.01 | horta | 5.38 | (28.0%) | 1.77 | (9.2%) | 5.47 | (28.5%) | 1.10 | (5.8%) | 5.46 | (28.5%) | 19.19 |
| fruteira3.94(31.9%)0.74(6.0%)2.75(22.3%)0.12(1.0%)4.79(38.8%)12.33mato5.77(43.7%)0.89(6.7%)3.24(24.5%)0.29(2.2%)3.02(22.9%)13.21forragem5.45(42.4%)1.04(8.1%)2.94(22.9%)0.09(0.7%)3.33(25.9%)12.84Zincohorta22.25(24.7%)20.13(22.4%)11.40(12.7%)4.46(5.0%)31.75(35.3%)89.99vinha8.47(21.6%)4.79(12.2%)3.51(8.9%)2.83(7.2%)19.63(50.0%)39.22fruteira10.20(18.7%)5.79(10.6%)3.13(5.7%)3.53(6.5%)31.94(58.5%)54.59mato6.79(16.0%)4.46(10.5%)2.72(6.4%)4.05(9.5%)24.54(57.7%)42.56forragem9.71(16.7%)7.02(12.1%)5.62(9.7%)3.88(6.7%)31.78(54.8%)58.01 | vinha | 3.49 | (40.0%) | 1.99 | (22.8%) | 1.45 | (16.6%) | 0.23 | (2.6%) | 1.57 | (18.0%) | 8.74 |
| mato 5.77 (43.7%) 0.89 (6.7%) 3.24 (24.5%) 0.29 (2.2%) 3.02 (22.9%) 13.21 forragem 5.45 (42.4%) 1.04 (8.1%) 2.94 (22.9%) 0.09 (0.7%) 3.33 (25.9%) 12.84 Zinco </td <td>fruteira</td> <td>3.94</td> <td>(31.9%)</td> <td>0.74</td> <td>(6.0%)</td> <td>2.75</td> <td>(22.3%)</td> <td>0.12</td> <td>(1.0%)</td> <td>4.79</td> <td>(38.8%)</td> <td>12.33</td> | fruteira | 3.94 | (31.9%) | 0.74 | (6.0%) | 2.75 | (22.3%) | 0.12 | (1.0%) | 4.79 | (38.8%) | 12.33 |
| forragem 5.45 (42.4%) 1.04 (8.1%) 2.94 (22.9%) 0.09 (0.7%) 3.33 (25.9%) 12.84 Zinco Invita 22.25 (24.7%) 20.13 (22.4%) 11.40 (12.7%) 4.46 (5.0%) 31.75 (35.3%) 89.99 vinha 8.47 (21.6%) 4.79 (12.2%) 3.51 (8.9%) 2.83 (7.2%) 19.63 (50.0%) 39.22 fruteira 10.20 (18.7%) 5.79 (10.6%) 3.13 (5.7%) 3.53 (6.5%) 31.94 (58.5%) 54.59 mato 6.79 (16.0%) 4.46 (10.5%) 2.72 (6.4%) 4.05 (9.5%) 24.54 (57.7%) 42.56 forragem 9.71 (16.7%) 7.02 (12.1%) 5.62 (9.7%) 3.88 (6.7%) 31.78 (54.8%) 58.01 | mato | 5.77 | (43.7%) | 0.89 | (6.7%) | 3.24 | (24.5%) | 0.29 | (2.2%) | 3.02 | (22.9%) | 13.21 |
| Zinco horta 22.25 (24.7%) 20.13 (22.4%) 11.40 (12.7%) 4.46 (5.0%) 31.75 (35.3%) 89.99 vinha 8.47 (21.6%) 4.79 (12.2%) 3.51 (8.9%) 2.83 (7.2%) 19.63 (50.0%) 39.22 fruteira 10.20 (18.7%) 5.79 (10.6%) 3.13 (5.7%) 3.53 (6.5%) 31.94 (58.5%) 54.59 mato 6.79 (16.0%) 4.46 (10.5%) 2.72 (6.4%) 4.05 (9.5%) 24.54 (57.7%) 42.56 forragem 9.71 (16.7%) 7.02 (12.1%) 5.62 (9.7%) 3.88 (6.7%) 31.78 (54.8%) 58.01 | forragem | 5.45 | (42.4%) | 1.04 | (8.1%) | 2.94 | (22.9%) | 0.09 | (0.7%) | 3.33 | (25.9%) | 12.84 |
| horta22.25(24.7%)20.13(22.4%)11.40(12.7%)4.46(5.0%)31.75(35.3%)89.99vinha8.47(21.6%)4.79(12.2%)3.51(8.9%)2.83(7.2%)19.63(50.0%)39.22fruteira10.20(18.7%)5.79(10.6%)3.13(5.7%)3.53(6.5%)31.94(58.5%)54.59mato6.79(16.0%)4.46(10.5%)2.72(6.4%)4.05(9.5%)24.54(57.7%)42.56forragem9.71(16.7%)7.02(12.1%)5.62(9.7%)3.88(6.7%)31.78(54.8%)58.01 | Zii | nco | | | | | | | | | | |
| vinha8.47(21.6%)4.79(12.2%)3.51(8.9%)2.83(7.2%)19.63(50.0%)39.22fruteira10.20(18.7%)5.79(10.6%)3.13(5.7%)3.53(6.5%)31.94(58.5%)54.59mato6.79(16.0%)4.46(10.5%)2.72(6.4%)4.05(9.5%)24.54(57.7%)42.56forragem9.71(16.7%)7.02(12.1%)5.62(9.7%)3.88(6.7%)31.78(54.8%)58.01 | horta | 22.25 | (24.7%) | 20.13 | (22.4%) | 11.40 | (12.7%) | 4.46 | (5.0%) | 31.75 | (35.3%) | 89.99 |
| fruteira10.20 (18.7%)5.79 (10.6%)3.13 (5.7%)3.53 (6.5%)31.94 (58.5%)54.59mato6.79 (16.0%)4.46 (10.5%)2.72 (6.4%)4.05 (9.5%)24.54 (57.7%)42.56forragem9.71 (16.7%)7.02 (12.1%)5.62 (9.7%)3.88 (6.7%)31.78 (54.8%)58.01 | vinha | 8.47 | (21.6%) | 4.79 | (12.2%) | 3.51 | (8.9%) | 2.83 | (7.2%) | 19.63 | (50.0%) | 39.22 |
| mato 6.79 (16.0%) 4.46 (10.5%) 2.72 (6.4%) 4.05 (9.5%) 24.54 (57.7%) 42.56 forragem 9.71 (16.7%) 7.02 (12.1%) 5.62 (9.7%) 3.88 (6.7%) 31.78 (54.8%) 58.01 | fruteira | 10.20 | (18.7%) | 5.79 | (10.6%) | 3.13 | (5.7%) | 3.53 | (6.5%) | 31.94 | (58.5%) | 54.59 |
| forragem 9.71 (16.7%) 7.02 (12.1%) 5.62 (9.7%) 3.88 (6.7%) 31.78 (54.8%) 58.01 | mato | 6.79 | (16.0%) | 4.46 | (10.5%) | 2.72 | (6.4%) | 4.05 | (9.5%) | 24.54 | (57.7%) | 42.56 |
| | forragem | 9.71 | (16.7%) | 7.02 | (12.1%) | 5.62 | (9.7%) | 3.88 | (6.7%) | 31.78 | (54.8%) | 58.01 |

Tabela 41. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos solos, de acordo com o uso do solo, de Vilariça e de Vizela.

| | | ŧ | #1 | 4 | #2 | Ŧ | #3 | | #4 | ŧ | ŧ5 | total |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|---------|-------------------------|-------|---------|-------|---------|--------|
| epoca | ponto - | | | | | n | ng kg ⁻¹ (%) |) | | | | |
| | | | | | | Sedimen | tos < 2mm | ı | | | | |
| | Cobre | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 19.50 | (23.1%) | 19.74 | (23.4%) | 18.83 | (22.4%) | 6.92 | (8.2%) | 19.28 | (22.9%) | 84.27 |
| | (v) | 26.34 | (24.4%) | 25.89 | (24.0%) | 15.43 | (14.3%) | 7.42 | (6.9%) | 32.90 | (30.5%) | 107.98 |
| | (iv) | 23.05 | (21.6%) | 31.09 | (29.2%) | 14.52 | (13.6%) | 8.72 | (8.2%) | 29.22 | (27.4%) | 106.60 |
| | (iii) | 29.55 | (25.0%) | 38.10 | (32.2%) | 18.62 | (15.7%) | 12.00 | (10.1%) | 20.14 | (17.0%) | 118.40 |
| | (ii) | 55.92 | (39.4%) | 42.61 | (30.0%) | 14.65 | (10.3%) | 10.84 | (7.6%) | 18.08 | (12.7%) | 142.09 |
| | (i) | 39.97 | (22.7%) | 67.54 | (38.4%) | 25.75 | (14.6%) | 20.34 | (11.5%) | 22.51 | (12.8%) | 176.11 |
| EH | (vi) | 4.20 | (18.7%) | 3.61 | (16.1%) | 5.29 | (23.5%) | 2.41 | (10.7%) | 6.96 | (31.0%) | 22.48 |
| | (v) | 3.19 | (12.4%) | 2.58 | (10.1%) | 5.81 | (22.6%) | 2.14 | (8.3%) | 11.93 | (46.5%) | 25.64 |
| | (iv) | 4.26 | (16.4%) | 3.45 | (13.3%) | 4.81 | (18.5%) | 2.29 | (8.8%) | 11.22 | (43.1%) | 26.03 |
| | (iii) | 5.46 | (17.4%) | 3.12 | (9.9%) | 13.97 | (44.5%) | 3.67 | (11.7%) | 5.16 | (16.4%) | 31.37 |
| | (ii) | 5.72 | (16.2%) | 2.40 | (6.8%) | 14.13 | (40.0%) | 6.82 | (19.3%) | 6.26 | (17.7%) | 35.32 |
| | (i) | 15.29 | (47.1%) | 7.68 | (23.7%) | 6.12 | (18.8%) | 2.37 | (7.3%) | 1.00 | (3.1%) | 32.45 |
| | Chum | bo | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 9.11 | (44.2%) | 5.09 | (24.7%) | 2.89 | (14.0%) | 0.68 | (3.3%) | 2.84 | (13.8%) | 20.61 |
| | (v) | 6.82 | (28.0%) | 10.62 | (43.6%) | 1.69 | (6.9%) | 0.41 | (1.7%) | 4.83 | (19.8%) | 24.37 |
| | (iv) | 4.83 | (33.8%) | 4.59 | (32.2%) | 0.42 | (3.0%) | 0.65 | (4.6%) | 3.77 | (26.4%) | 14.26 |
| | (iii) | 5.62 | (36.4%) | 4.03 | (26.1%) | 1.59 | (10.3%) | 0.40 | (2.6%) | 3.80 | (24.6%) | 15.43 |
| | (ii) | 8.12 | (41.8%) | 4.41 | (22.7%) | 0.08 | (0.4%) | 0.34 | (1.8%) | 6.47 | (33.3%) | 19.42 |
| | (i) | 6.07 | (35.6%) | 4.03 | (23.6%) | 2.45 | (14.3%) | 0.92 | (5.4%) | 3.61 | (21.1%) | 17.08 |
| EH | (vi) | 6.23 | (44.8%) | 5.07 | (36.5%) | 0.00 | (0.0%) | 0.57 | (4.1%) | 2.04 | (14.6%) | 13.91 |
| | (v) | 5.98 | (41.7%) | 5.88 | (41.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.35 | (2.4%) | 2.15 | (15.0%) | 14.37 |
| | (iv) | 3.52 | (37.1%) | 3.12 | (32.8%) | 1.81 | (19.0%) | 0.37 | (3.9%) | 0.68 | (7.2%) | 9.50 |
| | (iii) | 5.91 | (47.0%) | 3.08 | (24.5%) | 1.69 | (13.5%) | 0.57 | (4.5%) | 1.31 | (10.5%) | 12.57 |
| | (ii) | 2.78 | (36.5%) | 1.34 | (17.5%) | 2.46 | (32.2%) | 0.36 | (4.7%) | 0.69 | (9.0%) | 7.63 |
| | (i) | 1.81 | (43.6%) | 1.11 | (26.7%) | 0.00 | (0.0%) | 0.17 | (4.1%) | 1.06 | (25.6%) | 4.15 |
| | Zinco | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 12.08 | (11.6%) | 10.49 | (10.1%) | 11.20 | (10.8%) | 5.21 | (5.0%) | 64.98 | (62.5%) | 103.96 |
| | (v) | 9.96 | (8.6%) | 9.09 | (7.9%) | 9.39 | (8.1%) | 4.43 | (3.8%) | 82.76 | (71.6%) | 115.64 |
| | (iv) | 7.79 | (10.3%) | 7.26 | (9.6%) | 7.44 | (9.8%) | 3.58 | (4.7%) | 49.48 | (65.5%) | 75.55 |
| | (iii) | 14.02 | (14.3%) | 11.47 | (11.7%) | 7.72 | (7.9%) | 7.80 | (7.9%) | 57.11 | (58.2%) | 98.12 |
| | (ii) | 21.96 | (19.8%) | 12.73 | (11.5%) | 5.79 | (5.2%) | 5.05 | (4.6%) | 65.17 | (58.9%) | 110.69 |
| | (i) | 10.78 | (10.3%) | 8.94 | (8.5%) | 9.40 | (9.0%) | 8.03 | (7.7%) | 67.78 | (64.6%) | 104.94 |
| EH | (vi) | 6.40 | (10.5%) | 7.90 | (13.0%) | 7.60 | (12.5%) | 4.47 | (7.3%) | 34.57 | (56.7%) | 60.94 |
| | (v) | 4.52 | (6.8%) | 6.18 | (9.2%) | 6.85 | (10.2%) | 3.45 | (5.2%) | 45.84 | (68.6%) | 66.84 |
| | (iv) | 7.19 | (12.2%) | 6.43 | (10.9%) | 4.99 | (8.5%) | 4.75 | (8.1%) | 35.37 | (60.2%) | 58.72 |
| | (iii) | 9.86 | (14.4%) | 8.92 | (13.0%) | 7.45 | (10.9%) | 4.76 | (7.0%) | 37.42 | (54.7%) | 68.40 |
| | (ii) | 10.43 | (17.8%) | 6.94 | (11.9%) | 4.77 | (8.2%) | 4.50 | (7.7%) | 31.80 | (54.4%) | 58.43 |
| | (i) | 8.11 | (18.6%) | 7.99 | (18.3%) | 4.84 | (11.1%) | 2.93 | (6.7%) | 19.78 | (45.3%) | 43.65 |

Tabela 42. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vilariça. Continua.

Tabela 42. (Continuação).

| | Sedimentos < 63 µm | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|--------|--|--|
| | Cobr | e | | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 71.94 | (22.8%) | 60.72 | (19.2%) | 96.62 | (30.6%) | 17.58 | (5.6%) | 68.69 | (21.8%) | 315.56 | | |
| | (v) | 63.65 | (27.9%) | 42.15 | (18.5%) | 86.68 | (38.0%) | 14.67 | (6.4%) | 20.94 | (9.2%) | 228.08 | | |
| | (iv) | 106.49 | (30.9%) | 65.75 | (19.1%) | 122.73 | (35.7%) | 12.88 | (3.7%) | 36.37 | (10.6%) | 344.23 | | |
| | (iii) | 46.31 | (22.5%) | 18.15 | (8.8%) | 97.72 | (47.6%) | 17.39 | (8.5%) | 25.81 | (12.6%) | 205.38 | | |
| | (ii) | 32.27 | (26.8%) | 14.16 | (11.7%) | 50.25 | (41.7%) | 15.73 | (13.0%) | 8.18 | (6.8%) | 120.59 | | |
| | (i) | 20.57 | (20.9%) | 22.05 | (22.4%) | 40.76 | (41.4%) | 6.97 | (7.1%) | 7.99 | (8.1%) | 98.34 | | |
| EH | (vi) | 2.95 | (11.4%) | 2.78 | (10.7%) | 15.63 | (60.4%) | 2.77 | (10.7%) | 1.76 | (6.8%) | 25.89 | | |
| | (v) | 2.53 | (7.7%) | 2.11 | (6.4%) | 12.08 | (36.9%) | 3.38 | (10.3%) | 12.62 | (38.6%) | 32.73 | | |
| | (iv) | 3.08 | (12.9%) | 1.85 | (7.8%) | 6.98 | (29.3%) | 1.68 | (7.0%) | 10.25 | (43.0%) | 23.84 | | |
| | (iii) | 5.40 | (17.9%) | 2.80 | (9.3%) | 8.53 | (28.3%) | 3.86 | (12.8%) | 9.59 | (31.8%) | 30.18 | | |
| | (ii) | 5.77 | (17.4%) | 3.10 | (9.4%) | 9.23 | (27.8%) | 5.92 | (17.8%) | 9.16 | (27.6%) | 33.18 | | |
| | (i) | 62.92 | (28.0%) | 99.16 | (44.0%) | 35.95 | (16.0%) | 14.81 | (6.6%) | 12.26 | (5.4%) | 225.10 | | |
| | Chun | nbo | | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 15.64 | (31.0%) | 14.37 | (28.4%) | 2.50 | (5.0%) | 1.68 | (3.3%) | 16.33 | (32.3%) | 50.53 | | |
| | (v) | 8.61 | (22.2%) | 14.27 | (36.7%) | 4.91 | (12.6%) | 1.76 | (4.5%) | 9.27 | (23.9%) | 38.82 | | |
| | (iv) | 8.57 | (16.5%) | 10.02 | (19.3%) | 9.58 | (18.5%) | 2.53 | (4.9%) | 21.13 | (40.8%) | 51.83 | | |
| | (iii) | 6.21 | (18.6%) | 4.96 | (14.9%) | 11.09 | (33.2%) | 2.42 | (7.3%) | 8.70 | (26.1%) | 33.38 | | |
| | (ii) | 14.23 | (43.2%) | 3.74 | (11.3%) | 1.49 | (4.5%) | 2.07 | (6.3%) | 11.41 | (34.6%) | 32.95 | | |
| | (i) | 6.06 | (22.4%) | 6.60 | (24.4%) | 5.17 | (19.1%) | 0.54 | (2.0%) | 8.70 | (32.1%) | 27.07 | | |
| EH | (vi) | 12.45 | (42.3%) | 10.12 | (34.4%) | 1.38 | (4.7%) | 2.74 | (9.3%) | 2.74 | (9.3%) | 29.44 | | |
| | (v) | 9.57 | (23.4%) | 11.07 | (27.1%) | 5.13 | (12.6%) | 1.42 | (3.5%) | 13.71 | (33.5%) | 40.89 | | |
| | (iv) | 18.49 | (37.4%) | 12.83 | (26.0%) | 7.70 | (15.6%) | 1.35 | (2.7%) | 9.08 | (18.4%) | 49.44 | | |
| | (iii) | 2.60 | (20.8%) | 2.25 | (18.0%) | 0.25 | (2.0%) | 0.71 | (5.6%) | 6.70 | (53.6%) | 12.51 | | |
| | (ii) | 1.58 | (15.5%) | 1.79 | (17.6%) | 0.76 | (7.5%) | 0.66 | (6.5%) | 5.37 | (52.9%) | 10.15 | | |
| | (i) | 12.05 | (33.5%) | 10.59 | (29.5%) | 3.69 | (10.3%) | 0.76 | (2.1%) | 8.83 | (24.6%) | 35.93 | | |
| | Zinco | 0 | | | | | | | | | | | | |
| ES | (vi) | 35.38 | (16.3%) | 26.24 | (12.1%) | 16.38 | (7.6%) | 9.73 | (4.5%) | 129.02 | (59.5%) | 216.75 | | |
| | (v) | 31.85 | (22.0%) | 22.63 | (15.6%) | 13.11 | (9.1%) | 7.02 | (4.9%) | 70.02 | (48.4%) | 144.63 | | |
| | (iv) | 48.74 | (29.9%) | 30.48 | (18.7%) | 11.19 | (6.9%) | 5.93 | (3.6%) | 66.62 | (40.9%) | 162.95 | | |
| | (iii) | 31.34 | (24.3%) | 15.68 | (12.2%) | 11.50 | (8.9%) | 6.97 | (5.4%) | 63.35 | (49.2%) | 128.85 | | |
| | (ii) | 31.99 | (25.5%) | 16.56 | (13.2%) | 10.41 | (8.3%) | 5.73 | (4.6%) | 60.59 | (48.4%) | 125.28 | | |
| | (i) | 16.26 | (15.2%) | 14.21 | (13.3%) | 8.73 | (8.2%) | 4.80 | (4.5%) | 63.10 | (58.9%) | 107.10 | | |
| EH | (vi) | 15.18 | (20.6%) | 21.01 | (28.6%) | 14.09 | (19.2%) | 6.38 | (8.7%) | 16.87 | (22.9%) | 73.54 | | |
| | (v) | 4.58 | (6.2%) | 6.03 | (8.2%) | 5.97 | (8.1%) | 4.24 | (5.7%) | 52.91 | (71.8%) | 73.72 | | |
| | (iv) | 7.26 | (13.2%) | 5.81 | (10.6%) | 4.40 | (8.0%) | 3.75 | (6.8%) | 33.68 | (61.4%) | 54.89 | | |
| | (iii) | 13.74 | (19.3%) | 9.37 | (13.2%) | 2.87 | (4.0%) | 4.11 | (5.8%) | 41.01 | (57.7%) | 71.11 | | |
| | (ii) | 10.31 | (18.7%) | 6.86 | (12.4%) | 1.95 | (3.5%) | 2.74 | (5.0%) | 33.31 | (60.4%) | 55.17 | | |
| | (i) | 40.74 | (37.3%) | 23.23 | (21.2%) | 5.29 | (4.8%) | 4.53 | (4.1%) | 35.56 | (32.5%) | 109.35 | | |

| ánosa | nonto | # | #1 | 4 | #2 | 1 | #3 | | #4 | ŧ | ¥5 | total |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|----------|-------------------------|-------|---------|-------|---------|--------|
| epoca | ponto - | | | | | n | ng kg ⁻¹ (%) | | | | | |
| | | | | | | Sediment | $\cos < 2 \text{ mm}$ | 1 | | | | |
| | Cobre | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 24.31 | (26.7%) | 33.03 | (36.3%) | 22.60 | (24.8%) | 10.86 | (11.9%) | 0.18 | (0.2%) | 90.98 |
| | (d) | 24.02 | (28.5%) | 39.00 | (46.2%) | 12.23 | (14.5%) | 8.77 | (10.4%) | 0.33 | (0.4%) | 84.35 |
| | (c) | 23.34 | (26.1%) | 40.39 | (45.1%) | 15.84 | (17.7%) | 9.39 | (10.5%) | 0.53 | (0.6%) | 89.50 |
| | (f) | 26.44 | (32.1%) | 34.58 | (41.9%) | 15.18 | (18.4%) | 6.16 | (7.5%) | 0.11 | (0.1%) | 82.47 |
| | (a) | 36.49 | (32.7%) | 42.12 | (37.8%) | 19.50 | (17.5%) | 11.85 | (10.6%) | 1.57 | (1.4%) | 111.53 |
| | (e) | 25.96 | (29.1%) | 36.20 | (40.5%) | 18.69 | (20.9%) | 8.36 | (9.4%) | 0.12 | (0.1%) | 89.33 |
| EH | (b) | 2.47 | (26.5%) | 1.78 | (19.1%) | 4.18 | (44.8%) | 0.84 | (9.0%) | 0.05 | (0.5%) | 9.32 |
| | (d) | 2.98 | (32.4%) | 2.60 | (28.2%) | 2.83 | (30.8%) | 0.80 | (8.7%) | 0.00 | (0.0%) | 9.21 |
| | (c) | 3.04 | (31.3%) | 2.52 | (25.9%) | 3.16 | (32.5%) | 0.99 | (10.2%) | 0.00 | (0.0%) | 9.71 |
| | (f) | 3.69 | (36.3%) | 2.96 | (29.1%) | 2.60 | (25.6%) | 0.92 | (9.0%) | 0.00 | (0.0%) | 10.17 |
| | (a) | 6.69 | (36.8%) | 5.50 | (30.3%) | 4.04 | (22.3%) | 1.91 | (10.5%) | 0.02 | (0.1%) | 18.17 |
| | (e) | 7.00 | (40.1%) | 4.04 | (23.2%) | 4.18 | (24.0%) | 2.03 | (11.6%) | 0.18 | (1.0%) | 17.43 |
| | Chum | bo | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 3.74 | (45.9%) | 1.60 | (19.7%) | 1.61 | (19.8%) | 0.61 | (7.5%) | 0.59 | (7.2%) | 8.15 |
| | (d) | 2.46 | (39.3%) | 1.62 | (25.8%) | 0.95 | (15.1%) | 0.59 | (9.4%) | 0.66 | (10.5%) | 6.27 |
| | (c) | 3.08 | (32.4%) | 2.27 | (23.9%) | 0.12 | (1.3%) | 0.77 | (8.1%) | 3.26 | (34.3%) | 9.50 |
| | (f) | 3.84 | (50.6%) | 2.0 | (27.6%) | 0.05 | (0.7%) | 0.51 | (6.8%) | 1.08 | (14.3%) | 7.58 |
| | (a) | 3.47 | (31.1%) | 1.96 | (17.6%) | 1.22 | (10.9%) | 0.41 | (3.7%) | 4.09 | (36.7%) | 11.15 |
| | (e) | 2.61 | (35.6%) | 1.29 | (17.6%) | 0.10 | (1.3%) | 0.51 | (7.0%) | 2.82 | (38.5%) | 7.34 |
| | (b) | 0.56 | (34.1%) | 0.32 | (19.2%) | 0.45 | (27.1%) | 0.15 | (9.4%) | 0.17 | (10.2%) | 1.65 |
| EH | (b) | 0.56 | (34.1%) | 0.32 | (19.2%) | 0.45 | (27.1%) | 0.15 | (9.4%) | 0.17 | (10.2 | 1.65 |
| | (d) | 1.31 | (27.2%) | 1.25 | (26.0%) | 0.00 | (0.0%) | 0.28 | (5.9%) | 1.96 | (40.9%) | 4.80 |
| | (c) | 1.14 | (37.5%) | 0.69 | (22.6%) | 0.45 | (14.9%) | 0.18 | (5.9%) | 0.58 | (19.1%) | 3.04 |
| | (f) | 0.99 | (43.1%) | 0.50 | (21.8%) | 0.00 | (0.0%) | 0.17 | (7.4%) | 0.64 | (27.6%) | 2.30 |
| | (a) | 2.88 | (52.9%) | 2.10 | (38.6%) | 0.00 | (0.0%) | 0.28 | (5.2%) | 0.18 | (3.3%) | 5.45 |
| | (e) | 3.62 | (59.6%) | 1.26 | (20.8%) | 0.35 | (5.8%) | 0.30 | (5.0%) | 0.53 | (8.8%) | 6.07 |
| | Zinco | | | | _ | | | | | | | |
| ES | (b) | 16.77 | (19.6%) | 10.47 | (12.3%) | 8.68 | (10.2%) | 7.75 | (9.1%) | 41.78 | (48.9%) | 85.45 |
| | (d) | 13.66 | (18.1%) | 9.06 | (12.0%) | 6.19 | (8.2%) | 6.24 | (8.3%) | 40.41 | (53.5%) | 75.60 |
| | (c) | 20.33 | (23.6%) | 11.53 | (13.4%) | 9.07 | (10.5%) | 8.39 | (9.8%) | 36.71 | (42.7%) | 86.03 |
| | (f) | 18.54 | (21.8%) | 12.07 | (14.2%) | 8.13 | (9.6%) | 5.57 | (6.6%) | 40.62 | (47.8%) | 84.93 |
| | (a) | 29.48 | (26.1%) | 15.61 | (13.8%) | 8.22 | (7.3%) | 6.74 | (6.0%) | 52.83 | (46.8%) | 112.88 |
| | (e) | 17.78 | (19.9%) | 11.10 | (12.4%) | 8.53 | (9.6%) | 5.48 | (6.1%) | 46.40 | (52.0%) | 89.29 |
| EH | (b) | 7.68 | (17.3%) | 7.06 | (15.9%) | 5.92 | (13.3%) | 5.45 | (12.3%) | 18.38 | (41.3%) | 44.49 |
| | (d) | 5.85 | (13.1%) | 5.46 | (12.2%) | 4.34 | (9.7%) | 3.38 | (7.6%) | 25.71 | (57.5%) | 44.74 |
| | (c) | 7.72 | (18.4%) | 7.60 | (18.1%) | 5.70 | (13.6%) | 4.19 | (10.0%) | 16.83 | (40.0%) | 42.03 |
| | (f) | 13.81 | (22.2%) | 12.53 | (20.2%) | 7.10 | (11.4%) | 5.68 | (9.1%) | 23.04 | (37.1%) | 62.16 |
| | (a) | 18.54 | (24.0%) | 17.17 | (22.3%) | 5.29 | (6.9%) | 5.11 | (6.6%) | 31.00 | (40.2%) | 77.12 |
| | (e) | 25.91 | (31.3%) | 23.46 | (28.3%) | 3.89 | (4.7%) | 6.96 | (8.4%) | 22.65 | (27.3%) | 82.87 |

Tabela 43. Teores de Cu, Pb e Zn (mg kg⁻¹, %) pelas várias frações geoquímicas nos sedimentos (< 2 mm e < 63 μ m) para as duas épocas de amostragem, de Vizela. Continua.

Tabela 43. (Continuação).

| | Sedimentos < 63 µm | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|--------|--|
| | Cobr | e | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 36.08 | (9.4%) | 29.31 | (7.6%) | 241.39 | (62.8%) | 28.87 | (7.5%) | 48.76 | (12.7%) | 384.41 | |
| | (d) | 123.22 | (26.1%) | 75.55 | (16.0%) | 221.29 | (46.9%) | 24.88 | (5.3%) | 26.71 | (5.7%) | 471.65 | |
| | (c) | 84.04 | (20.7%) | 64.65 | (16.0%) | 190.58 | (47.0%) | 34.49 | (8.5%) | 31.54 | (7.8%) | 405.29 | |
| | (f) | 43.15 | (18.0%) | 11.01 | (4.6%) | 143.46 | (59.7%) | 20.64 | (8.6%) | 21.99 | (9.2%) | 240.25 | |
| | (a) | 48.63 | (16.5%) | 17.19 | (5.8%) | 169.43 | (57.3%) | 30.19 | (10.2%) | 30.17 | (10.2%) | 295.61 | |
| | (e) | 27.63 | (12.1%) | 14.20 | (6.2%) | 156.48 | (68.7%) | 14.51 | (6.4%) | 15.00 | (6.6%) | 227.81 | |
| EH | (b) | 1.00 | (5.3%) | 0.86 | (4.6%) | 11.16 | (58.9%) | 1.45 | (7.7%) | 4.48 | (23.6%) | 18.95 | |
| | (d) | 10.88 | (6.5%) | 5.33 | (3.2%) | 118.00 | (70.2%) | 15.59 | (9.3%) | 18.34 | (10.9%) | 168.14 | |
| | (c) | 14.53 | (8.9%) | 6.24 | (3.8%) | 90.63 | (55.4%) | 14.68 | (9.0%) | 37.59 | (23.0%) | 163.67 | |
| | (f) | 8.17 | (5.7%) | 3.89 | (2.7%) | 103.99 | (72.9%) | 11.26 | (7.9%) | 15.25 | (10.7%) | 142.57 | |
| | (a) | 5.84 | (9.4%) | 2.40 | (3.9%) | 31.93 | (51.6%) | 7.38 | (11.9%) | 14.34 | (23.2%) | 61.89 | |
| | (e) | 10.10 | (6.8%) | 4.53 | (3.0%) | 102.85 | (69.1%) | 14.95 | (10.0%) | 16.44 | (11.0%) | 148.87 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | Chur | nbo | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 13.79 | (32.6%) | 2.83 | (6.7%) | 14.12 | (33.3%) | 3.06 | (7.2%) | 8.55 | (20.2%) | 42.35 | |
| | (d) | 24.02 | (41.1%) | 11.21 | (19.2%) | 11.37 | (19.5%) | 2.68 | (4.6%) | 9.13 | (15.6%) | 58.41 | |
| | (c) | 21.16 | (35.4%) | 13.38 | (22.4%) | 16.82 | (28.1%) | 4.47 | (7.5%) | 4.02 | (6.7%) | 59.85 | |
| | (f) | 29.50 | (22.0%) | 10.03 | (7.5%) | 17.25 | (12.8%) | 33.96 | (25.3%) | 43.57 | (32.4%) | 134.30 | |
| | (a) | 14.54 | (36.9%) | 1.25 | (3.2%) | 0.28 | (0.7%) | 2.26 | (5.7%) | 21.05 | (53.4%) | 39.38 | |
| | (e) | 9.67 | (14.9%) | 4.92 | (7.6%) | 1.35 | (2.1%) | 6.14 | (9.5%) | 42.69 | (65.9%) | 64.77 | |
| EH | (b) | 2.81 | (13.1%) | 0.29 | (1.3%) | 7.12 | (33.1%) | 1.61 | (7.5%) | 9.70 | (45.1%) | 21.52 | |
| | (d) | 19.37 | (46.1%) | 4.45 | (10.6%) | 1.77 | (4.2%) | 5.66 | (13.5%) | 10.81 | (25.7%) | 42.06 | |
| | (c) | 12.53 | (30.2%) | 3.49 | (8.4%) | 11.49 | (27.7%) | 3.11 | (7.5%) | 10.85 | (26.2%) | 41.48 | |
| | (f) | 9.68 | (29.7%) | 2.51 | (7.7%) | 0.21 | (0.7%) | 6.48 | (19.9%) | 13.71 | (42.1%) | 32.59 | |
| | (a) | 9.14 | (36.4%) | 2.82 | (11.2%) | 7.74 | (30.8%) | 2.74 | (10.9%) | 2.70 | (10.8%) | 25.14 | |
| | (e) | 14.66 | (52.1%) | 3.09 | (11.0%) | 1.51 | (5.4%) | 6.53 | (23.2%) | 2.36 | (8.4%) | 28.16 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | Zinco | C | | | | | | | | | | | |
| ES | (b) | 16.06 | (11.5%) | 24.02 | (17.2%) | 14.33 | (10.3%) | 5.49 | (3.9%) | 79.65 | (57.1%) | 139.56 | |
| | (d) | 81.29 | (23.9%) | 86.23 | (25.4%) | 25.51 | (7.5%) | 16.49 | (4.8%) | 130.64 | (38.4%) | 340.16 | |
| | (c) | 94.98 | (32.8%) | 83.42 | (28.8%) | 27.27 | (9.4%) | 13.50 | (4.7%) | 70.71 | (24.4%) | 289.89 | |
| | (f) | 159.66 | (38.8%) | 84.68 | (20.6%) | 41.25 | (10.0%) | 18.39 | (4.5%) | 107.85 | (26.2%) | 411.83 | |
| | (a) | 163.78 | (37.9%) | 102.86 | (23.8%) | 50.61 | (11.7%) | 15.25 | (3.5%) | 99.94 | (23.1%) | 432.45 | |
| | (e) | 263.06 | (30.5%) | 255.99 | (29.7%) | 95.03 | (11.0%) | 29.01 | (3.4%) | 218.32 | (25.3%) | 861.41 | |
| EH | (b) | 2.92 | (8.7%) | 4.51 | (13.5%) | 4.63 | (13.8%) | 2.20 | (6.6%) | 19.20 | (57.4%) | 33.45 | |
| | (d) | 12.70 | (11.8%) | 26.55 | (24.6%) | 16.84 | (15.6%) | 7.62 | (7.1%) | 44.05 | (40.9%) | 107.77 | |
| | (c) | 29.30 | (24.2%) | 29.34 | (24.2%) | 12.61 | (10.4%) | 5.45 | (4.5%) | 44.43 | (36.7%) | 121.13 | |
| | (f) | 26.90 | (17.0%) | 40.47 | (25.6%) | 29.19 | (18.5%) | 8.06 | (5.1%) | 53.43 | (33.8%) | 158.04 | |
| | (a) | 58.78 | (37.0%) | 38.86 | (24.5%) | 16.27 | (10.3%) | 5.12 | (3.2%) | 39.64 | (25.0%) | 158.67 | |
| | (e) | 57.98 | (30.2%) | 57.48 | (30.0%) | 23.91 | (12.5%) | 8.45 | (4.4%) | 43.86 | (22.9%) | 191.68 | |

5.1.2.1. Relações entre os metais(oide) e as propriedades dos solos

As propriedades do solo desempenham um papel importante na distribuição dos metais(oide) pelas várias frações geoquímicas. A tabela 44 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, nas cinco frações geoquímicas dos solos, e as propriedades dos mesmos, em ambas as bacias hidrográficas.

Nos solos de Vilariça destacam-se as correlações significativas (p< 0.01): #1 - positivas entre Cd, Mn e Ni e a fração limo; #2 - negativa entre o Cd e o pH, e positiva entre o Cu e Ni com a fração argila; #3 - positivas entre o Co, Cu, Fe e Ni e as frações limo e argila; #4 - negativas entre o Cd, Cu, Pb e Zn e o pH; positivas entre o Cd, Co, Cu, Ni e Pb e a fração limo, e entre o Co e o Ni e a fração argila; #5, positivas entre o Cu e as frações limo e argila, e entre o Ni e a fração limo. Em Vizela, as correlações significativas identificadas foram: #2 - positivas entre o Zn e o pH, e entre o Ni e a M.O; #3 - positiva entre o As e a fração argila; #4 – negativa entre o Co e o pH; #5 positiva entre o Co, Cu e Zn e a fração limo, e entre o Co, Cu e Ni e a fração argila.

Nos sedimentos, fração <2 mm (tabela 45), em Vilariça, destacam-se as correlações significativas (p<0.01): #1 – negativas entre o Cd e Cu e o pH; #2 - negativa entre o Cd e Cu e o pH, e positivas entre o Fe e as frações limo e argila, e MO; #5 - negativa entre o Pb e o pH. Em Vizela, observaram-se as correlações significativas: #1 – negativa entre o Cu e o pH; #2 – positivas entre o As e a frações limo e argila, e entre o Co e a fração argila; e negativa entre o Cu e o pH; #3 - negativas entre o Cu e o pH, e o Zn e a fração argila; #4 - o pH negativamente com o Cu e positivamente com o Pb e Zn, e positiva entre o Ni e a MO. Considerando a soma das frações geoquímicas, em Vilariça, o Cd e de Cu apresentaram correlações negativas muito significativas com o pH. Em Vizela, o As apresentou correlação positiva com o limo, argila e MO.

Os resultados obtidos mostram que a fração fina (limo e argila) é importante na retenção de Cu, Ni, Co e Cd, nas diferentes frações geoquímicas, sendo esta relação mais expressiva em Vilariça (maioritariamente nas frações #1, #3 e #4, em Vilariça; #5, em Vizela). A fraçao fina é reconhecida como determinante na retenção de metais(oide). O pH, que influencia a adsorção, retenção e movimento dos metais(oide) nos solos, mostrou correlação com o Cd e o Zn, na #2 e Cd, Cu, Pb, Zn na #4, estas frações parecem ser mais sensíveis a varições de pH. O conteúdo em M.O. parece ser importante apenas na retenção de Ni, Co, Cu e Ni, em Vizela. Em ambiente fluvial, na fração <2 mm, para além das correlações negativas entre o Cd, Cu, Pb e o pH, e positivas entre o As, Co e Fe com a fração fina dos sedimentos, a M.O. parece influenciar, em particular, a retenção de Fe e Ni, nas frações geoquímicas #2 e #4.

| Formas | Metal(oide) | pН | Areia | Limo | Argila | M.O. | pH | Areia | Limo | Argila | M.O. |
|--------|-------------|---------|---------|----------|--------|------|--------|-------|--------|--------|-------|
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | Vilariça | | | | | Vizela | | |
| #1 | As | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Cd | n.s. | -0.70* | 0.77** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | -0.65* | 0.67* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | n.s. | -0.72** | 0.58* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | 0.60* | n.s. | n.s. | -0.64* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | 0.74** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | -0.71** | 0.86** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| #2 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | - | - | - | - | - |
| | Cd | -0.82** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | n.s. | -0.77** | n.s. | 0.71** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | 0.62* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | -0.61* | n.s. | 0.93** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.75* |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.64* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| #3 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.70* | n.s. |
| | Cd | n.s. | -0.62* | 0.66* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | -0.92** | 0.87** | 0.91** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | n.s. | -0.86** | 0.59* | 0.79** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Fe | n.s. | -0.78** | n.s. | 0.90** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | 0.61* | 0.66* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | -0.80** | n.s. | 0.82** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

Tabela 44. Coeficientes de correlação entre os teores de metais(oide) nos solos em cada fração geoquímica com as propriedades do solo. Continua.

| #4 | As | - | - | - | - | - | _ | - | - | - | - | - |
|---------|----|---------|---------|--------|--------|------|---|--------|---------|--------|--------|-------|
| | Cd | -0.64* | -0.77** | 0.81* | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | -0.68** | 0.68* | 0.62* | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | -0.86** | n.s. | 0.64* | n.s. | n.s. | | -0.62* | n.s. | n.s. | 0.70* | 0.60* |
| | Fe | n.s. | -0.63* | n.s. | 0.76** | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | 0.77** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | -0.86** | 0.70* | 0.66* | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | -0.74** | -0.73** | 0.77** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | -0.67* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| #5 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | _ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cd | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | - | - | - | - | - |
| | Co | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | -0.67* | n.s. | 0.66* | n.s. |
| | Cu | n.s. | -0.92** | 0.88** | 0.91** | n.s. | | n.s. | -0.76** | 0.64* | 0.71* | n.s. |
| | Fe | n.s. | -0.72** | 0.65* | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | 0.79** | n.s. | n.s. | | n.s. | -0.83** | 0.71** | 0.77** | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | -0.63* | 0.63* | n.s. | n.s. |
| # total | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | _ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cd | -0.73** | -0.65* | 0.70* | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | n.s. | 0.75** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | n.s. | -0.82** | 0.78** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | 0.66* | n.s. |
| | Fe | n.s. | -0.83** | 0.61* | 0.71* | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | 0.74** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | -0.81** | 0.82** | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.60* |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

| Formas | Metal(oide) | pН | Areia | Limo | Argila | M.O. | pH | Areia | Limo | Argila | M.O. |
|--------|-------------|---------|---------|----------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | | | | Vilariça | | | | | Vizela | | |
| #1 | As | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Cd | -0.89** | n.s. | -0.67* | -0.61* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Со | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | -0.68** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.78** | n.s. | n.s. | -0.61* | -0.60* |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.62* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | -0.62* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| #2 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.91** | 0.89** | 0.90** | 0.78* |
| | Cd | -0.76** | 0.60* | n.s. | -0.62* | -0.61* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Со | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.69* | 0.690* | 0.72** | n.s. |
| | Cu | -0.76** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.82** | 0.70* | -0.583* | -0.70* | -0.69* |
| | Fe | 0.60* | -0.78** | 0.76** | 0.80** | 0.75** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | -0.59* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.60* | 0.63* | 0.61* | n.s. |
| #3 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cd | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | - | - | - | - | - |
| | Со | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.58* |
| | Cu | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.86** | 0.61* | n.s. | -0.63* | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.60* | 0.74** | -0.69* | -0.72** | -0.64* |

Tabela 45. Coeficientes de correlação entre os teores de metais(oide) nos sedimentos < 2mm em cada fração geoquímica com as propriedades dos sedimentos < 2mm. Continua.

| Tabela 45. (| Continuação). |
|--------------|---------------|
|--------------|---------------|

| | | | | | | | _ | | | | | |
|--------|----|---------|------|------|------|------|---|---------|---------|--------|--------|--------|
| #4 | As | - | - | - | - | - | | - | - | - | - | - |
| | Cd | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.59* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | -0.66* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.81** | 0.60* | n.s. | -0.63* | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.80** |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | 0.83** | 0.62* | n.s. | -0.61* | -0.67* |
| | Zn | -0.57* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| #5 | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | _ | - | - | - | - | - |
| | Cd | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | - | - | - | - | - |
| | Co | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.60* |
| | Cu | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.62* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.65* | 0.67* | n.s. | -0.70* | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | -0.69** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | _ | -0.68* | 0.60* | n.s. | -0.58* | -0.62* |
| #total | As | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | _ | n.s. | -0.80** | 0.84** | 0.67** | 0.60* |
| | Cd | -0.84** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Co | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Cu | -0.71** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.60* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Fe | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Mn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | -0.56* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Ni | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Pb | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | Zn | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

5.1.3. Avaliação da contaminação e risco ecológico

Os quatro índices de contaminação aplicados no presente estudo têm como objetivo avaliar a contaminação individual de cada metal(oide), tendo como base:

- (i) a concentração do metal(oide) fator de enriquecimento (EF) e índice de geoacumulação (I_{geo});
- (ii) a especiação química do metal(oide) fator individual de contaminação (ICF);
- (iii) o risco ecológico com base nas duas frações químicas mais solúveis código de avaliação de risco (RAC).

5.1.3.1. Fator de enriquecimento

Na figura 26 encontram-se representados, em diagramas de caixa, os valores de EF determinados para os vários metais(oide) nas amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela.

Observa-se que, nas amostras de solos de Vilariça, o As, o Cd e o Cu apresentaram maior dispersão de valores, com o EF médio superior a 1.5 (As entre 0 a 19.2; Cd entre 0 a 28.2; Cu entre 2.7 a 11.9), indicando que, no que diz respeito a estes metais(oide), estas amostras se encontram enriquecidas, quer por via natural, quer antrópica. Nas amostras de Vizela, o Cu apresentou a maior amplitude de variação (entre 3.2 a 15.2), com EF médio superior a 1.5; o Co e o Zn (EF médio =1.5 e >1.5, respetivamente) apresentam, também, um ligeiro enriquecimento nos solos.

Analisando as amostras das margens, em Vilariça observa-se que o As e o Cu foram os elementos que apresentaram maior EF em ambas as épocas de amostragem, com maior incidência na EH (As na ES entre 0 a 9.5, na EH entre 0 a 13.1; Cu na ES entre 2.9 a 4.4 e na EH entre 3.5 a 12.1). Em Vizela, o Cu (EF entre 3.2 a 23.4), Pb (EF entre 0.6 a 5.2) e Zn (EF entre 1.6 a 4.5) apresentaram maior EF, na ES. Os elementos referidos atrás apresentaram EF superiores a 1.5, indicando o enriquecimento destes metais(oide) nas amostras das margens.

Relativamente às amostras de sedimentos, o As, Cu, Pb e Zn, apresentaram valores médios de EF \geq 1.5 para as amostras correspondentes à ES. Com exceção do As, observa-se que em Vizela os

valores de EF foram superiores aos registados em Vilariça, indicando maior enriquecimento destes metais.



Figura 26. Diagramas de caixa para o fator de enriquecimento de metais(oide) nas amostras de solos, margens e de sedimentos das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela. (---- EF igual a 1.5)

No caso particular do Cd, o EF é mais elevado nas margens e sedimentos em ambas as bacias hidrográficas (Figura 27). Os valores máximos obtidos excedem o valor de referência cerca de 80xs (Vilariça: ponto (i) margem direita (amostra 132) com EF de 128; e ponto (vi) sedimentos ES

(amostra 106) com EF de 118; Vizela: ponto (c) margem direita ES (amostra 80) com EF de 986; sedimentos ES e EH (amostras 109 e 127, respetivamente) com EF de 328 e 542, respetivamente). Quando comparados com os valores constantes em literatura (Palma et al., 2015; Zhu et al., 2016; Benabdelkader et al., 2018; Sojka et al., 2019), registaram-se alguns EF extremamente elevados.

As amostras de Vizela apresentam valores de EF muito elevados, comparativamente às amostras de Vilariça, em particular na ES. Considerando as características litológicas da área drenada, que não registam enriquecimento de Cd, os resultados são atribuídos a forte influência antrópica.



Figura 27. Diagrama de caixa para o fator de enriquecimento de cádmio determinado nas amostras de margens e sedimentos das bacias hidrográficas da Ribeira de Vilariça (A) e do Rio Vizela (B), para as duas épocas de amostragem.

5.1.3.2. Índice de geoacumulação

Os valores médios de I_{geo} determinados para as amostras de solos, margens e sedimentos de Vilariça e de Vizela encontram-se na tabela 46.

Tabela 46. Classificação e resultados de I_{geo} para amostras de solos, margens e sedimentos da bacia de Vilariça e de Vizela. Continua.

| Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|------|-----------|------|------|------|------|------|--|
| As Cd Co Cr Cu Fe Mn Ni Pb Z | | | | | | | | | | | | |
| solos | | 0.8 | 0.8 | -2.3 | -1.5 | 0.8 | -1.4 | -2.1 | -1.6 | -2.0 | -1.2 | |
| | Classificação - Igeo | N.C./M.C. | N.C./M.C. | N.C | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | |
| margens | ES | 1.2 | 0.2 | 0.4 | -1.1 | 0.8 | -1.1 | -0.9 | -1.2 | -1.2 | -0.5 | |
| | Classificação - Igeo | N.C./M.C. | N.C./M.C | N.C / M.C | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | |
| | EH | 1.2 | 4.0 | -2.0 | -1.1 | 1.4 | -1.2 | -1.1 | -1.1 | -1.3 | -0.4 | |
| | Classificação - Igeo | N.C./M.C. | m.C. | N.C | N.C | M.C. | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | |

| sedimentos | ES | -0.4 | 3.1 | -2.1 | -2.2 | 0.5 | -1.5 | -1.3 | -2.4 | -0.4 | -0.5 |
|------------|----------------------|-------|-------------|----------|--------|-------------|------|------|------|-----------|-----------|
| | Classificação - Igeo | N.C | m.C. | N.C | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C |
| | EH | -1.4 | -0.1 | -2.3 | -2.1 | -0.9 | -1.6 | -2.0 | -2.5 | -0.7 | -1.1 |
| | Classificação - Igeo | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C |
| | | Bacia | a hidrográf | ica de ' | Vizela | | | | | | |
| | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| solos | | 0 | 0.1 | -0.9 | -2.4 | 1.2 | -1.4 | -2.3 | -2.6 | -1.1 | -0.5 |
| | Classificação - Igeo | N.C | N.C./M.C. | N.C | N.C | M.C. | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C |
| margens | ES | 0.0 | 5 | -2.4 | -2.3 | 2.1 | -1.4 | -2.1 | -2.8 | -0.7 | 0.2 |
| | Classificação - Igeo | N.C | E.C. | N.C | N.C | M.C. / m.C. | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C / M.C |
| | EH | -0.4 | 0.7 | -2.8 | -2.0 | 1.0 | -1.4 | -2.0 | -2.6 | -1.9 | -0.1 |
| | Classificação - Igeo | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C |
| sedimentos | ES | -0.1 | 4.1 | -2.2 | -2.4 | 1.1 | -1.8 | -1.7 | -3.6 | 0.3 | 0.6 |
| | Classificação - Igeo | N.C | m.C./E.C. | N.C | N.C | M.C. | N.C | N.C | N.C | N.C / M.C | N.C / M.C |
| | EH | -0.8 | 2.8 | -3.1 | -2.8 | 0.0 | -2.2 | -2.3 | -3.8 | -0.3 | -0.5 |
| | Classificação - Igeo | N.C | M.C./m.C. | N.C | N.C | N.C / M.C | N.C | N.C | N.C | N.C | N.C |

Tabela 46. (Continuação)

N.C. – não contaminado; N.C./M.C. – não contaminado a moderadamente contaminado; M.C. – moderadamente contaminado; M.C. / m.C. – moderada a muito contaminado; m.C. – muito contaminado; m.C. / E.C. – muito a extremamente contaminado; E.C. – extremamente contaminado.

Nas amostras de solos de Vilariça registou-se um $0 < I_{geo} < 2$, indicando a existência de solos não contaminados a solos moderadamente contaminados: Cd, As e Cu = 0.8 não contaminado a moderadamente contaminado. Para os restantes metais analisados as amostras de solos classificam-se como não contaminadas. Em Vizela, Cu = 1.2, moderadamente contaminado. Os restantes metais(oide) apresentaram valores médios de $I_{geo} < 0$, revelando a não contaminação das amostras.

As margens apresentaram em Vilariça um intervalo de variação de $0 < I_{geo} < 4$, ou seja, observa-se a existência de contaminação por parte de alguns metais(oide). Na ES, os valores médios de I_{geo} indicam: As = 1.2, contaminação moderada; Cu = 0.8 e Co = 0.4, não contaminado a moderadamente contaminado. Na EH observa-se um aumento dos valores médios de I_{geo} no Cd = 4.0, muito contaminado e Cu = 1.4, contaminação moderada.

Em Vizela, o intervalo de variação foi $0 < I_{geo} < 5$. Na ES registaram-se valores médios de I_{geo} mais elevados: Cd = 5, extremamente contaminado; Cu = 2.1, moderado a muito contaminado; Zn = 0.2, não contaminado a moderadamente contaminado; os restantes metais registaram valores de $I_{geo} < 0$. Na EH observa-se uma diminuição dos valores médios: Cd = 0.7, não contaminado a

moderadamente contaminado; o Cu registou o mesmo valor de I_{geo} e classificação; os restantes metais(oide) apresentaram valores médios de $I_{geo} < 0$.

As amostras de sedimentos de Vilariça apresentaram $0 < I_{geo} < 4$, ou seja, observa-se a existência de contaminação por parte de alguns metais(oide). Na ES, o intervalo de variação foi mais alargado: Cd = 3.1, muito contaminado; Cu = 0.5, não contaminado a moderadamente contaminado; os restantes metais(oide) registaram valores $I_{geo} < 0$. Na EH, todos os metais(oide) registaram Igeo < 0, indicando a não contaminação destas amostras.

Em Vizela, as amostras de sedimentos também apresentaram um intervalo de variação dos valores médios entre $0 < I_{geo} < 5$. Na ES, os valores médios de I_{geo} : Cd = 4.1, muito a extremamente contaminado; Cu = 1.1, moderadamente contaminado; Pb = 0.3 e Zn = 0.6, não contaminado a moderadamente contaminados. Na EH observa-se uma diminuição dos valores médios de I_{geo} , apresentando o Cd um I_{geo} médio de 2.7 (moderado a muito contaminado) e os restantes metais(oide) com valor de $I_{geo} \leq 0$.

O Cd apresenta valores de I_{geo} superioees em Vilariça, sendo em ambas as bacias muito elevado, particularmente na ES. Uma vez que este metal aparece maioritariamente associado à fracção mais solúvel dos sedimentos, em períodos chuvosos sofre escorrência ou infiltração e passa com maior facilidade para a coluna de água, por essa razão os sedimentos são mais enriquecidos neste e em outros elementos com forte mobilidade, nas épocas mais secas.

5.1.3.3. Fator individual de contaminação

Na tabela 47 são apresentados os valores médios de ICF e a respetiva classificação de cada metal(oide), determinados para as amostras solos (n = 12 por bacia hidrográfica) e de sedimentos da (ES, n = 6 por bacia hidrográfica; EH, n = 6 por bacia hidrográfica), das bacias de Vilariça e de Vizela.

| | Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|---------|---------|--------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | |
| solos | | 2 | 4 | 1 | -1 | 2 | -1 | 2 | 0 | 2 | 0 | |
| | Critério - ICF | C.M. | C.C. | C.M. | C.B. | C.M. | C.B. | C.M. | C.B. | C.M. | C.B. | |
| sedimentos | ES | 0 | 12 | 1 | -1 | 8 | -1 | 4 | 0 | 1 | 0 | |
| | Critério - ICF | C.B. | C.A. | C.M. | C.B. | C.A. | C.B. | C.C. | C.B. | C.M. | C.B. | |
| | EH | 1 | 0 | 2 | 0 | 5 | 0 | 4 | 0 | 2 | 0 | |
| | Critério - ICF | C.M. | C.B. | C.M. | C.B. | C.C. | C.B. | C.C. | C.M. | C.M. | C.B. | |
| | Bacia | a hidro | gráfica | de Viz | ela | | | | | | | |
| | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | |
| solos | | 1 | 1 | 2 | 0 | 140 | -1 | 1 | 0 | 4 | 0 | |
| | Critério - ICF | C.M. | C.M. | C.M. | C.B. | C.A. | C.B. | C.M. | C.B. | C.C. | C.B. | |
| sedimentos | ES | 0 | 14 | 1 | 0 | 10 | -1 | 6 | 0 | 3 | 1 | |
| | Critério - ICF | C.B. | C.A. | C.M. | C.B. | C.A. | C.B. | C.A. | C.B. | C.M. | C.M. | |
| | EH | 0 | 3 | 1 | 0 | 5 | -1 | 4 | 0 | 4 | 1 | |
| | Critério - ICF | C.B. | C.M. | C.M. | C.B. | C.C. | C.B. | C.C. | C.B. | C.C. | C.M. | |

Tabela 47. Classificação e resultados do ICF nas amostras de solos e sedimentos da bacia de Vilariça e de Vizela.

C.B. - baixa contaminação; C.M. - contaminação moderada; C.C. - contaminação considerável; C.A. - contaminação alta.

As amostras de solos de Vilariça apresentaram -1 < ICF < 4. O Cr, Fe, Ni, Zn e V apresentaram valores médios inferiores a 0, evidenciando baixa contaminação. O As, Co, Cu e Pb apresentaram um grau de contaminação moderado. Apenas o Cd (0 < ICF < 13) apresentou um valor médio de ICF > 3, indicando contaminação considerável; três amostras, ICF > 6, são classificadas com alto grau de contaminação.

Em Vizela, os solos apresentaram -1 < ICF < 140. O Cu apresentou o valor médio de ICF mais elevado, com apenas duas amostras < 6 (contaminação considerável), as restantes evidenciam um alto grau de contaminação. O Pb, com um ICF médio = 4, é classificado com um grau de contaminação considerável. Contudo, em duas amostras o valor de ICF foi \cong 14, evidenciando um alto grau de contaminação. Os restantes metais(oide) classificam-se com grau de contaminação baixo a moderado.

Assim, as amostras de solos apresentaram um grau de contaminação ICF por ordem decrescente: Vilariça, Cd > As, Cu, Mn, Pb > Co > Ni, Zn, Cr > Fe; Vizela, Cu > Pb > Co > As, Cd, Mn > Cr, Ni, Zn, Fe. As amostras de sedimentos de Vilariça apresentaram uma diminuição dos valores médios de ICF na EH. Observa-se que, na ES, o Cd e o Cu apresentaram valores médios de ICF > 6, evidenciando um alto grau de contaminação. O Mn apresenta um grau de contaminação considerável e o Pb apresenta um grau de contaminação moderado. Os restantes metais(oide) apresentaram ICF médio ≤ 0 , indicando baixa contaminação. Na EH, nenhum metal(oide) apresentou valores médios > 6: o Cu = 5 e Mn = 4, grau de contaminação considerável; o As, Co, Pb = 1-2, grau de contaminação moderado e os restantes metais baixo grau de contaminação.

Os sedimentos de Vizela, à semelhança das observações registadas em Vilariça, apresentaram uma diminuição dos valores médios de ICF na EH, com exceção do Pb. Na ES, apenas o Cd e o Cu apresentaram valores médios de ICF superiores a 6 (alto grau de contaminação). O Mn e o Pb apresentaram um grau de contaminação considerável e os restantes metais(oide) valores médios de ICF entre -1 a 1, contaminação baixa a moderada. Na EH constata-se que nenhum metal(oide) apresenta valores médios de ICF superiores a 6. O Cd, Cu, Mn e Pb apresentam um grau de contaminação considerável e os restantes classificam-se com baixo a moderado grau de contaminação.

Assim, as amostras de sedimentos apresentaram a seguinte ordem decrescente de contaminação: em Vilariça, na ES - Cd > Cu > Mn > Co, Pb > As, Ni, Zn > Cr, Fe, na EH - Cu > Mn > Co, Pb > As > Cd, Cr, Fe, Ni, Zn; em Vizela, na EH, Cd > Cu > Mn > Pb > Co, Zn > As, Cr, Ni, Fe; na ES, Cu > Mn, Pb > Cd > Co, Zn > As, Cr, Ni, Fe.

5.1.3.4. Avaliação de risco ecotoxicológico – RAC

Nas tabelas 48 estão descriminados os valores médios de RAC e a respetiva classificação para os metais(oide) analisados nas amostras solos (n = 12 por bacia hidrográfica) e sedimentos (ES: n = 6 por bacia hidrográfica; EH: n = 6 por bacia hidrográfica), das bacias de Vilariça e de Vizela.

| Bacia hidrográfica de Vilariça | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|---------|---------|---------|-------|------|------|--------|------|------|------|--|--|
| | As Cd Co Cr Cu Fe Mn Ni Pb | | | | | | | | | | | | |
| solos | | 0 | 9 | 28 | 3 | 22 | 2 | 38 | 5 | 24 | 16 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.B. | R.M. | R.B. | R.M. | R.B. | R.A. | R.B. | R.M. | R.M. | | |
| sedimentos | ES | 0 | 44 | 23 | 2 | 25 | 2 | 56 | 10 | 26 | 22 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.A. | R.M. | R.B. | R.M. | R.B. | R.M.A. | R.B. | R.M. | R.M. | | |
| | EH | 0 | 48 | 24 | 1 | 16 | 1 | 57 | 8 | 29 | 19 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.A. | R.M. | R.B. | R.M. | R.B. | R.M.A. | R.B. | R.M. | R.M. | | |
| | Bac | ia hidı | ográfic | ca de V | izela | | | | | | | | |
| | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | | |
| solos | | 0 | 11 | 22 | 4 | 23 | 4 | 35 | 3 | 38 | 19 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.M. | R.M. | R.B. | R.M. | R.B. | R.A. | R.B. | R.A. | R.M. | | |
| sedimentos | ES | 0 | 40 | 27 | 3 | 17 | 2 | 63 | 7 | 30 | 29 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.A. | R.M. | R.B. | R.M. | R.B. | R.M.A. | R.B. | R.M. | R.M. | | |
| | EH | 0 | 36 | 19 | 2 | 7 | 1 | 60 | 3 | 35 | 22 | | |
| | Critério - RAC | R.B. | R.A. | R.M. | R.B. | R.B. | R.B. | R.M.A. | R.B. | R.A. | R.M. | | |

Tabela 48. Avaliação da disponibilidade da fração #1 nas amostras de solos e sedimentos da bacia de Vilariça e de Vizela, para o risco de espécies aquáticas de acordo com o critério RAC.

B.R. - baixo risco; R.M. - risco médio; R.A. - risco alto; R.M.A. - risco muito alto.

Nos solos de Vilariça, o RAC apresentou os seguintes valores e respetiva classificação: As, RAC = 0 %; Cd, Cr, Fe e Ni, RAC < 10 %, risco de contaminação ecológico baixo; Co, Cu, Pb e Zn, 11 a 30 %, risco médio de contaminação; Mn, 31 a 50 %, risco alto de contaminação. Nenhum metal(oide) apresenta teores de RAC superiores a 50 %, com exceção do Mn, não existindo por isso, um risco muito elevado de contaminação.

Em Vizela, o RAC foi: As, Cr, Fe e Ni \leq 10 %, indicando baixo risco de contaminação ecológico; Cd, Co, Cu e o Zn - 11 a 30 %, apresentando um risco médio de contaminação; Mn e Pb - 31 a 50 %, sendo considerados com risco alto de contaminação.

Assim, nos solos o risco ambiental, associado às frações mais solúveis dos metais(oide), apresentou a seguinte ordem decrescente: Vilariça: Mn > Co > Pb > Cu > Zn > Cd > Ni > Cr e Fe > As; Vizela: Pb > Mn > Cu > Co > Zn > Cd > Cr, Fe e Ni > As.

Nos sedimentos, na ES, os valores de RAC foram: As, Cr, Fe, Ni e V \leq 10 %, baixo risco de contaminação; Co, Cu, Pb e Zn - 11 a 30 %, risco de contaminação médio; Cd - 31 a 50 %, risco

alto de contaminação; Mn \geq 50 %, risco muito elevado de contaminação. Na EH, a classificação RAC mantém-se, embora com alguma oscilação de valores.

Em Vizela os valores de RAC foram:ES -As, Cr, Fe e Ni ≤ 10 %, baixo risco de contaminação; Co, Cu, Pb e Zn 11 a 30 %; Cd 31 a 50 %; Mn ≥ 50 %, risco muito elevado de contaminação. Na EH, a classificação RAC mantém-se, embora com alguma oscilação dos valores, exceto o Cu que passa a ser classificado com baixo risco de contaminação e do do Zn que passa a ser classificado com risco alto de contaminação.

Assim, as amostras de sedimentos, o risco ambiental associado às frações mais solúveis dos metais(oide), apresentaram a seguinte ordem decrescente: em Vilariça, na ES, Mn > Cd > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > Cr, Fe As, na EH, Mn > Cd > Pb > Co > Zn > Cu > Ni > Cr e Fe > As; emVizela, na ES, Mn > Cd > Pb > Zn > Co > Cu > Ni > Cr > Fe > As; na EH, Mn > Cd > Pb > Co > Cu > Ni > Cr e Fe > As; emVizela, na ES, Mn > Cd > Pb > Zn > Co > Cu > Ni > Cr > Fe > As; na EH, Mn > Cd > Pb > Zn > Co > Cu > Ni > Cr > Fe e As;

| | | Vilariça | Vizela |
|------------------|------------------|---------------------------|--|
| | EF | As, Cd, Cu | Cu, Zn, Co, Pb, Cd |
| Solor | I_{geo} | Cd, As, Cu | Cd, Cu |
| 20108 | ICF | Cd, As, Cu, Mn, Pb | Cu, Pb, Co, As, Cd |
| | RAC | Mn, Co, Pb, Cu, Zn, Cd | Pb, Mn, Cu, Co, Zn, Cd |
| Margans | EF | As,Cd, Co, Cr, Cu, Zn | Cd, Cu, Pb, Zn |
| Wargens | I_{geo} | Cd (ES), As (ES), Co (ES) | Cd, Cu |
| | EF | Cu, Pb, Zn, As | Cd, Cu, Pb, Zn, As |
| <u>Calimanta</u> | I_{geo} | Cd (ES) Cu (ES) | Cd, Cu, Pb (ES), Zn (ES) |
| Sedimentos | ICF | Cd, Cu, Mn, Co, Pb | Cd, Cu, Mn (ES ↑), Pb, Co, Zn |
| | RAC | Mn, Cd, Pb, Cu, Zn, Co | Mn, Cd, Pb (EH \uparrow), Zn, Co, Cu (ES \uparrow) |

Tabela 49. Síntese dos parâmetros determinados na avaliação da contaminação e risco ecológico.

A avaliação da contribuição antrópica para os teores de metais nos solos, margens e sedimentos (EF e I_{geo}), e a avaliação de risco, de acordo com a mobilidade e a disponibilidade do poluente (ICF e RAC), indicaram que alguns metais(oide) representam uma ameaça potencial para os ecossistemas. Os mais preocupantes são o As, Cd, Cu, Zn, Pb, que poderão estar associados à componente agrícola – o Cd e o Zn associados às fertilizações e o Cu aos tratamentos fitossanitários, o As nos fertilizantes e pesticidas-, e também à componente industrial, como no caso do Zn e Pb usados em produtos na indústria têxtil. O Co e Mn, embora menos preocupantes, agricultura estão associados à agro-pecuária, ao uso de fertilizantes e pesticidas (Ahmad et al., 2015, Faridullah et al., 2017, Benabdelkader et al., 2018, Mahendranothan e Thaya, 2018, Hou et al., 2020).

5.2. Caracterização dos teores de metais(oide) presentes nas amostras de águas

5.2.1. Águas fluviais

O resumo da estatística descritiva dos elementos determinados nas amostras de águas fluviais, ES e EH, nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela encontram-se na tabela 50.

As concentrações dos metais na água fluvial são em geral baixas, seguindo a seguinte ordem decrescente: em Vilariça, na ES, Fe > Mn > Zn > As > Cu > Pb > Cr > Cd e na EH, Fe > Cr > Mn > Pb > Zn > As > Cu > Cd; em Vizela, na ES, Fe > Mn > Zn > As > Cu > Cr > Pb > Cd e na EH, Zn > Fe > Mn > Cr > As > Cu > Pb > Cd.

Tabela 50. Resumo estatístico descritivo dos teores de As, Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Pb e Zn nas amostras de águas fluviais provenientes das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, para as duas épocas de amostragem, ES e EH, em setembro/outubro de 2016 e maio/junho de 2017, respetivamente.

| Bacia | Época / | | п | As | Al | Cd | Cu | Cr | Fe | Pb | Zn |
|----------|-----------|---------------|---|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| | Ano | | | μg L ⁻¹ | μg L ⁻¹ | $\mu g L^{-1}$ | μg L ⁻¹ | μg L ⁻¹ | μg L ⁻¹ | μg L ⁻¹ | $\mu g L^{-1}$ |
| Vilariça | ES / 2016 | média | 6 | 3.13 | 40.68 | 0.03 | 2.08 | 0.07 | 145.00 | 0.91 | 4.00 |
| | | mediana | | 2.84 | 30.14 | 0.02 | 1.66 | 0.04 | 145.00 | 0.91 | 3.49 |
| | | desvio padrão | | 2.25 | 30.78 | 0.03 | 1.02 | 0.05 | 94.30 | 0.00 | 1.76 |
| | | mínimo | | 0.49 | 12.28 | 0.01 | 1.14 | 0.02 | 10.00 | 0.91 | 2.36 |
| | | máximo | | 7.47 | 95.05 | 0.09 | 3.94 | 0.14 | 290.00 | 0.91 | 7.68 |
| | EH / 2017 | média | 6 | 6.17 | 319.50 | 0.86 | 1.02 | 35.32 | 242.50 | 28.10 | 15.52 |
| | | mediana | | 6.25 | 321.50 | 0.80 | 0.53 | 27.30 | 245.00 | 28.10 | 15.90 |
| | | desvio padrão | | 2.03 | 73.35 | 0.13 | 1.17 | 18.76 | 100.49 | 27.90 | 1.10 |
| | | mínimo | | 3.50 | 182.00 | 0.75 | 0.02 | 20.60 | 70.00 | 0.20 | 13.90 |
| | | máximo | | 8.60 | 404.00 | 1.10 | 3.00 | 75.60 | 360.00 | 56.00 | 16.60 |
| Vizela | ES / 2016 | média | 6 | 3.80 | 116.55 | 0.04 | 3.58 | 1.55 | 161.67 | 1.09 | 10.23 |
| | | mediana | | 3.54 | 89.14 | 0.03 | 3.32 | 1.20 | 150.00 | 1.09 | 9.47 |
| | | desvio padrão | | 1.74 | 81.09 | 0.03 | 1.89 | 1.28 | 81.73 | 1.02 | 3.83 |
| | | mínimo | | 1.25 | 24.85 | 0.01 | 1.06 | 0.09 | 30.00 | 0.07 | 5.80 |
| | | máximo | | 6.21 | 278.80 | 0.09 | 6.55 | 3.94 | 300.00 | 2.11 | 17.16 |
| | EH / 2017 | média | 6 | 2.68 | 395.50 | 0.52 | 2.20 | 10.60 | 40.48 | 0.76 | 35.82 |
| | | mediana | | 2.55 | 211.50 | 0.52 | 2.20 | 6.80 | 35.00 | 0.22 | 35.90 |
| | | desvio padrão | | 0.85 | 415.47 | 0.18 | 1.39 | 7.58 | 29.38 | 1.01 | 12.84 |
| | | mínimo | | 1.80 | 164.00 | 0.28 | 0.50 | 3.90 | 2.85 | 0.10 | 17.00 |
| | | máximo | | 4.10 | 1318.00 | 0.75 | 3.90 | 23.90 | 90.00 | 2.50 | 52.80 |



Figura 28. Distribuição dos teores de As, Cd, Cu, Pb e Zn (µg L⁻¹) nas amostras de águas fluviais de Vilariça e de Vizela, em ambas as épocas de amostragem.

Em Vilariça a As, Cu e Zn mostram um acréscimo para jusante, menos pronunciado para o Zn na EH. Esta variação é atribuída, por um lado à lixiviação dos solos com as chuvas da primavera e de outono, que conduzem à entrada de metais nos cursos de água, provenientes dos fertilizantes aplicados no início da primavera e finais de setembro. O Cu, aplicado principalmente durante o desenvolvimento vegetativo da vinha e algumas fruteiras, apresenta um efeito cumulativo para jusante na ES. Em Vizela, o As e Cu apresentam concentrações mais elevadas na ES, e o Cd e Zn na EH. Os valores mais elevados registaram-se nos pontos (c) e (f). A distribuição irregular das concentrações e os valores pontuais elevados e/ou anómalos associam-se às diferentes pressões antropogénicas identificadas para esta bacia (descargas de efluentes urbanos/domésticos, atividade industrial e agropecuária). Em Vizela, as concentrações anómalas registaram-se em locais onde se observou uma coloração acastanhada da água fluvial, aquando das campanhas de amostragem.

5.2.2. Águas intersticiais

Nas águas intersticiais, além dos elementos maiores, foram detetados apenas o Cu e, em algumas amostras, o Al, Fe e Mn. Em Vilariça, o Cu foi apenas detetado nos pontos mais a jusante, (v) e (vi), na ES (Figura 29). Em ambas as bacias, as concentrações foram mais elevadas na EH. O padrão de distribuição das concentrações nas águas intersticiais acompanha o das águas fluviais, mas com teores mais elevados na EH. Estes resultados indicam a presença de Cu na fase de troca, em concordância com os resultados da análise de extração sequencial.



Figura 29. Distribuição espacial dos teores de Cu (μ g L⁻¹) obtidos para as amostras de sedimentos de Vilariça (A) e Vizela (B), em ambas as épocas de amostragem.

Síntese das observações: Metais – teores da digestão parcial, associação com as fases geoquímicas e índices de avaliação de qualidade

A análise dos teores pseudo-totais dos metais nas amostras de solos e sedimentos e subsequente associação a diferentes fases geoquímicas, permitiu avaliar o risco potencial associado a cada elemento estudado. Os metais que apresentaram teores mais elevados e acima de TEL e PEL, por digestão com aqua regia, foram o As, Cd, Cu, Pb e Zn, nas duas bacias. Destes, o Cd, Cu e Pb ocorrem em percentagens que variam de 45 a 90% nas frações mais instáveis (formas mais lábeis - #1, ligados a óxidos de Mn - #2, e a óxidos de Fe amorfos – #3). Na fração $< 63 \mu m$, o intervalo de dispersão dos valores expressos em percentagem é menor, ou seja, mais amostras apresentam maior concentração de teores nestas frações e com proporções relativamente mais elevadas na #5. O Zn apresenta teores elevados nas frações mais móveis, mas em termos percentuais surge associado maioritariamente à fração fracamente redutível (#5). O As ocorre em maior percentagem associado a óxidos de Fe amorfos e cristalinos (#3 e #5). O grau de enriquecimento/contaminação dos materiais amostrados é elevado, em particular no caso do Cd (entre 100 a 300x o valor de referência) e Cu (22x), sendo classificados de muito a extremamente contaminados. A avaliação da mobilidade potencial destes metais dá indicação de risco médio a muito alto para os ecossistemas. Os valores mais preocupantes foram obtidos em Vizela, nos pontos de amostragem mais a jusante (f), (a), (e). Na ES, as situações anómalas acentuam-se. Em associação preferencial com a fração fracamente redutível (#5) surgem o Co, Cr e Ni, que apresentam valores pseudo-totais mais baixos.

A fração mais lábil (fase disponível - #1) dá indicação dos teores de metais que possuem ligações fracas às partículas de solo e sedimentos. Esta é considerada a fase mais instável e, portanto, um indicador da poluição potencial por metais(oide) associados aos solos e sedimentos. Como já mencionado, os teores que ocorrem nesta fase são atribuídos, por vários autores, a contaminação mais recente, com origem essencialmente antrópica (Salomons & Förstner, 1984; Horowitz, 1985; Rauret, 1998). É também considerada, por alguns autores, a fração (bio)disponível para o meio ambiente (Batista et al. 2007; Alvarenga, 2009).

Nos solos das bacias estudadas, o Pb é o elemento que ocorre com maior expressão nesta fase, seguido de Co, Zn e Cu, e também o Ni, em Vizela. Para os restantes elementos analisados, os

teores obtidos são inferiores a ~10%, ou não ocorrem, nesta fase. Os usos de solo que apresentam valores mais elevados na fase trocável são: olival - Cd, Cu, Pb; fruteira – Zn, Cu; horta – Pb, Co, Cu; vinha – Co, Cu, Zn. No entanto, os teores destes metais associados a #1 são inferiores ao valor de referência nas Normas de Ontário para solos com uso agrícola (ver Secção 2.1.3), não obstante serem considerados os teores totais de metais nos solos.

Nos sedimentos, o Cd associa-se preferencialmente à #1; o Cu, Pb e Zn ocorrem em proporção significativa nesta fase geoquímica, bem como o Co e Ni na fração <63 µm, mas com teores baixos. O enriquecimento de Cd na fração mais móvel tem sido referido em vários estudos (Kinninburg et al., 1976 e Jonasson, 1977, citados por Stone & Droppo, 1996; Salomons & Förstner, 1984; Förstner & Wittmann, 1979); em contraste, Reis (2010), num sistema fluvial de montanha, com características rurais, identificou uma associação preferencial de Cd à fração redutível.

Dos elementos que apresentaram teores pseudo-totais com valores superiores ao TEL e PEL, o Cd, Cu e Pb apresentaram também valores superiores a PEL na #1 em alguns locais de amostragem, acrescendo o Zn em Vizela, ES (Tabela 51). O Cd apresentou teores superiores ao TEL e PEL na ES. Em Vizela foi detetado na EH, nos locais de amostragem (f), acima do TEL, e (d) e (e), acima do PEL. O Cu apresenta, em Vilariça, na fração < 2 mm, ES, na #1 teores superiores ao PEL nas amostras (i) e (ii), localizadas mais a jusante. Na fração <63 µm, na ES, os teores de Cu são superiores ao PEL nas amostras (vi), (v), (iv) e (iii), localizadas mais a montante. Na EH, o teor de Cu é superior ao PEL no local (i). Em Vizela, o Pb e Zn apresentam teores relativamente mais elevados nesta fração, com valores que excedem o PEL.

Em suma, os resultados obtidos no estudo do fracionamento geoquímico indicam que os elementos com um maior risco potencial, com teores elevados na #1, excedendo em alguns locais de amostragem o TEL e o PEL, são: Cd, Cu, Pb e Zn. Em Vizela, os teores de Cd, Pb e Zn adquirem maior expressão.

Tabela 51. Síntese dos metais(oide) com teores acima do TEL e PEL, obtidos na digestão com aqua regia e na fração mais lábil (sais solúveis, catiões de troca e carbonatos) da análise por extração sequencial. São indicadas as amostras de sedimentos com valores elevados, fração granulométrica (<2 mm, $<63 \square \text{m}$) e época de amostragem (ES, EH).

| | | | Aqua regia | Extração química sequencial (F#1) | | | | | | | | |
|----|----------|-------------------------|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| _ | Vilariça | | | | | | | | | | | |
| As | 2 mm | | valores acima de TEL, exceto (iii) EH | Não foi datatado | | | | | | | | |
| AS | 63 mm | ES | valores acima de TEL e PEL, exceto (i) | Nao foi detetado | | | | | | | | |
| | 2 mm | ES | valores acima de TEL e PEL (i) | Valores acima de TEL (vi) (v) e PEL (iv) (iii) (ii) (i) | | | | | | | | |
| Cd | | EH | | | | | | | | | | |
| | 63 mm | ES | valores acima de TEL e PEL (vi) | Valores acima de PEL (vi) (iv) (iii) e TEL (v) (ii) (i) | | | | | | | | |
| | | EH | | | | | | | | | | |
| | 2 mm | ES | valores acima de TEL | Valores acima de PEL (ii) (i) | | | | | | | | |
| Cu | 63 mm | ES | valores acima de TEL e PEL (vi) (v) (iv) (iii) | Valores acima de PEL (vi) (v) (iv) (iii) | | | | | | | | |
| | | EH | | Valores acima de PEL (i) | | | | | | | | |
| Pb | | ES | valores acima de TEL (vi) (v) (iv) | | | | | | | | | |
| | | EH | valores acima de TEL (v) (iv) | Valores acima de PEL (iv) | | | | | | | | |
| Zn | | ES | valores acima de TEL (vi) (v) (iv) | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | Vizela | | | | | | | | | |
| | | ES | valores acima de TEL (a) e PEL | | | | | | | | | |
| As | 63um | -~ | (c) (e) | Não foi detetado | | | | | | | | |
| | | EH | valores acima de TEL (c) (a) (e) | | | | | | | | | |
| | Margens | EH ma d a facima da TEL | | Não foi realizada análise por extração sequencial | | | | | | | | |
| Cd | 2 mm | FS | me – d,c,i acima de TEL | Valores acima de PEL (b) (c) (f) (a) | | | | | | | | |
| Cu | 2 mm | ES | Valoras asima TEL | Valores acima de PEL | | | | | | | | |
| | osum | ES EU | Valores acima TEL (d) (a) (a) | Valores acima de FEL (f) o DEL (d) (o) | | | | | | | | |
| | 2 mm | ЕП | valores acima de TEL | Valores acima de TEL (1) e FEL (d) (e) | | | | | | | | |
| C | 2 11111 | ES | | Valores acima de PEL (a) | | | | | | | | |
| Cu | 63 um | ES | valores acima de PEL | Valores acima de PEL (b) (d) (c) (l) (a) | | | | | | | | |
| | 2 | EH | valores acima de TEL, exceto (b) | valores acima de PEL (d) | | | | | | | | |
| | 2 mm | ES | valores excedem TEL e PEL (f) | | | | | | | | | |
| Pb | | EH | valores acima de TEL (d) (c) (f) | | | | | | | | | |
| | 63 um | ES | | Valores acima de PEL (d) (f) | | | | | | | | |
| | | EH | | Valores acima de PEL (d) | | | | | | | | |
| 7n | 63 um | ES | valores acima de PEL (d) (c) (f) (a) (e) | Valores acima de PEL (f) (a) (e) | | | | | | | | |
| | 63 um | EH | valores acima de TEL (c) (f) (a) (e) | | | | | | | | | |

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, que ocorrem na forma de partículas discretas e/ou formando *coatings* na superfície de outros minerais, têm sido identificados como sequestradores importantes de metais nos solos e sedimentos, mas são sensíveis a variações nos parâmetros físico-químicos da água fluvial. Em condições redutoras e de pH médio a ácido, os óxidos / hidróxidos de Fe e Mn são solubilizados e os metais(oide) que lhes estão associados, por adsorção ou coprecipitação, entram em solução. Concentrações elevadas de matéria orgânica também levam à redução dos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn, ou à formação de *coatings* nas suas superfícies (Förstner & Wittmann, 1979; Horowitz, 1985).

Na tabela 52 é apresentada uma síntese dos metais(oide) que ocorrem associados, preferencialmente, aos óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos e cristalinos. Nos solos, o Cd associase preferencialmente aos óxidos de Mn, seguindo-se o Cu, o Co, o Ni e o Zn (em Vizela). Solos com maiores percentagens de metais associadas a esta fração: Cd Vilariça - horta, vinha, fruteiras; Vizela – horta; Cu – fruteiras e vinha.

Nos sedimentos, na fração <2mm, além do Cd, o Pb e Zn também ocorrem associados aos óxidos de Mn em proporções consideráveis; na fração < 63 μ m, esta associação torna-se mais expressiva, com incrementos de 6-9% para o Pb e 2-11% para o Zn. O Co e Ni ocorrem em proporções elevadas nesta fração, mas com teores baixos. O papel mais ativo desta fração geoquímica, nos sedimentos mais finos, está associado à maior concentração destes óxidos na neste material.

Sendo a fração facilmente redutível, a mobilização destes elementos para a fase aquosa é a que está mais dependente das condições de oxidação-redução e do pH. Sob condições redutoras, a disponibilidade do Mn aumenta, bem como a dos metais que estejam associados aos óxidos de Mn; sob condições oxidantes, a disponibilidade do Mn, e metais associados diminui (Kabata-Pendias, 2001).

Os óxidos de Fe amorfos concentram, nos meios amostrais, grande parte do As e alguma parte do Cd e Pb nos solos. Nos sedimentos, além de As, a componente amorfa retém parte do Ni, Cu, Pb e Zn, e na fração < 63μ m, grande parte do Cu (16-60%) e Pb (13-33%). Observa-se, nos sedimentos, um aumento da reatividade desta fase.

| | | Solos | Sedimentos <2mm | Sedimentos <63µm |
|--------------------------|----|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| #2 | V1 | Cd Cu (Co Ni) | Cd Cu Pb Zn (Co Ni) | Cd Pb Zn Cu (Co) |
| Óxidos de Mn | Vz | Cd Cu Zn (Co Ni) | As Cu Cd Pb Zn (Co) | Cd Zn Pb (Co) |
| #3 | Vl | As Cd Pb (Cr) | As Cu (Co Ni) | Cu Pb Zn (Cr) |
| Óxidos de Fe amorfos | Vz | (Cr) | Cu Pb (Co) | As Cu Pb (Cr Ni) |
| #5 | V1 | As Cu Pb Zn (Co Cr Ni) | Cu Pb Zn (Co Cr Ni) | |
| Óxidos de Fe cristalinos | Vz | As Cu Zn (Co Cr Ni) | As Cu Zn (Co Cr Ni) | As Cu Zn (Co Cr Ni) |
| | | Co, Cr e Ni com teores baixos | | |

Tabela 52. Síntese dos metais(oide) com associação preferencial aos óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos e cristalinos (Vl – Vilariça; Vz – Vizela).

Os óxidos de Fe cristalinos predominam na concentração de Co, Ni, Cr, Cu e Zn nos solos. Nos sedimentos, esta fração continua a ser a principal na retenção de Co, Ni, Cr e Zn, mas é menos importante na retenção de Cu e Pb, que passam a apresentar proporções maiores nas frações de troca e também nos óxidos de Mn (fração < 2mm). A importância dos óxidos de Fe na retenção de Zn tem sido evidenciada por diversos autores (Jenne, 1968; Whitney, 1975, Macklin & Dowsett, 1989; Hudson-Edwards et al., 1996; Palleiro et al, 2016). A abundância relativa de Zn associadosto aos óxidos de Fe cristalinos, em relação aos teores associados aos óxidos de Mn, poderá estar relacionada com a maior abundância de Fe nos solos e sedimentos.

Os teores de metais associados às fases redutíveis estão dependentes da granulometria, aumentando nas frações mais finas (Stone & Droppo, 1996; Song et al., 1999). Na análise de correlação entre as propriedades dos solos e os teores de metais, verificaram-se algumas correlações com a fração mais fina. Na fração associada aos óxidos de Fe amorfos, em Vilariça, há correlação com o Cd (r=0.66, p<0.05), e com Co, Cu, Ni (0.79 < r < 0.91, p< 0.01). Em Vizela, apenas o As apresenta correlação com a argila (r=0.70, p<0.05). Na fração associada aos óxidos de Fe cristalinos, o Cu e o Ni correlacionaram-se com a fração silto-argilosa [Cu: Vl r=0.88, r=0.91 (p<0.01), Vz r=0.64, r=0.71 (p<0.05); Ni: Vl r = 0.79 (p<0.01), Vz r=0.71, r=0.77, (p<0.01)]. Nos sedimentos não se registaram correlações significativas entre metais e fração fina.

Em termos globais, considerando a associação preferencial dos metais às fases redutíveis e às correlações registadas, a contribuição da fração fina parece manifestar-se na associação de As (Vz), e Cd e Fe (Vl) com os óxidos de Fe amorfos, e na associação de Co, Ni, Cu e Fe aos óxidos de Fe cristalinos. As associações mencionadas observaram-se principalmente nos solos de Vilariça, o que

estará relacionado com a litologia da área drenada, constituída na maior parte por rochas metassedimentares, e a associação de minerais argilosos que se forma, composta essencialmente por ilite – caulinite – vermiculite – esmectite (dados não publicados). Este conjunto origina partículas mais ativas do ponto de vista químico, do que em Vizela, uma vez que nesta bacia, as litologias drenadas, compostas essencialmente por rochas granitoides, originam uma associação de minerais argilosos composta por ilite – caulinite – vermiculite (dados não publicados). A inclinação do leito e a hidrodinâmica fluvial são, também, fatores influentes na distribuição da fração mais fina no leito fluvial, obedecendo a ciclos de deposição-suspensão, mascarando/sobrepondo-se à sua relação direta com a concentração de metais nos sedimentos do leito.

A fase orgânica é importante na retenção do Cd (solos: Vl 8-19%|Vz 9-23%; f. <2mm: Vl 9-85%|Vz 15-41%; f. < 63μ m: Vl 8-30%|Vz 10-53%), e também do Ni (solos: Vl 7-15%|Vz 11-24%; f. < 2mm: Vl 5-16%|Vz 8-44%; f. < 63μ m: Vl 8-19%|Vz 9-23%) e Cr (solos: Vl 12-19%|Vz 20-28%; f. <2mm: Vl 17-26%|Vz 18-30%; f. < 63μ m: Vl 16-30%|Vz 15-35%), não obstante estes dois metais existirem em quantidades baixas. Verifica-se que em Vilariça há um enriquecimento dos teores destes metais nos sedimentos (fração <2mm), em relação aos solos. Esta fase geoquímica participa ainda na retenção de pequenas quantidades de Cu (\cong 10%) e, em Vilariça na fração < 63μ m, de Pb (5-25%); para os restantes metais é quase negligenciável.

Chao (1984) menciona a importância da matéria orgânica na retenção de metais, mesmo em sistemas com concentrações elevadas de óxidos de Fe e Mn. Nos materiais analisados neste estudo, não foi encontrada correlação entre os teores dos metais na F#4 e o conteúdo em matéria orgânica. Os teores baixos, ou abaixo do limite de deteção, libertados por esta fração indicam que não se formam complexos orgânicos estáveis com os metais, apesar das concentrações elevadas de M.O. nestes materiais (solos 2, 1 - 5.9%; sedimentos 9.2 - 7.7%). A fração orgânica que é libertada pela fase oxidável é considerada ser formada por substâncias húmicas estáveis que libertam pequenas quantidades de metais, e por isso consideradas praticamente não disponíveis (Singh et al., 1998; Palleiro et al., 2016).

Diversos estudos referem a tendência do Cu para se associar à fase orgânica, por formar complexos orgânicos altamente estáveis (Förstner & Wittmann, 1979; Baruah et al., 1996; Stone & Droppo, 1996; Kabata-Pendias, 2011). Neste estudo, a distribuição do Cu contrasta com esta tendência
geral, sendo detetado em teores muito baixos na fração orgânica. Reis (2010) identificou também uma baixa retenção de Cu nesta fase, num estudo desenvolvido num rio de montanha no norte de Portugal.

Os resultados da extração química sequencial podem sumariar-se da seguinte forma:

- Proporções relevantes de Pb (solos), Cd e Cu encontram-se nas frações mais facilmente disponíveis, como catiões de troca. A sua origem é antrópica e representam o maior risco para o ambiente nas áreas estudadas.

- Os metais associados às fases minerais secundárias, os óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos e matéria orgânica – Cd, Cu, Pb, Zn -, estão potencialmente mais disponíveis nos sedimentos (e também nos solos, apesar dos teores abaixo dos níveis de referência), podendo ser libertados para a fase aquosa. Nas condições físico-químicas apresentadas pelas águas intersticiais e fluviais, a solubilização destas formas dos metais é improvável, mas se ocorrerem variações nas condições ambientais que provoquem variações nas condições redox ou ácido-base, estas vão influenciar a libertação destes metais.

- A maior parte dos teores de Co, Ni e Cr está associada à fase pouco solúvel, oclusos nos óxidos de Fe cristalinos, verificando-se baixos conteúdos na frações mais disponíveis. A sua origem será essencialmente natural, derivada das litologias drenadas. O Cu e Zn também apresentam proporções elevadas nesta fase relacionado com a sua origem, em parte, também natural.

Entre compartimentos, há um ligeiro acréscimo de teores nos sedimentos do leito fluvial, em relação aos solos, que está associado ao transporte, por escorrência superficial, de partículas finas provenientes da erosão dos solos. Esta diferença é mais expressiva nos teores de metais com influência de atividades antrópicas (Cd, Cu, Pb, Zn). Nos sedimentos com granulometria < 63μ m, que representam a fração que é transportada em suspensão, os teores são comparativamente mais elevados, o que se deve ao efeito do tamanho do grão. Nesta fração concentram-se as partículas mais finas e mais ativas em termos químicos, bem como as fases minerais secundárias (óxidos de Fe e Mn e complexos orgânicos).

Entre bacias, registaram-se teores mais elevados em Vilariça nos sedimentos da fração <2mm, mas em Vizela os teores são mais elevados na fração < 63µm, em particular os valores anómalos, que

ocorrem preferencialmente nos pontos (f) e (e). Estes resultados sugerem que, por um lado, em Vilariça, a menor competência fluvial, devido aos caudais mais reduzidos conduz à maior acumulação de metais nos materiais do leito. Por outro lado, em Vizela, parte dos teores de metais nesta fração são retidos nas partículas mais finas, pelos mecanismos químicos já mencionados, após descarga (maioritariamente de fontes pontuais) e dispersão no sistema aquático. Na ES, os teores são comparativamente superiores, com a exceção do Cu em Vilariça.

5.3. Caracterização do fósforo nos materiais amostrados

5.3.1. Fósforo total (P_t), inorgânico (P_i) e orgânico (P_o)

A determinação do $P_t e P_i$ usada no presente trabalho permite a quantificação indireta do P_o através da diferença entre o P_t (amostra incinerada) e o P_i (amostra não incinerada) (Saunders e Williams, 1955). Nos solos, a proporção entre $P_i e P_o$ é variável: o P_o pode constituir entre 20 a 80 % do P_t nos horizontes que se encontram mais à superfície, enquanto os horizontes mais profundos são mais ricos em P_i (Brady e Raymond, 1996). A distribuição do Pt entre Pi e Po nos sedimentos distingue-se da registada nos solos pelo predomínio do Pi sobre o P_o (Junior et al., 2013), contudo alguns autores referem intervalos de variação semelhantes aos registados nos solos (Wan et al., 2020). Nestes materiais, o fósforo inorgânico e orgânico ocorrem em diversas formas químicas apresentando comportamentos distintos (Shen et al., 2011). A fração inorgânica é composta por P de troca, P associado a hidr(óxidos) de Mn, Fe e Al, e associado ao Ca. As formas orgânicas incluem ácidos nucleicos, fosfolipídios, fosfatos de inositol, entre outras (Worsfold et al., 2008).

A tabela 53 apresenta o resumo da estatística descritiva dos teores de P_t , P_i e P_o em função do tipo de material amostrado, solos, margens e sedimentos. No que respeita aos solos, os teores médios destes parâmetros foram sempre superiores nas amostras de Vizela, destacando-se ainda a maior dispersão dos teores de P_o nesta bacia (entre 4 e 632 mg P kg⁻¹), relativamente aos solos de Vilariça (entre 69 e 358 mg P kg⁻¹). Em termos médios, nas duas bacias os teores de P_i dos solos são cerca do dobro dos teores de P_o e entre as amostras de solos e as dos sedimentos e margens, regista-se uma diminuição do P_t , P_i e P_o , acentuando-se a diferença na proporção entre P_i e P_o , com os valores médios de P_i a passarem a ser até cerca de 3 vezes superiores aos de P_o .

| | | | Vi | lariça | | | | Vizela | |
|------------|---------------|----------------|------|-----------------------|-----|-----|------|-----------------------|-----|
| | | | Pt | Pi | Po | | Pt | Pi | Po |
| | | n - | | mg P kg ⁻¹ | | - n | 1 | ng P kg ⁻¹ | |
| | média | | 638 | 430 | 208 | | 1207 | 814 | 393 |
| | mediana | | 591 | 434 | 191 | | 1023 | 648 | 432 |
| solos | desvio padrão | 12 | 312 | 276 | 85 | 12 | 633 | 540 | 207 |
| | mínimo | | 315 | 59 | 69 | | 168 | 164 | 4 |
| | máximo | | 1489 | 1132 | 358 | | 2299 | 1833 | 632 |
| | média | | 485 | 348 | 138 | | 664 | 496 | 169 |
| | mediana | | 498 | 344 | 138 | | 670 | 537 | 158 |
| margens | desvio padrão | 24 | 97 | 70 | 73 | 14 | 174 | 148 | 65 |
| L5, L11 | mínimo | | 324 | 185 | 10 | | 397 | 280 | 81 |
| | máximo | | 724 | 460 | 277 | | 1038 | 794 | 287 |
| | média | | 376 | 274 | 101 | | 455 | 369 | 86 |
| | mediana | | 354 | 268 | 84 | | 418 | 350 | 64 |
| sedimentos | desvio padrão | 16 | 148 | 89 | 72 | 14 | 199 | 149 | 73 |
| L5, L11 | mínimo | | 215 | 157 | 12 | | 199 | 153 | 13 |
| | máximo | | 838 | 528 | 309 | | 899 | 670 | 232 |

Tabela 53. Estatística descritiva relativa aos teores de P_t , $P_i e P_o (mg P kg^{-1})$ obtida nos diferentes materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo.

Solos

Na figura 30 A e B encontram-se representados os teores de Pt de acordo com os diferentes usos do solo. Em Vilariça (Figura 30 A), apesar de as diferenças entre os teores médios dos diferentes usos não serem significativas (p>0.05), os solos vitícolas atingiram os teores médios mais elevados, 906 mg P kg⁻¹, assim como uma maior dispersão de valores (entre 322 e 1490 mg P kg⁻¹); seguem-se, por ordem decrescente, os solos ocupados por fruteiras, horta e olival; os solos ocupados por matos atingem os teores médios mais baixos (409 mg P kg⁻¹). Em Vizela (Figura 30 B), apenas os solos hortícolas, com o teor médio mais elevado (2207 mg P kg⁻¹), e os solos vitícolas, com o teor mais baixo (492 mg P kg⁻¹), se distinguem significativamente uns dos outros (Tabela 54). Destaque-se o facto de os solos vitícolas atingirem o teor mais baixo nesta bacia (168 mg P kg⁻¹), em oposição ao observado em Vilariça.



Figura 30. Diagramas de caixa dos teores de P_t (mg $P \text{ kg}^{-1}$) das amostras de solo da (A) Vilariça e (B) Vizela, de acordo com o uso do solo. Em X é o valor médio, $\Box 25\%$ - 75% dos valores, — mediana, • valor outlier e |-| intervalo sem valor outlier. Rácio P_i / P_o nas amostras de solos de Vilariça (C) e Vizela (D), de acordo com os diferentes usos do solo.

Os resultados obtidos no presente trabalho encontram-se em concordância com os apresentados por Horta e Torrent (2010) para um conjunto de 32 unidades pedológicas representativo dos solos agrícolas de Portugal: teor médio de P_t igual a 600 mg P kg⁻¹, com um intervalo de variação entre 91 e 1430 mg P kg⁻¹. De forma geral, os solos de Vizela apresentam teores médios de P_t superiores aos obtidos por estes autores, com os solos hortícolas a excederem o valor máximo referenciado. À semelhança do proposto por Horta e Torrent (2010), os resultados do presente trabalho sugerem que os solos provenientes de Vizela se encontram sujeitos à aplicação de maiores quantidades de fertilizantes fosfatados e incorporação de maiores quantidades de resíduos da produção animal ricos em P.

A partição do P_t pelas fases inorgânica e orgânica foi avaliada através do rácio P_i/P_o . Nas duas bacias observou-se que os valores médios de P_i/P_o foram sempre >1, ou seja, $P_i>P_o$. Embora as diferenças entre os distintos usos do solo não sejam significativas (Tabela 54, p>0.05), em Vilariça destacam-se os solos ocupados por olival com rácios superiores (4) assim como uma dispersão de

valores mais ampla (entre 1 e 7); em Vizela destacam-se os solos ocupados pela vinha com o valor médio mais elevado (24) e maior dispersão (entre 3 e 46) (Figura 30 C e D).

| | Vilariça | ı | | | Vize | la | |
|-------------|----------|---------------------|------------------|-------------|------|---------------------|-------------------|
| | | Pt | | | | Pt | |
| uso do solo | n | mg kg ⁻¹ | P_i / P_o | uso do solo | п | mg kg ⁻¹ | P_i / P_o |
| horta | 2 | 621 ^a | 2.5 ^a | horta | 2 | 2207 ^b | 4.3 ^a |
| vinha | 2 | 906 ^a | 2.1 ^a | vinha | 2 | 492 ^a | 24.3 ^a |
| fruteira | 4 | 682 ^a | 2.7 ª | fruteira | 2 | 1073 ^{a,b} | 5.8 ^a |
| mato | 2 | 409 ^a | 0.5 ^a | mato | 2 | 1232 ^{a,b} | 1.8 ^a |
| olival | 2 | 525 ^a | 4.2 ^a | forragem | 4 | 1119 ^{a,b} | 1.1 ^a |
| | Sig. | n.s. | n.s. | | Sig. | * | n.s. |

Tabela 54. Resultado da análise de dados (ANOVA 1 fator, efeito uso do solo) do P_t e rácio P_i/P_o das amostras de solos de Vilariça e Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).

Margens

O tratamento estatístico dos dados obtidos nas amostras das margens teve como objetivo compreender o efeito do ponto de recolha da amostra ao longo do curso de água e a época de amostragem, ES e EH (Tabela 55). Os resultados obtidos no P_t e rácio P_i/P_o revelam um efeito significativo do ponto e época de amostragem, assim como da interação destas variáveis.

As diferenças entre pontos foram irregulares, não se registando nenhuma tendência, crescente ou decrescente, ao longo dos vários pontos de amostragem, de montante para jusante (Tabela 56). No que diz respeito ao Pt, nas margens da Ribeira da Vilariça é de realçar o teor elevado registado no ponto (ii) (628 e 635 mg P kg⁻¹, na margem direita e esquerda, respetivamente), situado num afluente e que devido ao menor caudal apresentará uma capacidade de transporte inferior, propícia à acumulação de material proveniente dos terrenos agrícolas envolventes (plantações recentes de olival e amendoal intensivo). Em Vizela, é o ponto (a) na margem esquerda que revela o teor de Pt mais elevado (769 mg P kg⁻¹) (Tabela 56). Em Vilariça os teores particularmente elevados poderão estar relacionados com o reduzido declive da área a montante dos pontos, tornando-se zonas de acumulação de material proveniente da erosão dos solos e deposição de material aluvial da área

envolvente. Em ambas as bacias, os teores médios de P_t da EH foram significativamente superiores aos observados na ES, podendo estas diferenças resultar do facto de a recolha das amostras na EH ter sido pouco tempo após as fertilizações que ocorrem maioritariamente no final do inverno (Tabela 56).

Tabela 55. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) do $P_t e P_i/P_o$ das amostras de margens de Vilariça e Vizela.

| | Vilariça | | | | Vizela | | |
|-----------------|-------------|-----|-----------|-----------------|-------------|------------------|-----------|
| | | Pt | P_i/P_o | | | \mathbf{P}_{t} | P_i/P_o |
| margem direita | época – | *** | n.s. | margem direita | época | *** | *** |
| | ponto | *** | *** | | ponto | *** | ** |
| | época*ponto | *** | *** | | época*ponto | *** | *** |
| margem esquerda | época | *** | *** | margem esquerda | época | *** | *** |
| | ponto | *** | *** | | ponto | *** | *** |
| | época*ponto | *** | *** | | época*ponto | *** | *** |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Tabela 56. Teores de P_t e (mg p kg⁻¹) e P_i/P_o , médias segundo época e ponto de amostragem, nas margens direita e esquerda de Vilariça e Vizela.

| | | | Vilariça | | | | | | | | Vizela | |
|--------|----|------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------|---|-------------------|------------------|----|-------------------|-------------------|
| margem | | diı | reita | esq | uerda | margem | | direita | a | | esquerda | ı |
| ponto | п | \mathbf{P}_{t} | P_i / P_o | \mathbf{P}_{t} | P_i / P_o | ponto | n | $P_t(mg kg^{-1})$ | P_i / P_o | п | $P_t(mg kg^{-1})$ | P_i / P_o |
| (vi) | 6 | 454 ^b | 3.4 ^{ab} | 472 ° | 21.5 ^b | (b) | 6 | 764 ^b | 3.3 ^b | 6 | 748 ^{cd} | 3.2 ^b |
| (v) | 6 | 532 ° | 2.9 ^{ab} | 360 ^a | 2.3 ^a | (d) | - | - | - | 6 | 723 ° | 2.7 ^{ab} |
| (iv) | 6 | 463 ^b | 6.5 ° | 412 ^b | 2.1 ^a | (c) | 6 | 509 ^a | 2.4 ^a | 6 | 443 ^a | 2.2 ª |
| (iii) | 6 | 530 ° | 4.4 ^b | 435 ^b | 1.7 ^a | (f) | - | - | - | 6 | 694 ^b | 6.6 ^c |
| (ii) | 6 | 628^{d} | 2.4 ^a | 635 ^e | 1.5 ^a | (a) | - | - | - | 6 | 769 ^d | 3.1 ^b |
| (i) | 6 | 384 ^a | 7.0 ° | 522 ^d | 1.6 ^a | (e) | - | - | - | - | - | - |
| época | | | | | | época | | | | | | |
| ES | 18 | 483 ^a | 4.7 ^a | 453 ^a | 7.6 ^b | ES | 6 | 537 ^a | 3.5 ^b | 15 | 606 ^a | 4.0 ^b |
| EH | 18 | 514 ^b | 4.2 ^a | 493 ^b | 2.6 ^a | EH | 6 | 736 ^b | 2.2 ª | 15 | 746 ^b | 3.1 ª |

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).

Os resultados obtidos nos valores médios do rácio P_i/P_o revelam decréscimos significativos entre a ES e EH, com a exceção da margem direita de Vilariça, cujo decréscimo entre ES e EH não foi

significativo (Tabela 56). Em Vilariça, as médias inferiores de P_i/P_o na EH resultam do elevado rácio observado na margem direita do ponto (vi) na ES ($P_i/P_o = 38$), que poderá estar associado a uma descarga pontual, ocultando para os restantes pontos os valores superiores deste parâmetro na EH (Figura 31).



Figura 31. Teores de P_t (mg P kg⁻¹) das amostras de margens da ribeira da Vilariça (A e B) e do rio Vizela (E e F). Rácio P_i/P_o das amostras de margens da ribeira da Vilariça (C e DF) e do rio Vizela (G e H), (n.d. não determinado). Continua.



Figura 31. (Continuação).

Sedimentos

A análise dos resultados relativos ao P_t e rácio P_i/P_t mostrou que existe efeito estatisticamente significativo da época, ponto e da interação entre estes dois fatores sobre o teor médio de P_t das amostras de sedimentos de ambas as bacias hidrográficas em Vilariça e Vizela (Tabela 57). No que respeita ao rácio P_i/P_o , registaram-se diferenças significativas entre época de amostragem em Vilariça, entre pontos em Vizela, e na interação época*ponto em ambas as bacias.

No que diz respeito aos teores médios de P_t das amostras de sedimentos, as diferenças entre pontos, embora significativas, foram irregulares em ambas as bacias. À semelhança dos resultados registados nas amostras de margens, os teores médios de P_t foram significativamente superiores na EH (435 e 506 mg P kg⁻¹, Vilariça e Vizela, respetivamente), relativamente à ES (314 e 368 mg P kg⁻¹, Vilariça e Vizela, respetivamente), relativamente à ES (314 e 368 mg P kg⁻¹, Vilariça e Vizela, respetivamente). Nos valores médios do rácio Pi/Po destacam-se os pontos mais a jusante das duas bacias, 12.9 (i) em Vilariça e 20.7 (f) em Vizela, embora apenas em Vizela a diferença entre os pontos seja significativa (Tabela 58).

Nos resultados apresentados na Figura 32, relativos aos teores de P_t e rácio P_i/P_o das várias amostras de sedimentos, no que diz respeito ao P_t (Figuras 32 A e B) destacam-se os pontos (iii) e (ii) de Vilariça e (f) e (e) de Vizela, pelos elevados teores EH, relativamente à ES. O elevado teor observado no ponto (ii) de Vilariça acompanha o elevado teor também observado nas margens do mesmo ponto (Figura 31). No que respeita ao ponto (e), para o qual não existe amostra de margens, este situa-se no leito principal do Rio Vizela, sendo o ponto mais a jusante, junto à confluência com o Rio Ave. Neste local o caudal é elevado, contudo podemos constatar a deposição temporária de material mais fino, devido às várias represas de água que ali se encontram: material arrastado para o curso de água por fenómenos de erosão e escorrência superficial, transportando P provenientes das fertilizações do final do inverno, poderá explicar o acréscimo de P_t na EH (900 mg P kg⁻¹), relativamente à ES (481 mg P kg⁻¹) (Négrel et al., 2014).

Tabela 57. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para o P_t e rácio P_i / P_o das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela.

| Vilariça | $P_t (mg kg^{-1})$ | P_i / P_o | Vizela | $P_t(mg kg^{-1})$ | P_i / P_o |
|-------------|--------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|
| | Sig | | | Sig. | |
| época | *** | *** | época | *** | n.s. |
| ponto | *** | n.s. | ponto | *** | *** |
| época*ponto | *** | *** | época*ponto | *** | *** |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

| | Vi | lariça | | | T | Vizela | |
|-------|----|--------------------|-------------------|-------|----|--------------------|-------------------|
| ponto | п | $P_t (mg kg^{-1})$ | P_i / P_o | ponto | п | $P_t (mg kg^{-1})$ | P_i / P_o |
| (vi) | 6 | 367 ^d | 4.7 ^a | (b) | 6 | 375 ° | 10.3 ^a |
| (v) | 6 | 275 ^b | 2.6 ^a | (d) | 6 | 314 ^b | 3.8 ^a |
| (iv) | 6 | 247 ^a | 4.0 ^a | (c) | 6 | 225 ª | 5.7 ^a |
| (iii) | 6 | 445 ^e | 5.9 ^a | (f) | 6 | 589 ^e | 2.1 ^a |
| (ii) | 6 | $595^{\rm f}$ | 2.0 ^a | (a) | 6 | 453 ^d | 4.2 ^a |
| (i) | 6 | 315 ° | 12.9 ^a | (e) | 6 | 666 ^f | 20.7 ^b |
| época | | | | época | | | |
| ES | 18 | 314 ^a | 8.2 ^b | ES | 18 | 368 ^a | 9.6 ^a |
| EH | 18 | 435 ^b | 2.5 ^a | EH | 18 | 506 ^b | 6.1 ^a |

Tabela 58. Teores de P_t e rácio P_i/P_o , médias segundo ponto de amostragem e época, nos sedimentos de Vilariça e Vizela.

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).



Figura 32. Teores de P_t (mg P kg⁻¹) das amostras de sedimentos de Vilariça (A) e Vizela (B). Rácio P_i/P_o das amostras de sedimentos de Vilariça (C) e Vizela (D).

A partição do P_t entre P_i e P_o pode ser observada na Figura 32 (C e D). Os resultados revelam valores > 1 indicando quantidades de P_i superiores relativamente ao P_o em todos os pontos e épocas, nas duas bacias hidrográficas. Em Vizela destaca-se em particular o elevado rácio do ponto (e) na ES (38.4) relativamente à EH (2.9), seguindo uma tendência contrária à dos restantes pontos; inversamente, em Vilariça os valores da ES são superiores, com a exceção do ponto (v).

Os teores de P_t e a sua distribuição entre as formas orgânica e inorgânica nos materiais recolhidos das duas bacias demonstram fertilizações particularmente elevadas em fósforo nos solos ocupados por vinha em Vilariça e em solos ocupados por culturas hortícolas em Vizela. Nas margens e sedimentos, entre ES e EH, regista-se um aumento do P_t na maior parte das amostras, destacandose nos sedimentos em Vilariça os pontos (iii), (ii) e (i) e em Vizela, os pontos (f) e (e), pelo elevado acréscimo de P_t entre ES e EH, associado a um decréscimo do rácio P_i/P_o revelando aumentos significativos de P_o entre ES e EH.

5.3.2. Fósforo extraível

A concentração de P presente naturalmente nos solos é por norma baixa, assim como a sua biodisponibilidade. Contudo, em países desenvolvidos, o enriquecimento dos solos em P é uma realidade que resulta em particular da atividade agropecuária. As repetidas fertilizações fosfatadas conduzem à saturação dos solos em P originando consequentes perdas através das águas de escorrência ou erosão, condicionando a qualidade ambiental de rios, lagos e estuários (Maguire e Sims, 2002; Brady e Weil, 1996; Pote et al., 1996; Sharpley, 1995). Assim, quantificar o P e avaliar a sua biodisponibilidade, seja do ponto de vista agronómico, seja do ponto de vista ambiental, ajudará a esclarecer os mecanismos que potenciam as perdas e enriquecimento das águas neste nutriente (Agudelo et al., 2011).

No presente trabalho foram consideradas duas metodologias de avaliação da biodisponibilidade de P: (i) o fósforo extraível com água, P-H₂O, que permite determinar as formas mais lábeis e portanto, mais facilmente assimiláveis pelas culturas, mas também mais suscetíveis a perdas em solos agrícolas (Pizzeghello, et al., 2016); (ii) o P extraível por membranas de troca aniónica, P-MTA, frequentemente utilizado no cálculo das fertilizações (Fixen e Grove, 1990; Fernandes e Coutinho, 1997; Fernandes et al., 2000; Roboredo e Coutinho, 2006; Cheesman et al., 2010; Yli-Hall et al., 2016).

A tabela 59 apresenta os teores de P-H₂O e P-MTA obtidos nos diferentes tipos de materiais amostrados. Como esperado, os teores de P-H₂O foram inferiores aos obtidos por P-MTA, refletindo os diferentes mecanismos de extração de P (Wuenscher et al., 2015). Nos solos, o P-H₂O variou entre valores muito baixos e muito altos em ambas as bacias: Vizela apresentou uma maior dispersão de valores, contudo Vilariça registou um teor médio superior (5.8 mg P kg⁻¹) ao obtido em Vizela (3.8 mg P kg⁻¹). No que respeita ao P-MTA, em Vizela observaram-se teores médios superiores (36.5 mg P kg⁻¹) e maior dispersão, relativamente a Vilariça (teor médio de 25.0 mg P kg⁻¹). Nas margens e sedimentos de Vilariça as médias do P-H₂O e P-MTA diferiram pouco dos obtidos nos solos, contudo, destacam-se os teores máximos registados nos sedimentos, 36 e 111 mg P kg⁻¹, P-H₂O e P-MTA, respetivamente. Em Vizela, os valores registados nos sedimentos foram semelhantes aos dos solos, destacando-se o teor máximo muito elevado do P-MTA, 260 mg kg⁻¹. Nas margens registaram teores médios e máximos inferiores.

| | | | Vilari | ça | | | Vize | la |
|------------------|---------------|------------|-----------------------|--------|---|------------|-----------------------|--------|
| | | | P-H ₂ O | P-MTA | _ | | P-H ₂ O | P-MTA |
| | | <i>n</i> – | mg P kg ⁻¹ | | | <i>n</i> – | mg P kg ⁻¹ | |
| | média | | 5.84 | 24.97 | _ | | 3.75 | 36.53 |
| | mediana | | 4.01 | 17.35 | | | 1.80 | 24.52 |
| solos | desvio padrão | 30 | 4.98 | 19.52 | | 30 | 5.25 | 37.01 |
| | mínimo | | 0.72 | 4.95 | | | 0.17 | 1.34 |
| | máximo | | 18.64 | 72.98 | | | 20.93 | 144.64 |
| | média | | 3.24 | 24.34 | _ | | 2.08 | 16.14 |
| | mediana | | 2.48 | 14.64 | | | 1.81 | 15.30 |
| margens FS FH | desvio padrão | 24 | 3.11 | 24.08 | | 17 | 1.53 | 8.68 |
| 25, 211 | mínimo | | 0.44 | 5.07 | | | 0.36 | 4.57 |
| | máximo | | 14.80 | 93.39 | | | 6.28 | 34.13 |
| | média | | 3.87 | 24.94 | _ | | 3.14 | 35.97 |
| | mediana | | 1.77 | 9.15 | | | 2.54 | 14.20 |
| sedimentos | desvio padrão | 17 | 8.43 | 34.88 | | 17 | 1.99 | 65.53 |
| L β, ΕΠ | mínimo | | 0.20 | 3.49 | | | 0.62 | 3.66 |
| | máximo | | 36.18 | 111.33 | | | 7.64 | 259.91 |

Tabela 59. Estatística descritiva relativa aos resultados de P-H₂O e P-MTA (mg P kg⁻¹) obtida nos diferentes materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo.

Solos: P-H₂O e P-MTA

Na figura 33 encontram-se representados os teores médios de P-H₂O e P-MTA de acordo com os diferentes usos do solo em Vilariça e Vizela.

Os resultados obtidos revelam um padrão idêntico na distribuição dos teores de P entre as duas metodologias de extração, sugerindo uma relação significativa entre o P-H₂O e P-MTA, apesar das quantidades de P extraídas através de ambos os métodos serem distintas.

Em Vilariça, os teores médios de P extraível pelos dois métodos não revelaram diferenças significativas entre os vários usos do solo considerados (Tabela 60). Contudo, destacam-se os solos provenientes de hortas e vinhas; os primeiros por apresentarem os teores médios mais elevados (9 e 35 mg P kg⁻¹, P-H₂O e P-MTA respetivamente), e os segundos não só pelos teores médios igualmente elevados, mas também pela maior dispersão de valores (entre 0.7 e 16 mg P kg⁻¹ e entre 11 e 68 mg P kg⁻¹, P-H₂O e P-MTA respetivamente) (Figura 33 A e C).

Em Vizela as diferenças observadas entre usos do solo nos teores de P-H₂O e P-MTA foram significativas e foram os solos hortícolas os que atingiram os valores mais elevados (12 e 90 mg P

 kg^{-1} , P-H₂O e P-MTA respetivamente), apesar da elevada dispersão observada. Nestes solos o P-H₂O foi significativamente superior ao observado nos restantes usos, enquanto que no P-MTA os teores dos solos ocupados por fruteiras não foram significativamente distintos dos solos hortícolas (Figura 33 B e D, Tabela 60).

O recurso a metodologias de extração para avaliação do P disponível para as culturas requer uma calibração baseada na relação entre a quantidade de P extraída e a resposta da cultura à fertilização. Estas calibrações são normalmente efetuadas em ensaios de campo ou vaso e permitem efetuar recomendações das quantidades de fertilizantes necessárias a aplicar para suprir as necessidades das culturas. Embora em Portugal o P-MTA não seja um método oficial utilizado em análises de rotina, vários trabalhos demonstraram a sua validade (INIAV, 2006). Fernandes et al., (2000) estabeleceram níveis críticos para o P-MTA em solos da região Sul a partir dos quais a resposta de uma cultura de trigo à aplicação de P é improvável (14.7 mg P kg⁻¹), aumentando consequentemente a suscetibilidade às perdas. Os resultados de P-MTA obtidos no presente trabalho mostram que 17 dos 30 solos amostrados em Vilariça, e 18 dos 30 solos amostrados em Vizela apresentam teores superiores ao valor crítico proposto por estes autores.

No que diz respeito ao P-H₂O, Regan et al. (2010) verificaram que esta metodologia é um indicador fiável para a determinação do P solúvel reativo (PSP) em águas de escorrência (intervalo de 95% de confiança) e que valores de P-H₂O superiores a 4.5 mg P kg⁻¹ podem corresponder a teores de PSR superiores a 30 μ g L⁻¹. Segundo a WHO (2002), teores de PSR nesta ordem de grandeza são suscetíveis de promover o crescimento de algas nos cursos de água. Os resultados do presente trabalho, mostram que 13 dos 30 solos em Vilariça e 6 dos 30 solos em Vizela apresentam teores de P-H₂O superiores ao valor proposto por Regan et al., (2010).



Figura 33. Diagramas de caixa do P-H₂O (A e B) e de P-MTA (C e D), em mg P kg⁻¹, das amostras de solo da Vilariça e Vizela, de acordo com o uso do solo. Em X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor outlier e |-| intervalo sem valor outlier.

| Tabela 60. Teores médios de P-H ₂ O e P-MTA (mg P kg ⁻¹ |) para solos de Vilariça e de Vizela, por uso do solo. Resultado |
|---|--|
| da ANOVA de 1 fator para o efeito do uso do solo. | |

| | _ | Vilariç | a | | | Vizela | |
|-------------|---|--------------------|----------------------|-------------|----|--------------------|----------------------|
| uso do solo | n | P-H ₂ O | P-MTA | uso do solo | n | P-H ₂ O | P-MTA |
| | | (mg] | P kg ⁻¹) | | | (mg F | • kg ⁻¹) |
| horta | 5 | 9.05 ^a | 35.23 ^a | horta | 5 | 12.18 ^b | 90.16 ^b |
| vinha | 6 | 7.56 ^a | 35.73 ^a | vinha | 4 | 2.42 ^a | 24.12 ^a |
| fruteira | 8 | 5.52 ª | 24.23 ^a | fruteira | 4 | 4.56 ^a | 51.18 ^{a,b} |
| mato | 5 | 3.30 ^a | 11.41 ^a | mato | 5 | 1.17 ^a | 20.58 ª |
| olival | 6 | 3.42 ^a | 15.57 ^a | forragem | 12 | 1.48 ^a | 20.10 ^a |
| Sig. | | n.s. | n.s. | Sig. | | * | * |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 1 fator, teste de Tukey; p < 0.05).

Margens: P-H₂O e P-MTA

A caracterização do P extraível pelos métodos P-H₂O e P-MTA das margens ao longo dos pontos de amostragem e época de amostragem encontra-se ilustrada na Figura 34. A análise dos dados (Tabelas 61 e 62) revela e um efeito significativo do ponto, da época e da interação entre as duas variáveis nas duas metodologias e nas duas bacias.

Em Vilariça, apesar das diferenças nos teores médios de P-H₂O e P-MTA dos diferentes pontos dependerem da época de amostragem, e vice-versa (interação época*ponto significativa), na margem direita observa-se um aumento significativo de P-H₂O e P-MTA nos vários pontos de montante para jusante, com exceção do ponto (i), mais próximo da foz da ribeira, que atinge os valores médios mais baixos, 1.3 mg P-H₂O kg⁻¹ e 10.0 mg P-MTA kg⁻¹; na margem esquerda, embora significativas, as variações entre pontos foram irregulares (Tabela 62). O ponto (ii) merece destaque pelos teores extremamente elevados nas duas margens em particular na EH. estes resultados refletem os obtidos no parágrafo 5.3.1, relativo ao Pt, Pi e Po. Neste ponto era visível o estado de degradação do curso de água (turbidez, abundante quantidade de algas e material sedimentado). Os resultados obtidos em Vizela revelam diferenças significativas nos vários pontos de amostragem e interação época*ponto, apesar das variações serem irregulares ao longo do curso de água.

Em ambas as bacias hidrográficas, quando se considera a época de amostragem, os teores médios de P-H₂O e P-MTA nos vários pontos foram significativamente mais altos na EH (Tabela 62, Figura 34). Durante o período húmido os fenómenos de erosão, transporte e deposição de materiais, ocorrem com uma maior intensidade, devido a fatores ambientais, como forte precipitação, provocando a deposição de sedimentos em zonas com pouco declive, ou em zonas suscetíveis à acumulação (Négrel et al., 2014).

| | V | ilariça | | | | Vizela | |
|--------------------|-------------|---------|----------|--------------------|-------------|---------|----------|
| margem | | direita | esquerda | margem | | direita | esquerda |
| | | Sig. | Sig. | | - | Sig. | Sig. |
| P-H ₂ O | época | *** | *** | P-H ₂ O | época | *** | *** |
| | ponto | *** | *** | | ponto | *** | *** |
| | época*ponto | *** | *** | | época*ponto | *** | *** |
| P-MTA | época | *** | *** | P-MTA | época | *** | *** |
| | ponto | *** | *** | | ponto | *** | *** |
| | época*ponto | *** | *** | | época*ponto | *** | *** |

Tabela 61. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para o P-H₂O e P-MTA das amostras de margens de Vilariça e Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Tabela 62. Teores de P-H₂O e de P-MTA (mg P kg⁻¹), médias segundo época e ponto de amostragem, nas margens direita e esquerda de Vilariça e Vizela.

| | | | Vilariça | | | | | | Vizela | | | |
|--------|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|---|--------------------|--------------------|----|------------------------|--------------------|
| margem | | dii | reita | esq | uerda | margem | | dir | eita | | esq | uerda |
| método | | P-H ₂ O | P-MTA | P-H ₂ O | P-MTA | método | | P-H ₂ O | P-MTA | | P-H ₂ O | P-MTA |
| ponto | n | | mg H | P kg ⁻¹ | | ponto | п | mg P | kg ⁻¹ | n | mg l | P kg ⁻¹ |
| (vi) | 6 | 1.25 ^a | 6.68 ^a | 3.06 ° | 18.17 ^b | (b) | 6 | 0.68 ^a | 13.16 ^b | 6 | 1.06 ^a | 12.06 ^a |
| (v) | 6 | 2.54 ^b | 19.25 ^b | 0.88 ^a | 7.34 ^a | (d) | - | - | - | 6 | $2.07 {}^{\mathrm{b}}$ | 19.23 ^b |
| (iv) | 6 | 3.37 ° | 20.78^{b} | 3.42 ° | 22.14 ° | (c) | 6 | 1.15 ^b | 11.61 ^a | 6 | 2.66 ° | 10.91 ^a |
| (iii) | 6 | 3.76 ° | 32.05 ° | 1.66 ^b | 17.01 ^b | (f) | - | - | - | 6 | 4.48^{d} | 24.45 ° |
| (ii) | 6 | 5.32 ^d | 53.50 ^d | 9.01 ^d | 56.88 ^e | (a) | - | - | - | 6 | 2.37 ° | 26.15 ° |
| (i) | 6 | 1.26 ^a | 9.96 ^a | 3.39° | 28.38^{d} | (e) | - | - | - | - | - | - |
| época | | | | | | época | | | | | | |
| ES | 18 | 1.86 ^a | 11.51 ^a | 2.02 ^a | 11.43 ^a | ES | 6 | 0.52 ^a | 5.19ª | 15 | 2.01 ^a | 12.63 ^a |
| EH | 18 | 3.97 ^b | 35.90 ^b | 5.13 ^b | 38.54 ^b | EH | 6 | 1.31 ^b | 19.57 ^b | 15 | 3.05 ^b | 24.50 ^b |

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).



Figura 34. Teores de P-H₂O e P-MTA (mg P kg⁻¹) das amostras de margens da ribeira da Vilariça (A, P-H₂O margem direita; B, P-H₂O margem esquerda; C, P-MTA margem direita; D, P-MTA margem esquerda) e do rio Vizela (E, P-H₂O margem direita; F, P-H₂O margem esquerda; G, P-MTA margem direita; H, P-MTA margem esquerda).

Sedimentos: P-H₂O e P-MTA

A análise de dados mostrou que existe o efeito estatisticamente significativo da época, ponto e da interação época*ponto sobre o teor médio de P-H₂O e de P-MTA nas amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela (Tabelas 63 e 64). Os teores médios registados na ES foram significativamente inferiores aos registados na EH, em ambas as bacias 1.6 vs 8.4 mg P-H₂O kg⁻¹, 9.0 vs 56.6 mg P-MTA kg⁻¹ em Vilariça; 1.7 vs 3.9 mg P-H₂O kg⁻¹, 7.8 vs 77.1 mg P-MTA kg⁻¹ em Vizela. Na comparação das médias registadas nos diversos pontos, o ponto (ii) de Vilariça registou valores significativamente mais elevados de P-H₂O e P-MTA, 18.5 57.6 mg P kg⁻¹ respetivamente, do que os observados nos restantes pontos. O ponto (v) apresentou um teor médio de P-MTA também elevado, 55 mg P kg⁻¹, e estatisticamente não distinto do observado no ponto (ii). Em Vizela destacam-se os pontos (c) e (e) por apresentarem teores médios de P-MTA mais elevados, 71 e 136 mg P kg⁻¹, respetivamente (Tabela 64).

| | Vila | riça | | Viz | zela |
|--------------------|-------------|------|--------------------|-------------|------|
| | | Sig. | | | Sig. |
| P-H ₂ O | época – | *** | P-H ₂ O | época – | *** |
| | ponto | *** | | ponto | *** |
| | época*ponto | *** | | época*ponto | *** |
| P-MTA | época | *** | P-MTA | época | *** |
| | ponto | *** | | ponto | *** |
| | época*ponto | *** | | época*ponto | *** |

Tabela 63. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para o P-H₂O e P-MTA das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Tabela 64. Teores de $P-H_2O$ e de P-MTA (mg p kg⁻¹), médias segundo época e ponto de amostragem, nos sedimentos de Vilariça e Vizela. Continua.

| | | Vilariça | | Vizela | | | | | | | |
|-------|---|--------------------|--------------------|--------|---|---------------------|--------------------|--|--|--|--|
| ponto | п | P-H ₂ O | P-MTA | ponto | n | P-H ₂ O | P-MTA | | | | |
| (vi) | 6 | 1.45 ^a | 7.37 ^a | (b) | 6 | 1.01 ^a | 5.33 ª | | | | |
| (v) | 6 | 1.43 ^a | 55.43 ^d | (d) | 6 | 1.52 ^b | 5.61 ^a | | | | |
| (iv) | 6 | 1.25 ^a | 34.01 ° | (c) | 6 | 2.36 ° | 71.23 ° | | | | |
| (iii) | 6 | 4.53 ° | 25.06 ^b | (f) | 6 | 4.49^{f} | 19.01 ^b | | | | |
| (ii) | 6 | 18.47 ^d | 59.51 ^d | (a) | 6 | 3.94 ° | 17.18 ^b | | | | |

| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 3 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | | |
|---------------------------------------|----|---------------------------------------|--------------------|-------|----|-------------------|---------------------|
| | | | | | | | |
| (i) | 6 | 2.83 ^b | 7.96 ª | (e) | 6 | 3.32 ^d | 136.28 ^d |
| época | | | | época | | | |
| ES | 18 | 1.56 ª | 6.60 ^a | ES | 18 | 1.65 ª | 7.80 ^a |
| EH | 18 | 8.42 ^b | 56.51 ^b | EH | 18 | 3.90 ^b | 77.08 ^b |

Tabela. 64. (Continuação).

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).



Figura 35. Teores de P-H₂O e P-MTA (mg P kg⁻¹) das amostras de sedimentos de Vilariça (A e C) e Vizela (B e D).

A figura 35 revela os resultados obtidos nos teores de P-H₂O e P-MTA das diferentes amostras de sedimentos. Em ambas as bacias o P-H₂O atingiu valores inferiores a 6.5 mg P kg⁻¹ em todas as amostras, sendo os valores da EH significativamente mais elevados (cerca de o dobro) do que os registados na ES. Em Vilariça destaca-se o ponto (ii), EH cujo P-H₂O atinge os 36 mg P kg⁻¹. No que diz respeito ao P-MTA, em ambas as bacias também se registaram teores mais baixos na ES não ultrapassando os 11.7 e 12.6 mg P kg⁻¹ nas amostras de Vilariça e Vizela, respetivamente. Em

Vilariça as diferenças entre ES e EH foram elevadas, em particular nos pontos (v), (iv) e (ii). Em Vizela destacam-se pelo mesmo motivo os pontos (c) e (e) cujos teores na EH foram respetivamente 30 e 20 vezes superiores aos registados na ES.

A distribuição do P-H₂O ao longo dos vários pontos (Figura 35 A) é semelhante à registada nas amostras das margens (Figura 34 A e B), o que não acontece com o P-MTA. O comportamento do P prontamente disponível é semelhante em ambos os tipos de materiais, no entanto constata-se que os sedimentos constituem uma fonte de P a um prazo mais longo, pelo menos nos pontos destacados -(v), (iv) e (ii) – pelos seus elevados teores de P-MTA (Agudelo, et al., 2011).

5.3.2.1. Relação entre o P extraível por membranas de troca aniónica e o P extraível em água

Se por um lado o P extraível em água tem sido utilizado maioritariamente em estudos de carácter ambiental, revelando-se eficaz na estimativa de perdas de P em águas de escorrência e por erosão (Pote et al., 1996; Penn et al., 2006; Regan et al., 2010; Wang et al., 2010), o fósforo extraível por membranas de troca aniónica tem sido utilizado tanto em estudos de caráter agronómico, para avaliar a disponibilidade de P para as culturas, como em estudos de caráter ambiental (Uusitalo et al., 2003; Uusitalo e Aura, 2005). Com o objetivo de melhor compreender a suscetibilidade às perdas de P estabeleceram-se relações entre ambos os métodos (Tabela 65). Os resultados revelam relações lineares significativas (p<0.001) para todos os materiais e para o seu conjunto nas duas bacias, com exceção das margens de Vizela. Em Vilariça, nos vários materiais amostrados, os valores do declive foram superiores aos registados em Vizela, tal como ilustrado na Figura 36. Estes resultados sugerem que para a mesma classe de fertilidade, avaliada a partir da concentração de P-MTA, a suscetibilidade às perdas, avaliada pelo P-H₂O, é superior nas amostras provenientes de Vilariça em relação às amostras de Vizela (Sharpley et al., 2001). Este comportamento também é observado quando se considera o conjunto de todos os materiais amostrados: em Vilariça o declive da relação linear foi superior (m = 0.17) ao registado em Vizela (m = 0.12), reforçando a maior suscetibilidade às perdas de P dos materiais provenientes de Vilariça, relativamente aos materiais provenientes de Vizela (Pote et al., 1999; Sharpley et al., 2001).

| Bacia | Material | Equações de regressão | п | \mathbb{R}^2 | Sig. |
|----------|------------|-------------------------------------|----|----------------|------|
| Vilariça | solos | $P-H_2O = 0.24 \times P-MTA - 0.23$ | 30 | 0.91 | *** |
| 2 | margens | $P-H_2O = 0.12 \times P-MTA + 0.33$ | 24 | 0.86 | *** |
| | sedimentos | $P-H_2O = 0.32 \times P-MTA - 1.37$ | 14 | 0.97 | *** |
| | conjunto | $P-H_2O = 0.17 \times P-MTA + 0.30$ | 70 | 0.57 | *** |
| Vizela | solos | $P-H_2O = 0.13 \times P-MTA - 1.10$ | 30 | 0.87 | *** |
| | margens | $P-H_2O = 0.07 \times P-MTA + 0.82$ | 14 | 0.21 | n.s. |
| | sedimentos | $P-H_2O = 0.24 \times P-MTA - 0.13$ | 12 | 0.97 | *** |
| | conjunto | $P-H_2O = 0.12 \times P-MTA - 0.10$ | 56 | 0.80 | *** |

Tabela 65. Equações de regressão linear entre P-H₂O e P-MTA para solos, margens, sedimentos e conjunto de materiais, nas bacias da ribeira da Vilariça e rio Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.



Figura 36. Equações de regressão entre as quantidades de P extraídas pelo método das membranas de troca aniónica (P-MTA) e pela extração em água (P-H₂O) observada nos solos de Vilariça e Vizela

O recurso à utilização das metodologias P-H₂O e P-MTA permitiu identificar em ambas as bacias situações nas quais tanto as formas mais solúveis de P (P-H₂O) como formas de P retidas por mecanismos de troca aniónica (P-MTA) atingiram quantidades excessivas indicativas de elevada suscetibilidade de perdas. Em Vilariça destacam-se os solos ocupados pela vinha e culturas hortícolas e em Vizela os solos hortícolas. Estes resultados, conjuntamente com os obtidos nas relações lineares estabelecidas entre as duas metodologias indicam uma maior proporção das formas solúveis de P nos solos de Vilariça e consequentemente uma maior probabilidade de alcançar os cursos de água. No que diz respeito às margens e sedimentos de ambas as bacias, observa-se uma maior suscetibilidade da EH, destacando-se nesta época de amostragem os elevados teores de P-H₂O no ponto (ii) de Vilariça e os elevados teores de P-MTA na maior parte dos pontos de Vilariça e pontos (c) e (e) em Vizela.

5.3.3. Fracionamento do P pelo método de Chang e Jackson

O fracionamento de P pelo método de Chang e Jackson tem como objetivo a quantificação das várias formas químicas de P inorgânico, fosfatos de Fe, Al e Ca, alguns dos quais se podem encontrar em formas oclusas ou cobertas por óxidos de Fe (Chang e Jackson 1957; Olsen e Khasawneh, 1980; Maguire et al., 2000). Este procedimento, baseado nas diferentes solubilidades que as várias formas químicas de P apresentam em vários extratantes, é frequentemente usado para caracterizar o tipo de solo e as fontes de P (fertilização, estrumes e bio sólidos) assim como o destino e potencial mobilidade e disponibilidade do P (Peterson e Corey, 1966; Maguire et al., 2000).

Na tabela 66 encontra-se o resumo da estatística descritiva obtidos para cada fração de P, nos materiais amostrados das bacias hidrográficas de Vilariça e Vizela.

Considerando apenas as frações mais ativas, NH₄Cl, NH₄F, NaOH, CBD e H₂SO₄, relativamente aos materiais amostrados em Vilariça observa-se, de forma geral, que as amostras de solos foram o material que apresentou teores médios de P total (somatório das várias frações) superiores, seguindo-se as margens e por fim os sedimentos. Estes resultados refletiram-se igualmente nas diversas frações. A distribuição do P pelas várias frações seguiu um comportamento idêntico nos diversos materiais: H₂SO₄ (P-Ca) > NaOH (P-Fe) > CBD (P redútivel solúvel) > NH₄F (P-Al) > NH₄Cl (P lábil). Estes resultados estão em concordância com os obtidos por Trasar-Cepeda et al. (1986), Arrobas (2000) e Roboredo (2007), na aplicação do fracionamento de Chang e Jackson em solos de Portugal e Galiza.

No que diz respeito aos resultados obtidos em Vizela, as amostras de solos apresentam teores médios de P total superiores, seguindo-se as margens e sedimentos. Estes resultados também se refletiram nas diversas frações com a exceção da fração H₂SO₄, cujos teores médios foram mais elevados nas amostras das margens, seguindo.se os sedimentos e por fim os solos. A distribuição do P pelas várias frações nos solos foi: NH₄F (P-Al) > NaOH (P-Fe) > H₂SO₄ (P-Ca) > CBD (P redútivel solúvel) > NH₄Cl (P lábil); nas margens e sedimentos: H₂SO₄ (P-Ca) > NH₄F (P-Al) > NaOH (P-Fe) > CBD (P redútivel solúvel) > NH₄Cl (P lábil); nas margens e sedimentos: H₂SO₄ (P-Ca) > NH₄F (P-Al) > NaOH (P-Fe) > CBD (P redútivel solúvel) > NH₄Cl (P lábil). Entre as amostras de solos, margens e sedimentos o predomínio do P associado ao Al é substituído pelo predomínio do P associado ao Ca, e a proporção de P associado ao Fe aumenta progressivamente.

| | | | | | Vilari | ça | | | | | | | Vizel | a | | |
|------------|---------------|----|-----------------------|-------------------|--------|--------|--------------------|-------------------|----|-------|--------------------|-------------------|--------|--------|-----------|-------------------|
| | | | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | | 10 | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ |
| | | | mg P kg ⁻¹ | | | | $m = mg P kg^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | média | | 7.25 | 46.05 | 96.19 | 71.28 | 171.62 | 231.58 | | | 6.54 | 416.52 | 194.71 | 41.49 | 127.79 | 260.19 |
| | mediana | | 3.73 | 33.32 | 97.38 | 65.98 | 148.55 | 234.59 | | | 1.20 | 280.13 | 189.63 | 28.47 | 129.38 | 268.20 |
| solos | desvio padrão | 12 | 8.14 | 41.61 | 37.63 | 29.66 | 176.09 | 67.40 | 12 | 13.28 | 369.58 | 93.07 | 39.45 | 70.26 | 57.99 | |
| | mínimo | | 0.28 | 8.07 | 31.88 | 31.80 | 6.13 | 121.17 | | | 0.30 | 44.28 | 31.95 | 15.17 | 19.13 | 117.74 |
| | máximo | | 29.88 | 165.03 | 159.53 | 138.93 | 698.05 | 371.80 | | | 48.98 | 1179.33 | 352.20 | 164.57 | 233.35 | 340.97 |
| | média | | 3.07 | 13.54 | 86.15 | 44.85 | 158.71 | 170.21 | | 14 | 0.25 | 129.95 | 99.13 | 15.62 | 188.23 | 235.86 |
| | mediana | | 1.83 | 9.68 | 79.97 | 34.73 | 145.93 | 165.05 | | | 0.03 | 107.33 | 79.03 | 14.57 | 168.64 | 235.41 |
| margens | desvio padrão | 24 | 4.89 | 11.92 | 34.80 | 24.20 | 52.40 | 56.87 | | | 0.40 | 67.14 | 45.94 | 6.06 | 61.73 | 42.98 |
| LO, LII | mínimo | | 0.00 | 3.53 | 35.03 | 19.77 | 54.58 | 92.40 | | | 0.00 | 42.50 | 47.67 | 6.20 | 100.13 | 171.57 |
| | máximo | | 23.27 | 55.02 | 175.98 | 97.58 | 295.53 | 326.54 | | | 1.37 | 244.83 | 206.87 | 25.97 | 312.83 | 313.07 |
| | média | | 2.86 | 12.23 | 82.79 | 22.18 | 139.50 | 156.10 | | | 1.21 | 77.97 | 77.82 | 11.07 | 166.23 | 148.30 |
| | mediana | | 0.73 | 6.87 | 60.13 | 20.80 | 144.22 | 165.85 | | | 0.48 | 69.24 | 72.28 | 8.78 | 144.28 | 143.60 |
| sedimentos | desvio padrão | 16 | 7.14 | 16.84 | 68.27 | 7.00 | 38.64 | 39.35 | | 14 | 2.04 | 36.64 | 34.11 | 6.61 | 76.80 | 52.75 |
| ES, EH | mínimo | | 0.00 | 2.50 | 42.45 | 12.17 | 49.80 | 88.88 | } | | 0.03 | 25.90 | 36.80 | 3.33 | 72.10 | 73.58 |
| | máximo | | 30.10 | 73.05 | 322.42 | 36.00 | 194.93 | 214.38 | | | 8.07 | 161.55 | 170.00 | 23.43 | 342.23 | 244.07 |

Tabela 66. . Estatística descritiva relativa às frações de P obtidas com recurso ao médodo de fracionamento de Chang e Jackson, dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça e de Vizela.

Solos

A figura 37 (A e B) apresentam o somatório de todas as frações (Σ C&J) e frações mais ativas (Σ frações ativas = NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄) expressa em teores médios de acordo com os diferentes usos do solo. Em Vilariça, considerando o Σ C&J, os solos ocupados pela vinha atingem os teores médios mais elevados (825 mg P kg⁻¹), seguindo-se por odem decrescente os solos ocupados por fruteiras (702 mg P kg⁻¹), horta (610 mg P kg⁻¹) e olival (521 mg P kg⁻¹). Nestes solos, o Σ frações ativas variou entre 62 e 67% de todo o P extraído. Os solos ocupados por mato apresentaram os valores mais baixos nestes parâmetros, constituindo as frações mais ativas <50% de Σ C&J. Os resultados obtidos em Vizela revelam que o Σ C&J foi mais elevado nos solos ocupados por culturas hortícolas (2131 kg P kg⁻¹), seguindo-se os solos ocupados por mato (1005 mg P kg⁻¹), fruteiras (887 mg P kg⁻¹), forragens (876 mg P kg⁻¹) e por fim a vinha (514 mg P kg⁻¹). Destacam-se ainda as percentagens mais elevadas do Σ frações ativas, quando comparadas com as obtidas nos solos de Vilariça, variando, pela mesma ordem, entre 86% nos solos ocupados com hortas e 62% nas vinhas.



Figura 37. Valores médios do somatório de todas as frações e frações mais ativas (mg P kg⁻¹) nas amostras de solos de Vilariça (A) e Vizela (B), de acordo com o uso do solo.

Os resultados obtidos nos teores médios de cada uma das frações mais ativas segundo o uso do solo encontram-se na tabela 67. Em Vilariça, a distribuição das diferentes frações quando se agrupam os solos de acordo com a sua utilização não difere da distribuição média observada para o conjunto de todos os solos (Tabela 66), registando-se o predomínio do P associado ao Ca, seguindo-se, por ordem decrescente, o Fe-P, CBD-P, Al-P (frações NaOH, CBD e NH₄F,

respetivamente) e por fim a fração NH₄Cl, as formas mais solúveis de P. Destacam-se os solos ocupados por vinhas, com os teores médios mais elevados de Ca-P, e os solos ocupados por fruteiras com teores médios mais elevados na fração mais solúvel e Al-P e Fe-P. Nos solos ocupados por mato os teores médios de CBD-P e Fe-P foram semelhantes. Em Vizela, a distribuição do P pelas várias frações segundo os diferentes usos do solo também segue a distribuição registada para a média de todos os solos com o predomínio do Al-P, a variar entre 38% e 61% do Σ frações ativas nos solos ocupados por forragens e culturas hortícolas, respetivamente. Seguem-se por ordem decrescente o Fe-P, Ca-P e CBD-P.

Tabela 67. Teores médios de P (mg P kg⁻¹, %) obtidos, frações mais ativas nos solos de Vilariça e de Vizela, segundo o uso do solo.

| uso do | NH ₄ Cl | NH_4F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | ∑frações ativas* | | | | | | |
|----------------|----------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|--|--|--|--|--|--|
| solo | | mg P kg ⁻¹ (%) | | | | | | | | | | |
| | | | Vilariça | | | | | | | | | |
| horta | 5.04 (1.2%) | 29.67 (7.1%) | 121.66 (29.8%) | 83.68 (20.7%) | 167.20 (41.2%) | 407 (100%) | | | | | | |
| vinha | 7.10 (0.9%) | 49.09 (10.4%) | 103.01 (31.9%) | 55.78 (16.6%) | 353.60 (40.2%) | 569 (100%) | | | | | | |
| fruteira | 12.67 (2.7%) | 82.47 (18.1%) | 115.86 (27.6%) | 94.30 (21.7%) | 131.10 (30.0%) | 436 (100%) | | | | | | |
| mato | 2.50 (1.6%) | 9.94 (6.8%) | 35.58 (27.6%) | 36.02 (28.1%) | 77.94 (36.0%) | 162(100%) | | | | | | |
| olival | 3.55 (0.9%) | 22.66 (6.3%) | 85.16 (27.9%) | 63.61 (21.9 %) | 168.80 (42.9%) | 344 (100%) | | | | | | |
| | | | Vizela | | | | | | | | | |
| horta | 29.91 (1.6%) | 1120.58 (61.2%) | 347.43 (19.0%) | 114.84 (6.3%) | 218.08 (11.9%) | 1831 (100%) | | | | | | |
| vinha | 1.19 (0.5%) | 172.71 (44.3%) | 101.03 (28.9%) | 27.86 (13.1%) | 46.02 (14.2%) | 349 (100%) | | | | | | |
| fruteira | 1.22 (0.2%) | 280.13 (46.2%) | 196.97 (31.5%) | 33.78 (5.4%) | 97.18 (16.7%) | 609 (100%) | | | | | | |
| mato | 5.41 (0.5%) | 425.01 (47.7%) | 161.53 (25.5%) | 21.30 (3.7%) | 151.68 (22.6%) | 765 (100%) | | | | | | |
| forragem | 0.77 (0.2%) | 250.35 (38.3%) | 180.65 (32.4%) | 25.58 (4.9%) | 126.89 (24.2%) | 584 (100%) | | | | | | |
| ∑free a a coti | $Vac * \Sigma(NULC)$ | NILE NOLL | CDD + UCO) | | | | | | | | | |

 \sum frações ativas* \sum (NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄)

Margens

A figura 38 (A e B) ilustra o somatório de todas as frações ($\Sigma C\&J$) e frações mais ativas (Σ frações ativas = NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄) registados nas margens direita e esquerda, em cada época de amostragem, nas amostras de Vilariça e Vizela. Os resultados obtidos em Vilariça para o $\Sigma C\&J$ revelam teores mais elevados na ES, relativamente à EH no ponto (vi), margem direita e esquerda, ponto (v) margem direita e ponto (iv) margem direita. Nas restantes amostras registraram-se valores mais elevados na EH. Quando se considera o somatório das frações mais

ativas, todas as amostras registaram valores mais elevados na EH. Os resultados obtidos em Vizela foram semelhantes, com a exceção do ponto (f), margem esquerda, cujos teores registados se apresentaram sempre mais elevados na ES, seja no somatório de todas as frações, seja no somatório das frações mais ativas.



Figura 38. Somatório de todas as frações e frações mais ativas (mg P kg⁻¹) nas amostras de margens, direita (D) e esquerda (E), de Vilariça (A) e Vizela (B), segundo a época de amostragem, ES e EH.

A análise dos resultados obtidos nas frações mais ativas (Tabela 68) revela que em Vilariça a maior parte do P se encontra associado ao Ca, seguindo-se o Fe-P e CBD-P por ordem decrescente. Os acréscimos registados no somatório das frações mais ativas entre a ES e EH anteriormente descritos têm origem principalmente na fração Fe-P. São exceção as margens direita e esquerda do ponto (v) que registam acréscimos muito elevados na fração Ca-P e decréscimos na fração Fe-P entre os dois períodos de amostragem, ES e EH. O Al-P e NH₄Cl-P constituem no seu conjunto menos de 10% do somatório das frações ativas. Contudo, também aumentam entre as duas épocas de amostragem, destacando-se em particular as margens direita e esquerda do ponto (ii), cujos teores de P solúvel (NH₄Cl-P) na EH sugerem elevada suscetibilidade a perdas (11.6 e 23.3 mg P kg⁻¹, margem direita e esquerda respetivamente) deste ponto situado num afluente da Ribeira de Vilariça.

Os resultados obtidos nas amostras de margens de Vizela também revelam o predomínio do P associado ao Ca, seguindo-se o P associado ao Al e Fe. Embora a fração Ca-P apresente acréscimos significativos entre a ES e EH, em termos da distribuição percentual esta fração decresce entre os dois períodos de amostragem. As frações Al-P e Fe-P aumentam significativamente entre a ES e EH, com a exceção da margem esquerda do ponto (f), na qual o Al-P, Fe-P CBD-P e Ca-P decrescem significativamente entre as duas estações. Os teores de P solúvel foram inferiores a 1 mg P kg⁻¹ em todas as amostras, exceto na margem esquerda do ponto (f), EH, 1.4 mg P kg⁻¹.

| 4 | oca margens ponto | | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | Р | | | |
|-------|-------------------|-------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------------|----------------|-----|--|--|--|
| epoca | margens | ponto | | | mg P kg ⁻¹ (% |) | | | | | |
| | | | | Vilariça | | | | | | | |
| ES | direita | (vi) | 0.27 (0.10%) | 5.17 (1.9%) | 51.73 (19.0%) | 25.90 (9.5%) | 188.58 (69.4%) | 272 | | | |
| | | (v) | 1.10 (0.32%) | 13.62 (4.0%) | 163.73 (47.7%) | 83.95 (24.5%) | 80.87 (23.6%) | 343 | | | |
| | | (iv) | 0.81 (0.37%) | 4.52 (2.1%) | 48.72 (22.2%) | 19.77 (9.0%) | 145.93 (66.4%) | 220 | | | |
| | | (iii) | 2.25 (0.69%) | 16.70 (5.1%) | 112.40 (34.5%) | 53.53 (16.4%) | 140.55 (43.2%) | 325 | | | |
| | | (ii) | 0.67 (0.20%) | 11.73 (3.5%) | 96.87 (28.7%) | 95.57 (28.3%) | 132.50 (39.3%) | 337 | | | |
| | | (i) | 0.00 (0.00%) | 3.53 (1.6%) | 68.70 (31.1%) | 22.53 (10.2%) | 126.45 (57.2%) | 221 | | | |
| | esquerda | (vi) | 2.18 (0.61%) | 8.43 (2.4%) | 50.17 (14.1%) | 35.50 (10.0%) | 259.13 (72.9%) | 355 | | | |
| | | (v) | 0.53 (0.35%) | 4.72 (3.1%) | 65.67 (43.6%) | 25.17 (16.7%) | 54.58 (36.2%) | 151 | | | |
| | | (iv) | 1.78 (1.08%) | 5.93 (3.6%) | 35.03 (21.1%) | 25.40 (15.3%) | 97.58 (58.9%) | 166 | | | |
| | | (iii) | 0.72 (0.32%) | 4.27 (1.9%) | 55.27 (24.3%) | 23.90 (10.5%) | 143.30 (63.0%) | 227 | | | |
| | | (ii) | 2.23 (0.65%) | 18.52 (5.4%) | 112.55 (32.7%) | 68.32 (19.8%) | 142.93 (41.5%) | 345 | | | |
| | | (i) | 1.00 (0.39%) | 8.42 (3.3%) | 60.33 (23.5%) | 42.60 (16.6%) | 144.40 (56.2%) | 257 | | | |
| EH | direita | (vi) | 0.10 (0.03%) | 6.22 (2.1%) | 89.55 (30.1%) | 32.08 (10.8%) | 169.33 (57.0%) | 297 | | | |
| | | (v) | 3.40 (0.90%) | 7.23 (1.9%) | 44.63 (11.8%) | 26.08 (6.9%) | 295.53 (78.4%) | 377 | | | |
| | | (iv) | 5.91 (2.09%) | 22.33 (7.8%) | 102.40 (35.6%) | 29.48 (10.3%) | 127.23 (44.3%) | 287 | | | |
| | | (iii) | 2.63 (0.74%) | 16.22 (4.5%) | 123.75 (34.7%) | 97.58 (27.3%) | 116.73 (32.7%) | 357 | | | |
| | | (ii) | 11.59 (2.43%) | 55.02 (11.5%) | 175.98 (36.9%) | 88.00 (18.5%) | 145.93 (30.6%) | 477 | | | |
| | | (i) | 0.29 (0.10%) | 6.62 (2.3%) | 79.93 (28.1%) | 23.33 (8.2%) | 174.28 (61.3%) | 284 | | | |
| | esquerda | (vi) | 1.87 (0.51%) | 10.93 (3.0%) | 76.25 (20.8%) | 38.43 (10.5%) | 238.78 (65.2%) | 366 | | | |
| | | (v) | 0.07 (0.02%) | 5.73 (1.8%) | 80.00 (25.3%) | 42.43 (13.4%) | 187.43 (59.4%) | 316 | | | |
| | | (iv) | 5.63 (1.71%) | 11.82 (3.6%) | 92.00 (28.0%) | 33.97 (10.3%) | 185.33 (56.4%) | 329 | | | |
| | | (iii) | 2.78 (0.95%) | 20.02 (6.8%) | 70.50 (24.0%) | 29.43 (10.0%) | 170.98 (58.2%) | 294 | | | |
| | | (ii) | 23.27 (6.19%) | 41.52 (11.0%) | 106.73 (28.4%) | 56.65 (15.1%) | 147.88 (39.3%) | 376 | | | |
| | | (i) | 2.60 (0.70%) | 15.77 (4.2%) | 104.70 (28.1%) | 56.80 (15.2%) | 192.68 (51.7%) | 373 | | | |

Tabela 68. Teores de P (mg P kg⁻¹, %) pelas várias frações nas margens direita e esquerda de Vilariça e de Vizela, por época de amostragem. Continua.

Tabela 68. (Continuação).

| | | | | Vi | zela | | | |
|----|----------|-----|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|------|
| ES | direita | (b) | 0.01 (0.00%) | 73.62 (21.5%) | 52.72 (15.4%) | 8.40 (2.4%) | 208.13 (60.7%) | 343 |
| | | (d) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (c) | 0.00 (0.00%) | 49.83 (20.1%) | 65.37 (26.4%) | 15.23 (6.1%) | 117.62 (47.4%) | 248 |
| | | (f) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (a) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (e) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | esquerda | (b) | 0.00 (0.00%) | 103.78 (24.5%) | 52.53 (12.4%) | 6.20 (1.5%) | 261.27 (61.7%) | 424 |
| | | (d) | 0.05 (0.01%) | 110.87 (29.4%) | 75.77 (20.1%) | 10.83 (2.9%) | 179.07 (47.6%) | 377 |
| | | (c) | 0.38 (0.16%) | 42.50 (17.4%) | 47.67 (19.5%) | 12.62 (5.2%) | 140.77 (57.7%) | 244 |
| | | (f) | 0.63 (0.12%) | 187.38 (34.6%) | 169.87 (31.1%) | 25.97 (4.8%) | 158.22 (29.2%) | 542 |
| | | (a) | 0.78 (0.23%) | 96.57 (28.3%) | 79.47 (23.2%) | 16.85 (4.9%) | 148.13 (43.3%) | 342 |
| | | (e) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| EH | direita | (b) | 0.08 (0.01%) | 244.83 (38.6%) | 116.62 (18.4%) | 12.07 (1.9%) | 261.28 (41.2%) | 635 |
| | | (d) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (c) | 0.00 (0.00%) | 74.98 (24.8%) | 106.92 (35.3%) | 20.77 (6.9%) | 100.13 (33.1%) | 303 |
| | | (f) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (a) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | | (e) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | esquerda | (b) | 0.00 (0.00%) | 150.18 (30.0%) | 77.20 (15.4%) | 10.58 (2.1%) | 262.93 (52.5%) | 501 |
| | | (d) | 0.00 (0.00%) | 229.43 (42.2%) | 108.92 (20.0%) | 13.90 (2.6%) | 191.58 (35.2%) | 544 |
| | | (c) | 0.00 (0.00%) | 79.60 (25.4%) | 78.60 (25.1%) | 16.00 (5.1%) | 139.08 (44.4%) | 313 |
| | | (f) | 1.37 (0.29%) | 139.73 (29.9%) | 149.32 (31.9%) | 23.43 (5.0%) | 154.13 (32.9%) | 468 |
| | | (a) | 0.16 (0.02%) | 236.03 (30.2%) | 206.87 (26.5%) | 25.78 (3.3%) | 312.83 (40.0%) | 782 |
| | | (e) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

 $P = \sum (NH_4Cl + NH_4F + NaOH + CBD + H_2SO_4);$ n.d. não determinado

Sedimentos

A figura 39 (A e B) ilustra o somatório de todas as frações ($\Sigma C\&J$) e frações mais ativas (Σ frações ativas = NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄) registados nos sedimentos em cada época de amostragem, em Vilariça e Vizela. À semelhança dos resultados obtidos nas margens, também nos sedimentos de ambas as bacias se regista um aumento destes dois parâmetros entre a ES e EH, sendo exceção os pontos (vi) e (i) de Vilariça no somatório das frrações mais ativas e o ponto (b) de Vizela em ambos os parâmetros, cujos valores alcançados foram superiores na ES. Na EH destacam-se os elevados teores registados nos pontos (iii) e (ii) de Vilariça: 563 e 809 mg P kg⁻¹ no $\Sigma C\&J$ e 421 e 602 mg P kg⁻¹ no Σ frações ativas; em Vizela destacam-se os pontos (f) e (e): 792 e 895 mg P kg⁻¹ no $\Sigma C\&J$ e 548 e 695 mg P kg⁻¹ no Σ frações ativas (Figura 39).



Figura 39. Somatório de todas as frações e frações mais ativas (mg P kg⁻¹) nas amostras de sedimentos de Vilariça (A) e Vizela (B), segundo a época de amostragem, ES e EH.

A distribuição do P pelas frações mais ativas (Tabela 69) revela que os sedimentos de Vilariça apresentam o predomínio de Ca-P, Fe-P e CBD-P. Entre épocas de amostragem destacam-se os elevados acréscimos do P associado ao Fe na EH, relativamente à ES, em particular nos pontos (iii) e (ii), respetivamente 98 e 262 mg P kg⁻¹. Neste último ponto, contribuem também para o aumento do somatório das frações mais ativas, entre ES e EH, os acréscimos registados nas frações Al-P e P facilmente solúvel (NH₄Cl-P), respetivamente 65 e 29 mg P kg⁻¹. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com os registados nas amostras de margens confirmando que o ponto (ii), situado num afluente da Ribeira da Vilariça, apresentam elevada suscetibilidade a perdas de P. Nas amostras de sedimentos de Vizela a distribuição das formas de P mais ativas, distinguem-

se da registada em Vilariça pelas maiores quantidades de Al-P e quantidades inferiores de CBD-P (Tabela 69). Quando se considera a variação entre a ES e EH, destacam-se: o ponto (b) pela redistribuição do P com um decréscimo do Ca-P e aumento do Al-P e Fe-P; o ponto (f) pela razão inversa, isto é, acréscimo do Ca-P; o ponto (a) pelo acréscimo do P associado ao Al.

Tabela 69. Teores de P (mg P kg⁻¹, %) pelas várias frações nos sedimentos de Vilariça e de Vizela, por época de amostragem.

| ánosa | nonto | NH ₄ Cl | NH_4F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | Р |
|-------|-------|--------------------|----------------|--------------------------|---------------|----------------|-----|
| epoca | ponto | | | mg P kg ⁻¹ (9 | %) | | |
| | | | | Vilariça | | | |
| ES | (vi) | 0.53 (0.19%) | 5.22 (1.8%) | 59.80 (21.1%) | 23.57 (8.3%) | 193.97 (68.5%) | 283 |
| | (v) | 0.44 (0.34%) | 3.57 (2.8%) | 56.10 (43.6%) | 18.88 (14.7%) | 49.80 (38.7%) | 129 |
| | (iv) | 0.25 (0.15%) | 2.50 (1.5%) | 42.45 (25.9%) | 12.17 (7.41%) | 106.85 (65.1%) | 164 |
| | (iii) | 1.13 (0.46%) | 7.32 (3.0%) | 73.40 30.0%) | 20.23 (8.3%) | 142.80 (58.3%) | 243 |
| | (ii) | 1.08 (0.50%) | 8.53 (3.9%) | 60.92 (27.9%) | 22.02 (10.1%) | 125.62 (57.6%) | 218 |
| | (i) | 0.32 (0.14%) | 7.58 (3.2%) | 55.97 (23.9%) | 21.37 (9.1 %) | 148.67 (63.6%) | 234 |
| EH | (vi) | 0.38 (0.15%) | 5.90 (2.3%) | 60.47 (23.1%) | 17.43 (6.7%) | 177.42 (67.8%) | 262 |
| | (v) | 0.86 (0.42%) | 6.93 (3.4%) | 80.47 (39.6%) | 25.13 (12.4%) | 89.82 (44.2%) | 203 |
| | (iv) | 0.60 (0.30%) | 6.63 (3.3%) | 66.27 (33.0%) | 17.73 (8.8%) | 109.87 (54.6%) | 201 |
| | (iii) | 5.55 (1.32%) | 3.70 (7.3%) | 171.07 (40.7%) | 36.00 (8.6%) | 177.52 (42.2%) | 421 |
| | (ii) | 30.10 (5.00%) | 73.05 (12.1%) | 322.42 (53.6%) | 33.27 (5.5 %) | 143.00 (23.8%) | 602 |
| | (i) | 1.18 (0.51%) | 6.55 (2.8%) | 47.80 (20.7%) | 12.83 (5.6%) | 162.17 (70.3%) | 231 |
| | | | | Vizela | | | |
| ES | (b) | 0.04 (0.01%) | 48.82 (18.2%) | 41.65 (15.5%) | 3.57 (1.3%) | 174.60 (65.0%) | 269 |
| | (d) | 0.03 (0.01%) | 43.87 (20.9%) | 36.80 (17.5%) | 3.33 (1.6%) | 126.00 (60.0%) | 210 |
| | (c) | 0.18 (0.13%) | 25.90 (18.0%) | 40.95 (28.4%) | 5.10 (3.5%) | 72.10 (50.0%) | 144 |
| | (f) | 0.57 (0.23%) | 52.02 (20.7%) | 72.28 (28.8%) | 7.80 (3.1%) | 118.53 (47.2%) | 251 |
| | (a) | 0.18 (0.06%) | 68.12 (22.0%) | 86.80 (28.0%) | 11.70 (3.8%) | 143.40 (46.2%) | 310 |
| | (e) | 1.12 (0.37%) | 70.37 (23.6%) | 72.28 (24.2%) | 9.77 (3.3%) | 145.16 (48.6%) | 299 |
| EH | (b) | 0.30 (0.12%) | 80.00 (31.4%) | 58.97 (23.2%) | 5.27 (2.1%) | 110.17 (43.3%) | 255 |
| | (d) | 0.07 (0.03%) | 52.20 (20.7%) | 51.33 (20.4%) | 6.70 (2.7%) | 141.60 (56.2%) | 252 |
| | (c) | 0.38 (0.17%) | 49.53 (22.0%) | 62.50 (27.8%) | 7.20 (3.2%) | 105.13 (46.8%) | 225 |
| | (f) | 3.00 (0.55%) | 89.30 (16.3%) | 101.55 (18.5%) | 20.17 (3.7%) | 333.63 (60.9%) | 548 |
| | (a) | 1.05 (0.27%) | 122.35 (31.1%) | 100.27 (25.7%) | 11.90 (3.0%) | 155.27 (39.7%) | 391 |
| | (e) | 0.92 (0.13%) | 161.55 (23.3%) | 170.00 (24.5%) | 19.93 (2.9%) | 342.23 (49.3%) | 695 |

5.3.3.1. Relação entre as frações de P e os parâmetros de caracterização físico-química, P_t, P_o, P-H₂O e P-MTA

A distribuição das várias formas de P inorgânico é controlada pelas concentrações dos diferentes iões presentes, refletindo várias características do solo, nomeadamente a natureza do material originário e evolução do solo, drenagem, e parâmetros físico-químicos tais como o pH (Chang e Jackson, 1958). O fracionamento do P também permite compreender e prever o destino dos adubos fosfatados aplicados ao solo (Uygur, et al., 2017; Boke et al., 2015; Chang e Jackson, 1958).

Os coeficientes de correlação de Pearson entre as várias frações de P com as propriedades dos materiais amostrados e P extraído pelos métodos de ignição, P-H₂O e P-MTA encontram-se nas tabelas 70 e 71, Vilariça e Vizela, respetivamente. Nos resultados obtidos nas amostras de solo de Vilariça destacam-se as correlações significativas entre o P extraível pelos métodos P-H₂O e P-MTA e as frações NH₄Cl e Al-P (p < 0.01). Estes resultados sugerem que a fração de P associada ao alumínio controla as formas de P mais lábeis: biodisponíveis e suscetíveis a perdas. Outras correlações significativas foram: (i) o Σ C&J com o P_t e P_i; Σ frações ativas com o P_t e P_i; (ii) Σ frações ativas com P_t, mas em particular com o P_i (r=0.99); (iii) Ca-P com o P_i e P_t. Boke et al. (2015) demostraram que o pH é a propriedade do solo que afeta diretamente os reservatórios de P lábil e a fração de P associado a Fe em solos com três sistemas agrícolas implementados na Etiópia. No presente estudo foram detetadas relações significativas com a fração NH₄Cl, NH₄F, Σ C&J e Σ frações ativas.

Relativamente às amostras de margens, os resultados foram muito semelhantes aos obtidos nas amostras de solos, acrescentando-se as correlações significativas entre os parâmetros de granulometria e o Fe-P e CBD-P. Os coeficientes de correlação foram positivos para as frações de limo e argila, e negativos para a fração areia demonstrando a importância dos lotes granulométricos mais finos na retenção do P pelo ferro.

As amostras de sedimentos foram o material que obteve um maior número de correlações muito significativas (p < 0.01), em particular o P solúvel, Al-P, Fe-P, $\sum C\&J$ e \sum frações ativas apresentaram correlações positivas com todos os parâmetros usados na análise de correlação, com exceção da percentagem de areia, em que a correlação foi negativa, e do pH que não apresentou

correlação com nenhuma das frações. Destaca-se ainda o Ca-P por não apresentar correlações significativas com os parâmetros considerados.

A granulometria dos solos influencia a distribuição de P pelos vários reservatórios de P, sabendose que o P se associa aos minerais de argila e óxidos e hidróxidos de Al e Fe presentes nos lotes granulométricos mais finos, como a fração argila (Boke et al., 2015). Assim, analisando as correlações obtidas entre as frações de P com lotes granulométricos areia, limo e argila, verificase que nas amostras de margens e sedimentos da bacia de Vilariça, o teor de P tende a aumentar proporcionalmente com o teor de limo e argila e inversamente com o teor de areia.

Nos solos de Vizela (Tabela 71), à semelhança dos resultados obtidos em Vilariça, também se observou uma correlação muito significativa (p < 0.01) entre \sum frações ativas e o P_i. Nas correlações entre as várias frações individuais destacam-se as correlações entre o Al-P e o Pi e P-MTA, refletindo o predomínio do P associado ao Al assim como o controlo da biodisponibilidade por esta fração. Ao contrário dos resultados obtidos em Vilariça, nos solos de Vizela a fração Fe-P também apresenta coeficientes de correlação significativos com o Pi e P-MTA, sugerindo maior labilidade das formas de P associado ao Fe.

Relativamente às amostras de margens de Vizela, o coeficiente de correlação entre \sum frações ativas e o P_i também foi significativo (p < 0.01). Nas frações individuais destacam-se as correlações significativas entre NH₄Cl-P e P-H₂O, entre o Al-P e Fe-P e o P- MTA. Estes resultados reforçam as observações registadas nas amostras de solos que sugerem a importância do Fe na biodisponibilidade de P dos materiais provenientes de Vizela. Registaram-se coeficientes de correlação significativos entre os parâmetros granulométricos e o Al-P e Fe-P, contudo estes coeficientes foram mais significativos quando são considerados os somatórios das várias frações, \sum frações ativas e \sum C&J.

Os coeficientes de correlação obtidos nas amostras de sedimentos reforçam a importância dos lotes granulométricos limo e argila no somatório das frações, \sum frações ativas e \sum C&J, e no Al-P e Fe-P. No que respeita aos métodos de extração do P observaram-se coeficientes de correlação significativos entre a fração NH₄Cl e P-H₂O e entre o Fe-P e P-MTA. Destaca-se também a fração sensível às condições de oxidação/redução, o CBD-P por apresentar um coeficiente de correlação significativo com o P-H₂O.

| Material | | pН | areia | limo | argila | M.O. | CTCe | Pt | Pi | Po | P-H ₂ O | P-MTA |
|---------------|--------------------|--------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------|
| solos | NH ₄ Cl | 0.659* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.592* | 0.581* | n.s. | n.s. | 0.944** | 0.965** |
| <i>n</i> = 12 | NH ₄ F | 0.594* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.877** | 0.949** |
| | NaOH | n.s | n.s. | n.s. | n.s. | -0.804** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | CBD | n.s | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | H_2SO_4 | n.s | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.910** | 0.915** | n.s. | n.s. | n.s. |
| | ∑C&J | 0.660* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.936** | 0.942** | n.s. | 0.649* | 0.761* |
| \sum | (frações ativas) | 0.683* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.965** | 0.996** | n.s. | n.s. | 0.675* |
| margens | NH4Cl | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.579** | 0.593** | n.s. | 0.549** | 0.970** | 0.895** |
| ES, EH | NH ₄ F | n.s. | -0.441* | 0.441* | n.s. | 0.422* | 0.586** | 0.774** | n.s. | 0.652** | 0.838** | 0.935** |
| <i>n</i> = 24 | NaOH | n.s. | -0.563** | 0.555* | 0.491* | n.s. | n.s. | 0.670** | 0.413* | 0.496* | 0.405* | 0.601** |
| | CBD | n.s. | -0.680** | 0.586** | 0.714** | n.s. | 0.435* | 0.695** | 0.511* | 0.434* | n.s. | 0.471* |
| | H_2SO_4 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.467* | n.s. | n.s. | n.s. |
| | ∑C&J | 0.438* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.798** | 0.623** | 0.463* | 0.779** | 0.823** |
| \sum | (frações ativas) | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.421* | 0.805** | 0.788** | n.s. | 0.569** | 0.685** |
| Sedimentos | NH4Cl | n.s. | -0.835** | 0.805** | 0.860** | 0.866** | 0.792** | n.s. | 0.80** | 0.82** | 1.00** | 0.66** |
| ES, EH | NH ₄ F | n.s. | -0.911** | 0.884** | 0.930** | 0.944** | 0.875** | n.s. | 0.85** | 0.85** | 0.97** | 0.65** |
| <i>n</i> = 16 | NaOH | n.s. | -0.912** | 0.890** | 0.924** | 0.941** | 0.882** | n.s. | 0.84** | 0.83** | 0.95** | 0.70** |
| | CBD | n.s. | -0.77** | 0.784** | 0.729** | 0.681** | 0.671** | n.s. | 0.57* | 0.61* | n.s. | n.s. |
| | H_2SO_4 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | ∑C&J | n.s. | -0.916** | 0.909** | 0.910** | 0.914** | 0.850** | 0.930** | 0.863** | 0.859** | 0.885** | 0.633** |
| Σ | (frações ativas) | n.s. | -0.907** | 0.881** | 0.925** | 0.936** | 0.880** | 0.934** | 0.919** | 0.799** | 0.878** | 0.540* |

Tabela 70. Matriz de correlação de Pearson entre as frações de P obtidas e propriedades físico-químicas dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. $\Sigma C \& J$ – somatório de todas as frações. Σ (frações ativas) – somatório das frações: NH4Cl, NH4F, NaOH, CBD e H2SO4

| Material | | | pН | areia | limo | argila | M.O. | CTCe | Pt | Pi | Po | P-H ₂ O | P-MTA |
|-----------------------------|----------|--------------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------|
| solos | NF | H4Cl | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.911** | 0.626* | 0.717** | n.s. | 0.742** | 0.718** |
| <i>n</i> = 12 | NF | H4F | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.703* | 0.926** | 0.986** | n.s. | 0.879** | 0.930** |
| | Na | aOH | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.702* | 0.936** | 0.896** | n.s. | 0.803** | 0.889** |
| | CE | BD | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.958** | 0.625* | 0.705* | n.s. | 0.806** | 0.755** |
| | H_2 | $_{2}SO_{4}$ | 0.582* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.808** | 0.792** | n.s. | n.s. | 0.593* |
| | $\sum C$ | C&J | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.752** | 0.968* | 0.998** | n.s. | 0.865** | 0.928** |
| | ∑(fraçõe | es ativas) | | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.739** | 0.953** | 0.993** | n.s. | 0.876** | 0.932** |
| margens | NF | H4Cl | 0.663** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.835** | n.s. |
| $\mathbf{ES} + \mathbf{EH}$ | NF | H_4F | n.s. | -0.597* | 0.556* | 0.622* | 0.681** | n.s. | 0.865** | 0.843** | n.s. | n.s. | 0.825** |
| <i>n</i> = 14 | Na | aOH | n.s. | -0.649* | 0.688** | 0.548* | n.s. | 0.543* | 0.648* | 0.679** | n.s. | n.s. | 0.907** |
| | CE | BD | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.543* | n.s. | n.s. | n.s. | 0.544* | 0.699** |
| | H_2 | $2SO_4$ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.623* | n.s. | 0.818** | 0.817** | n.s. | n.s. | n.s. |
| | $\sum C$ | C&J | n.s. | -0.745** | 0.707** | 0.754** | 0.741** | n.s. | 0.923** | 0.912** | n.s. | n.s. | 0.819** |
| | ∑(fraçõe | es ativas) | | -0.628* | 0.575* | 0.667** | 0.704** | n.s. | 0.933** | 0.933** | n.s. | n.s. | 0.828** |
| sedimentos | NF | H4Cl | 0.639* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.794** | n.s. | n.s. | n.s. | 0.787** | n.s. |
| $\mathbf{ES} + \mathbf{EH}$ | NF | H4F | n.s. | -0.866** | 0.802** | 0.870** | 0.655* | 0.786** | 0.804** | 0.866** | n.s. | 0.670** | 0.558* |
| <i>n</i> = 14 | Na | aOH | n.s. | -0.845** | 0.792** | 0.867** | 0.561* | 0.724** | 0.884** | 0.856** | 0.673** | 0.616* | 0.699** |
| | CE | BD | 0.538* | -0.569* | n.s. | 0.638* | n.s. | 0.908** | 0.793** | 0.828** | n.s. | 0.866** | n.s. |
| | H_2 | $_{2}SO_{4}$ | n.s. | -0.623* | n.s. | 0.760** | n.s. | 0.728** | 0.900** | 0.840** | 0.751** | 0.583* | 0.544* |
| | Σα | C&J | n.s. | -0.730** | 0.619* | 0.811** | n.s. | 0.861** | 0.947** | 0.941** | 0.672** | 0.751** | 0.565* |
| | ∑(fraçõe | es ativas) | | -0.791** | 0.684** | 0.876** | n.s. | 0.824** | 0.947** | 0.927** | 0.701** | 0.688** | 0.623* |

Tabela 71. Matriz de correlação de Pearson entre as frações de P obtidas e propriedades físico-químicas dos materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo. $\Sigma C \& J$ – somatório de todas as frações. Σ (frações ativas) – somatório das frações: NH₄Cl, NH₄F, NaOH, CBD e H₂SO₄
Com base nos resultados obtidos nos coeficientes de correlação estabeleceram-se relações lineares entre vários parâmetros. O somatório das frações ativas (Σ frações ativas = NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄) do fracionamento de Chang e Jackson extraiu aproximadamente as mesmas quantidades de P inorgânico determinado pelo método da ignição, no conjunto das amostras de solos de ambas as bacias, independentemente da distribuição do P pelas várias frações, das quantidades totais e usos do solo (Figura 40). Nos restantes materiais, a relação entre somatório das frações ativas e P_i também se traduziu por regressões lineares significativas: P_i = 0.9429 x (Σ frações ativas) +69.334 R² = 0.8456; P_i = 0,8544 x (Σ frações ativas) + 60,767 R² = 0,9043, respetivamente margens e sedimentos no conjunto dos materiais de ambas as bacias. Contudo, em ambos os casos as quantidades extraídas de P_i foram superiores ao Σ frações ativas.



Figura 40. Regressão linear entre o Pi determinado pelo método de ignição e o somatório das frações mais ativas do fracionamento de Chang e Jackson (\sum frações ativas= NH₄Cl + NH₄F + NaOH + CBD + H₂SO₄) para o conjunto das amostras de solos de ambas as bacias, Vilariça e Vizela (n=24).

O fracionamento de Chang e Jackson permitiu a caracterizar e estabelecer diferenças importantes na associação do P ao Al, Fe e Ca. Considerando as frações mais ativas, os solos de Vilariça e Vizela distinguiram-se por uma distribuição contrastante: Ca-P>Fe-P>Al-P em Vilariça, Al-P>Fe-P>Ca-P em Vizela. Nas margens de ambas as bacias, o somatório das frações mais ativas foi superior na EH, relativamente à ES, incrementos que foram observados maioritariamente nas frações predominantes, sugerindo a importância destas formas na disponibilidade de fósforo, avaliada em particular pelo método MTA-P. Os sedimentos de ambas as bacias apresentam uma redistribuição do P relativamente aos restantes materiais: em Vilariça as formas redutíveis, CBD-P adquirem maior relevo do que o Al-P e em Vizela o Ca-P passa a ser a fração predominante.

5.3.4. Fósforo, ferro e alumínio extraídos segundo a metodologia de oxalato de amónio

A fixação de P nos solos ocorre maioritariamente com formas reativas de Fe e Al, nomeadamente os óxidos e hidróxidos e Fe e Al, com ligações à matéria orgânica. Estes compostos apresentam elevada superfície específica, promovendo a reatividade com o ião fosfato (Saunders, 1965; McKeague, 1967; Hodges e Zelazny, 1980; Wang et al., 1991; Schoumans, 2009). A metodologia do oxalato de amónio é seletiva para a extração de formas ativas de Fe e Al amorfos, e por este motivo o P extraído (P_{ox}) consiste numa estimativa adequada do P disponível em solos não calcários (Guo e Yost, 1999). Por outro lado, as determinações do Al, Fe e P (Al_{ox}, Fe_{ox} e P_{ox}, respetivamente) permitem avaliar a capacidade de retenção de P e grau de saturação dos materiais, recorrendo aos índices CMRP e GSP, equações 6 e 7, respetivamente (Capítulo 4.4.1.5) (Schoumans, 2009). Os resultados médios obtidos em função do tipo de material encontram-se na tabela 72.

| | | | | Vilariça | a | | | | Vizela | |
|------------|---------------|----|-----|----------|------------------|---|----|------|---------------------|------------------|
| | - | | Pox | Feox | Al _{ox} | | | Pox | Feox | Al _{ox} |
| | | п | | mg kg⁻ | 1 | | n | | mg kg ⁻¹ | |
| | média | | 223 | 1101 | 398 | | | 688 | 1942 | 3001 |
| | mediana | | 207 | 1037 | 375 | | | 491 | 2156 | 2837 |
| solos | desvio padrão | 12 | 92 | 483 | 103 | | 12 | 444 | 1010 | 1223 |
| | mínimo | | 86 | 535 | 260 | | | 77 | 156 | 553 |
| | máximo | | 377 | 2013 | 609 | | | 1634 | 3800 | 5439 |
| | média | | 171 | 2960 | 297 | _ | | 307 | 1107 | 1632 |
| | mediana | | 151 | 2648 | 278 | | | 299 | 969 | 1364 |
| margens | desvio padrão | 24 | 68 | 1169 | 89 | | 14 | 143 | 490 | 770 |
| L5, L11 | mínimo | | 88 | 1574 | 183 | | | 109 | 669 | 611 |
| | máximo | | 374 | 7255 | 512 | | | 649 | 2338 | 3248 |
| | média | | 122 | 1561 | 165 | | | 198 | 578 | 785 |
| | mediana | | 87 | 1306 | 141 | | | 181 | 588 | 711 |
| sedimentos | desvio padrão | 16 | 107 | 747 | 71 | | 14 | 97 | 259 | 387 |
| ES, EH | mínimo | 10 | 47 | 763 | 84 | | | 101 | 205 | 331 |
| | máximo | | 492 | 3433 | 335 | | | 508 | 1258 | 1959 |

Tabela 72. Estatística descritiva relativa aos resultados de P_{ox} , Fe_{ox} e Al_{ox} , obtida nos diferentes materiais amostrados das bacias hidrográficas em estudo.

Em termos gerais, os materiais de Vizela apresentam valores médios de P_{ox} superiores aos registados em Vilariça. Em Vizela os teores de Al_{ox} são superiores aos registados no Fe_{ox} , ocorrendo em Vilariça a situação inversa, isto é, os valores de Fe_{ox} são superiores aos de Al_{ox} . Nos materiais de ambas as bacias, entre as amostras de solos, margens e sedimentos regista-se um decréscimo dos teores médios do P_{ox} , Al_{ox} e Fe_{ox} , com a exceção do Fe_{ox} nos materiais de Vilariça: os teores médios ocorrem nas margens, seguindo-se os sedimentos, e os solos registam os teores médio mais baixos.

5.3.4.1. Capacidade de retenção e grau de saturação de P

Os óxidos de Fe e Al desempenham um papel importante na retenção de P, por este motivo os índices relativos à capacidade dos materiais em estudo reterem P, assim como o grau de saturação em P, foram determinados com base em rácios molares de P_{ox}, Fe_{ox} e Al_{ox} propostos por Shoumans e Groenendijk (2000). A capacidade máxima de retenção do P (CMRP) e o grau de saturação em P (GSP) têm sido usados para estimar o risco de perdas de P em solos (Breeuwsma et al., 1995; Schoumans, 2009).

Solos

Os resultados obtidos (Figura 41) revelam que os solos de Vilariça apresentam uma CMRP a variar entre 10 e 28 mmol kg⁻¹. Em Vizela, em termos médios, a CMRP foi cerca de 4x superior à observada em Vilariça, registando um intervalo de variação mais amplo, entre 12 e 123 mmol kg⁻¹. No que diz respeito ao grau de saturação em P, vários estudos demonstraram que quando GSP_{ox}>25% os solos apresentam um elevado risco de perdas de P por lixiviação ou águas de escorrência (Breeuwsma et al.,1995; Pautler e Sims, 2000; Yli-Halla, 2016). No presente estudo, em Vilariça, nove de doze solos apresentaram GSP superiores a 25%, enquanto que em Vizela, apenas seis dos doze solos apresentaram valores superiores a 25%. Estes resultados sugerem que os solos de Vilariça se encontram mais suscetíveis a perdas de P, já que não só a sua capacidade de reter P é inferior, mas também o seu grau de saturação é maior (Figura 41). Estes resultados corroboram as observações do parágrafo 5.3.2.1, nas quais as relações lineares entre P-MTA e P-H₂O sugerem uma maior suscetibilidade a perdas de P nos solos de Vilariça.



Figura 41. Capacidade máxima de retenção de P (CMRP, A e B) e grau de saturação em P (GSP, C e D) das amostras de solos da ribeira de Vilariça (A e C) e do rio Vizela (B e D) (---- GSP 25%).

Quando se consideram os resultados segundo a utilização dos solos (Figura 42), em Vizela o valor médio de CMRP foi superior a 70 mmol P kg⁻¹ nos diferentes usos do solo, com a exceção da vinha com um valor médio de 28 mmol P kg⁻¹. Em Vilariça, os valores médios foram todos inferiores ou iguais a 20 mmol P kg⁻¹. Quanto ao GSP, em Vilariça os solos ocupados por vinha e fruteiras são os que revelam valores médios mais elevados, sendo o intervalo de dispersão mais alargado no caso da vinha. Em ambas as culturas, vinha a fruteiras, o GSP atingiu valores superiores a 90%. Em Vizela destacam-se os solos ocupados por culturas hortícolas com GSP médios > 60%. Nos restantes usos do solo, o GSP médio variou entre 20 e 30% e os intervalos de variação foram inferiores aos registados em Vilariça.



Figura 42. Diagrama de caixa para (A e B) a CMRP (mmol P kg⁻¹) e para (C e D) o GSP (%) das amostras de solos da bacia de Vilariça e de Vizela, de acordo com o uso do solo. Em X é o valor médio, \Box 25% - 75% dos valores, — mediana, • valor outlier e |-| intervalo sem valor outlier.

Margens

O resultado da análise estatística revela que a época de amostragem, o ponto de recolha da amostra e interação entre estes dois fatores apresentou um efeito significativo no CMRP e GSP das amostras de margens (ANOVA 2 fatores, Tabela 73 e 74), sendo a exceção a época de recolha das amostras na margem direita de Vilariça, amostras para as quais não se verificaram diferenças significavas na CMRP.

Os resultados obtidos na CMRP revelam que as médias das duas épocas de amostragem nos vários pontos oscilaram entre 25 e 51 mmol P kg⁻¹ em Vilariça e entre 22 e 52 mmol P kg⁻¹ em Vizela, e, apesar de significativas, as diferenças em cada margem foram irregulares. Quando se consideram as duas épocas de amostragem, a média da CMRP dos vários pontos na EH foi significativamente superior à registada na ES, com a exceção da margem direita de Vilariça cujas diferenças entre ES e EH não foram significativas. Os resultados obtidos no GSP revelam igualmente diferenças

significativas, mas irregulares entre os valores médios das duas épocas observados nos vários pontos. Em Vilariça, as médias variaram entre 12 e 29% e entre 18 e 33 % em Vizela. Os valores médios nos vários pontos do GSP foram significativamente superiores na EH em ambas as bacias (Tabela 74).

As figuras 43 revelam que em ambas as bacias estudadas, embora a capacidade máxima de retenção do P seja superior na EH relativamente à ES, as amostras encontram-se mais saturadas em P na EH. Estas observações expõem a suscetibilidade às perdas de P com GSP superiores a 25% em Vilariça nos pontos (i), (ii) e (iii) e em Vizela nos pontos (b), (c), (f) e (a).

Tabela 73. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) dos índices CMRP e GSP das amostras de margens de Vilariça e Vizela.

| | Vi | lariça | | | Vizela | | | | | | | | | |
|-------------|------|--------|-------|------|-------------|------|-----|-------|------|--|--|--|--|--|
| margem | dire | ita | esque | erda | margem | dire | ita | esque | erda | | | | | |
| | CMRP | GSP | CMRP | GSP | | CMRP | GSP | CMRP | GSP | | | | | |
| época | n.s. | *** | *** | *** | época | *** | ** | *** | *** | | | | | |
| ponto | *** | *** | *** | *** | ponto | *** | *** | *** | *** | | | | | |
| época*ponto | *** | *** | *** | *** | época*ponto | *** | * | *** | *** | | | | | |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Tabela 74. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, mmol P kg⁻¹) e de grau de saturação em P (GSP, %), médias segundo época e ponto de amostragem, nas margens direita e esquerda de Vilariça e Vizela.

| | | Vila | riça | | | | | | Vi | zela | | |
|--------|----|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------|--------|---|-------------------------|-------------------|------|-------------------------|-----------------|
| margem | | direita | a | esquerd | la | margem | | direita | | | esquerd | a |
| | | CMRP | GSP | CMRP | GSP | | | CMRP | GSP | | CMRP | GSP |
| ponto | п | mmol P kg ⁻¹ | % | mmol P kg ⁻¹ | % | ponto | n | mmol P kg ⁻¹ | % | n | mmol P kg ⁻¹ | % |
| (vi) | 6 | 31 ^{bc} | 14 ^{ab} | 25 ^a | 18 ^b | (b) | 6 | 39 ^a | 21 ^a | 6 | 46 ^d | 22 ^a |
| (v) | 6 | 51 ^e | 13 ^a | 33 ° | 12 ^a | (d) | - | - | - | 6 | 41 ° | 27 ^b |
| (iv) | 6 | 33 ^{cd} | 15 ^b | 33 ° | 12 ^a | (c) | 6 | 52 ^b | 18^{b} | 6 | 22 ^a | 23 ^a |
| (iii) | 6 | 30 ^b | 25 ^d | 32 ° | 16 ^b | (f) | - | - | - | 6 | 32 ^b | 33 ^d |
| (ii) | 6 | 35 ^d | 25 ^d | 26 ^a | 29 ^d | (a) | - | - | - | 6 | 50 ^e | 30 ° |
| (i) | 6 | 25 ^a | 17 ° | 29 ^b | 21 ° | (e) | - | - | - | - | - | - |
| ES | 18 | 35 ^a | 16 ^a | 27 ^a | 16 ^a | ES | 6 | 28 ^a | 19 ^a | 15 | 30 ^a | 26 ^a |
| EH | 18 | 34 ^a | 20^{b} | 32 ^b | 20^{b} | EH | 6 | 63 ^b | 20^{b} | 15 | 46 ^b | 28^{b} |

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).



Figura 43. Capacidade máxima de retenção de P (CMRP, A, B, E e F) e grau de saturação em P (GSP, C, D, G e H) das amostras de margens da ribeira de Vilariça e do Rio Vizela (n.d., não determinado) (---- GSP 25%).

Sedimentos

Na tabela 75 encontram-se os resultados da análise de dados relativa ao efeito do ponto, época de amostragem e interação entre ambas as variáveis, sobre a CMRP e o GSP. Verifica-se a existência do efeito estatisticamente significativo (época, ponto e interação época*ponto) nos dois índices, CMRP e GSP, nas amostras de Vilariça e Vizela, exceto no GSP, interação época*ponto, das amostras de Vizela.

Considerando a CMRP, a média dos valores da ES e EH nos diferentes pontos de amostragem oscilaram entre 9 e 24 mmol P kg⁻¹ em Vilariça, e entre 13 e 31 mmol P kg⁻¹ em Vizela. As diferenças registadas na CMRP entre pontos, embora significativas, foram irregulares (Figura 44, Tabela 76). Em ambas as bacias os valores médios dos vários pontos na EH foram significativamente superiores (cerca de 2x) aos registados na ES.

No que respeita ao GSP, em Vilariça as diferenças entre os valores médios dos vários pontos, embora significativas foram irregulares, tendo os pontos (iii) e (ii) apresentado GSP>25%; na EH o GSP foi igual a 25% e significativamente superior ao da ES, 20%. Em Vizela, os valores médios de GSP foram >25% em todos os pontos, com a exceção do ponto (b), amostrado mais a montante; contrariamente às observações registadas em Vilariça, entre épocas de amostragem observou-se um decréscimo significativo deste índice, 36% e 30% respetivamente na ES e EH. Destaca-se o facto de a interação época*ponto não ser significativa, que se traduz em tendências semelhantes ao longo dos vários pontos nas duas épocas de amostragem.

| | Vilariça | | Vizela | | | | | | |
|------|-------------|------|--------|-------------|------|--|--|--|--|
| | | Sig. | | | Sig. | | | | |
| CMRP | época | *** | CMRP | época | *** | | | | |
| | ponto | *** | | ponto | *** | | | | |
| | época*ponto | *** | | época*ponto | *** | | | | |
| GSP | época | *** | GSP | época | *** | | | | |
| | ponto | *** | | ponto | *** | | | | |
| | época*ponto | *** | | época*ponto | n.s. | | | | |

Tabela 75. Resultado da análise de dados (ANOVA 2 fatores, efeito da época, ponto de amostragem e interação época*ponto) para a CMRP e GSP das amostras de sedimentos de Vilariça e Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

| | | Vilariça | | | | Vizela | |
|-------|----|-------------------------|------------------|-------|----|-------------------------|-----------------|
| | | CMRP | GSP | | | CMRP | GSP |
| ponto | n | mmol P kg ⁻¹ | % | ponto | n | mmol P kg ⁻¹ | % |
| (vi) | 6 | 18 ° | 18 ^b | (b) | 6 | 21 ° | 23 ^a |
| (v) | 6 | $20^{\text{ cd}}$ | 14 ^a | (d) | 6 | 14 ^a | 32 ^b |
| (iv) | 6 | 13 ^b | 16 ^{ab} | (c) | 6 | 13 ^a | 33 ^b |
| (iii) | 6 | 21 ^d | 28 ^d | (f) | 6 | 17 ^b | 36 ° |
| (ii) | 6 | 24 ^e | 34 ^e | (a) | 6 | 21 ° | 36 ° |
| (i) | 6 | 9 ^a | 24 ° | (e) | 6 | 31 ^d | 37 ° |
| ES | 18 | 12 ^a | 20 ^a | ES | 18 | 13 ^a | 36 ^b |
| EH | 18 | 23 ^b | 25 ^b | EH | 18 | 26 ^b | 30 ^a |

Tabela 76. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, mmol P kg⁻¹) e grau de saturação em P (GSP, %), médias segundo ponto de amostragem e época, nos sedimentos de Vilariça e Vizela.

Média na mesma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes (ANOVA de 2 fatores, teste de Tukey; p < 0.05).

A figura 44 ilustra os resultados obtidos para a CMRP e GSP nos pontos de amostragem de ambas as bacias. Destaca-se o aumento da suscetibilidade a perdas na EH dos sedimentos de Vilariça em particular nos pontos (iii), (ii) e (i). Nos sedimentos de Vizela embora se verifique uma diminuição do GSP entre ES e EH, todas as amostras apresentam valores superiores a 25% e, portanto, elevada suscetibilidade a perdas.

O conjunto de resultados obtidos pela extração do P, Al e Fe pela solução de oxalato de amónia permitiu caracterizar os materiais recolhidos em ambas as bacias relativamente à capacidade de reterem P e suscetibilidade a perdas. Os solos de Vilariça contrastam com os de Vizela pela menor capacidade de retenção de P, associada a um maior grau de saturação, contudo em ambas as bacias 50% (Vizela) ou mais (Vilariça) dos solos apresentam elevados riscos de perdas: em Vilariça destacam-se os solos vitícolas, hortícolas e ocupados por fruteiras e em Vizela os solos hortícolas. As margens de ambas as bacias atingem GSP mais elevados na EH, apesar da CMRP nesta estação ser também mais elevada, destacando-se os pontos (ii) de Vilariça, (b), (f) e (a) de Vizela pelos elevados GSP. Os sedimentos de Vilariça seguem a mesma tendência que as margens, destacando-se novamente o ponto (ii) EH por um GSP muito elevado. Os sedimentos de Vizela aos aumentos da CMRP entre ES e EH corresponde uma diminuição do GSP, embora nas duas épocas se observem GSP > 25%.



Figura 44. Capacidade máxima de retenção do P (CMRP, A e B) e grau de saturação em P (GSP, C e D), das amostras de sedimentos de Vilariça (A e C) e Vizela (B e D) (---- GSP 25%).

5.3.4.2. Correlação entre o P_{ox}, Fe_{ox}, Al_{ox}, CMRP e GSP com parâmetros de caracterização físicoquímicos e com métodos de extração do P

A análise dos resultados obtidos nos vários índices a partir de uma metodologia, a extração pelo oxalato de amónio, não deve ser feita isoladamente. As várias propriedades dos materiais em estudo foram correlacionadas com a capacidade de retenção de P e o respetivo grau de saturação para uma melhor compreensão de quais os fatores que podem influenciar a retenção e perdas de P (Sims et al., 2002).

Nas tabelas 77 e 78 encontram-se as matrizes de correlação entre P_{ox} , Fe_{ox} , Al_{ox} , CMRP e GSP e as propriedades físico-químicas dos materiais amostrados, bem como com os resultados obtidos nos parâmetros de caracterização do P, dos materiais provenientes de Vilariça (Tabela 77) e Vizela (Tabela 78). Os resultados obtidos revelam comportamentos diferentes entre materiais e entre as bacias hidrográficas em estudo. Observando o conjunto das duas tabelas é possível constatar que relativamente aos diferentes tipos de materiais em estudo, em Vilariça as propriedades e parâmetros

que melhor se correlacionam significativamente com o P_{ox}, Fe_{ox}, Al_{ox}, CMRP e GSP nas margens são quase coincidentes com os obtidos nos solos. Pelo contrário, em Vizela os resultados obtidos nas correlações relativos às margens aproximam-se mais dos obtidos nos sedimentos.

Em Vilariça, nos solos o P_{ox} e GSP correlacionaram-se positiva e significativamente (p<0.01) com as formas mais lábeis de P avaliadas pelos métodos P-H₂O e P-MTA e frações NH₄Cl-P, Al-P, e ainda o P_t e P_i. Estes resultados estão em conformidade com os apresentados por Ayenew et al. (2018) em solos ácidos (pH-H₂O < 5.5) das terras altas da Etiópia e revelam que o P extraído pelo oxalato se caracteriza por formas mais lábeis rapidamente disponíveis (Tabela 77). Os resultados registados nas margens foram semelhantes, contudo, dentre as frações do fracionamento de Chang e Jackson e métodos de extração de P, são as frações de P associado ao Al e Fe, NH₄F e NaOH, respetivamente, que apresentam coeficientes de correlação mais elevados com o P_{ox}. Os resultados obtidos nos sedimentos revelam relações significativas entre o P_{ox}, Al_{ox}, Fe_{ox}, CMRP e GSP e os vários parâmetros de P e propriedades físicas e químicas estudadas, com a exceção do pH e Ca-P. Destes, destaca-se por um lado a importância da granulometria na capacidade de retenção do P, relacionada com a presença dos óxidos e hidróxidos de Al e Fe amorfos (Tabela 77). Por outro lado, as frações Fe-P e CBD-P (P sensível às condições de oxidação/redução) apresentam coeficientes de correlação significativos.

Em Vizela, nos solos destacam-se as correlações significativas entre o P_{ox} e GSP e os vários parâmetros de caracterização do P: P-H₂O, P-MTA e as várias frações do fracionamento de Chang e Jackson. Refira-se ainda que no caso do P_{ox}, os coeficientes de correlação com as frações mais lábeis, P-H₂O e P-NH₄Cl, são inferiores aos observados nas correlações com o P-MTA, P-NH₄F e P-NaOH. No caso do GSP, adquirem maior relevo o P-H₂O e P-MTA. Nas margens e sedimentos distinguem-se, pelos coeficientes de correlação significativos, os parâmetros granulométricos (percentagens de areia, limo e argila) e matéria orgânica nas correlações com o P_{ox}, Al_{ox}, Fe_{ox} e CMRP. Dentre as várias frações de P e métodos de extração, os coeficientes de correlação mais significativos registam-se para as frações o Al-P e Fe-P e para o P-MTA. O GSP apenas apresentou correlações significativas nas margens com o pH e P lábil, isto é, P-H₂O e P-NH₄Cl.

Vários estudos têm questionado a validade da extração do P pela solução ácida de oxalato de amónio na previsão da concentração de P nas águas de escorrência e quantidade de P lábil presente

em solos derivados de calcário (Guo e Yost, 1999) e com quantidades significativas de apatite (Uusitalo e Tuhkanen, 2000). A regressão linear obtida entre o P_{ox} e o somatório das frações de P associado ao Al e Fe, incluindo o P facilmente solúvel, revela que nos solos de Vilariça o P_{ox} foi superior ao somatório das frações de P associado ao Al e Fe (Figura 45 A). Nestes solos, o somatório $\sum NH_4Cl-P$, Al-P, Fe-P, Ca-P corresponde a quantidades de P semelhantes ao P_{ox} . Os resultados são confirmados pela regressão linear significativa e com declive próximo da unidade, revelando que a solução ácida de oxalato de amónio dissolve P associado ao cálcio nos solos de Vilariça, sobrestimando o GSP avaliado com base na extração pelo oxalato (Figura 45 B). Observações semelhantes foram registadas por Guo e Yost (1999) e Uusitalo e Tuhkanen (2000). Estimativas mais adequadas para a avaliação do grau de saturação dos constituintes que retêm o P, em solos pouco desenvolvidos contendo uma fração significativa de P solúvel em ácido, tal como os cambissolos que predominam na região da Vilariça, podem ser obtidas combinando as informações registadas pelo oxalato e fracionamento de Chang e Jackson (Peltovuori, et al., 2002).



Figura 45. Relação linear entre o P extraível pelo oxalato de amónio, P_{ox} e somatório das frações NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P dos solos de Vilariça e Vizela (A), e das frações NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P, Ca-P dos solos de Vilariça (B).

Os resultados obtidos nas margens e sedimentos de Vilariça, mostram que as quantidades de P extraídas pela solução de oxalato foram idênticas ao somatório do P associado ao Al, Fe e formas redutíveis de P (Figura 46 A a D).

Nos solos de Vizela as quantidades P_{ox} e \sum NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P foram muito semelhantes (Figura 45 A). Já nas margens e sedimentos, embora as relações lineares entre estes dois parâmetros tenham sido significativas (y = 0.6801x + 20.612, R² = 0.8499; y = 0.6454x + 21.456, R² = 0.9087, margens e sedimentos, respetivamente), as quantidades de P_{ox} foram superiores ao \sum NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P. Nestes materiais, a inclusão da fração de P redutível aumentou o declive da reta, no entanto as quantidades de P_{ox} continuam a exceder o \sum NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P, CBD-P (y = 0.6973x + 30.951, R² = 0.8359; y = 0.6875x + 22.622, R² = 0.9052, margens e sedimentos, respetivamente) e o \sum NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P, Ca-P excedeu o P_{ox}.



Figura 46. Margens e sedimentos de Vilariça, conjunto das amostras da ES e EH: relação linear entre o P extraível pelo oxalato de amónio, P_{ox} e somatório das frações NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P (A e C), e das frações NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P, CBD-P (B).

| | pH | areia | limo | argila | MO | CTCe | Pt | Pi | Po | P-H ₂ O | P-MTA | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 |
|------------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------------|--------|--------------------|-------------------|--------|--------|-----------|
| | | | | | | | | solos, n = | 12 | | | | | | | |
| Pox | 0.79** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.71* | 0.74** | n.s. | 0.82** | 0.85** | 0.75** | 0.76** | n.s. | 0.72** | n.s. |
| Feox | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| Al _{ox} | n.s. | -0.73** | n.s. | 0.81** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.59* |
| CMRP | n.s. | -0.66* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| GSP | 0.71** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.87** | 0.83** | n.s. | 0.84** | 0.90** | 0.89** | 0.82** | n.s. | n.s. | 0.69* |
| | | | | | | | mar | gens (ES, El | H) n = 24 | | | | | | | |
| Pox | n.s. | -0.62** | 0.59** | 0.59** | n.s. | 0.58** | 0.80** | 0.47* | 0.61** | 0.65** | 0.84** | 0.62** | 0.87** | 0.90** | 0.79** | n.s. |
| Feox | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.52** | n.s. | n.s. |
| Alox | n.s. | -0.79** | 0.78** | 0.69** | n.s. | 0.42* | n.s. | n.s. | 0.46* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.59** | 0.59** | n.s. |
| CMRP | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.55** | n.s. | n.s. |
| GSP | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.70** | 0.44* | 0.51* | 0.75** | 0.78** | 0.63** | 0.78** | 0.54** | 0.53** | n.s. |
| | | | | | | | sedim | entos (ES, H | EH), n = 16 | ő | | | | | | |
| Pox | n.s. | -0.94** | 0.92** | 0.95** | 0.96** | 0.91** | 0.93** | 0.86** | 0.86** | 0.94** | 0.68** | 0.95** | 0.99** | 0.99** | 0.68** | n.s. |
| Feox | n.s. | -0.84** | 0.85** | 0.80** | 0.80** | 0.81** | 0.73** | 0.67** | 0.69** | 0.70** | 0.78** | 0.72** | 0.77** | 0.84** | 0.78** | n.s. |
| Alox | n.s. | -0.93** | 0.92** | 0.91** | 0.89** | 0.92** | 0.76** | 0.69** | 0.73** | 0.67** | 0.64** | 0.69** | 0.77** | 0.78** | 0.68** | n.s. |
| CMRP | n.s. | -0.87** | 0.88** | 0.84** | 0.83** | 0.84** | 0.76** | 0.70** | 0.71** | 0.71** | 0.78** | 0.73** | 0.79** | 0.85** | 0.78** | n.s. |
| GSP | n.s. | -0.73** | 0.69** | 0.76** | 0.77** | 0.68** | 0.82** | 0.76** | 0.76** | 0.80** | n.s. | 0.80** | 0.83** | 0.79** | n.s. | n.s. |

Tabela 77. Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros e índices determinados na extração com oxalato e as propriedades físico-químicas e e os parâmetros do fósforo dos materiais provenientes da bacia hidrográfica da ribeira de Vilariça.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

| | pН | areia | limo | argila | MO | CTCe | Pt | Pi | Ро | P-H ₂ O | P-MTA | NH4Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 |
|------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|-----------|
| | | | | | | | | solos, n = | = 12 | | | | | | | |
| Pox | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.98** | 0.96** | n.s. | 0.83** | 0.91** | 0.61* | 0.95** | 0.94** | 0.63* | 0.77** |
| Feox | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.94** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| Alox | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.64* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| CMRP | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.80** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| GSP | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.81** | 0.90** | n.s. | 0.94** | 0.94** | 0.84** | 0.85** | 0.85** | 0.89** | n.s. |
| | | | | | | | ma | rgens (ES, E | EH) n = 14 | | | | | | | |
| Pox | n.s. | -0.77** | 0.73** | 0.78** | 0.74** | n.s. | 0.92** | 0.81** | 0.63* | n.s. | 0.88** | n.s. | 0.91** | 0.78** | n.s. | 0.66* |
| Feox | n.s. | -0.89** | 0.88** | 0.85** | 0.70** | 0.87** | 0.59* | n.s. | 0.55* | n.s. | 0.69** | n.s. | n.s. | 0.75** | 0.63* | n.s. |
| Alox | n.s. | -0.79** | 0.69** | 0.89** | 0.92** | n.s. | 0.87** | 0.73** | 0.70** | n.s. | 0.59* | n.s. | 0.81** | n.s. | n.s. | 0.76** |
| CMRP | n.s. | -0.86** | 0.78** | 0.94** | 0.92** | 0.63* | 0.86** | 0.71** | 0.70** | n.s. | 0.65* | n.s. | 0.79** | 0.57* | n.s. | 0.70** |
| GSP | 0.68** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.82** | 0.63* | 0.74** | 0.42 | 0.55* | 0.54* | n.s. |
| | | | | | | | sedin | nentos (ES, | EH), n = 14 | 1 | | | | | | |
| Pox | n.s. | -0.87** | 0.84** | 0.90** | 0.66* | 0.68** | 0.81** | 0.78** | 0.62* | n.s. | 0.80** | n.s. | 0.86** | 0.94** | 0.67** | 0.75** |
| Feox | n.s. | -0.87** | 0.82** | 0.87** | 0.72** | 0.76** | 0.78** | 0.75** | 0.60* | n.s. | 0.71** | n.s. | 0.83** | 0.90** | 0.74** | 0.70** |
| Alox | n.s. | -0.93** | 0.88** | 0.95** | 0.89** | 0.64* | 0.70** | 0.71** | n.s. | n.s. | 0.75** | n.s. | 0.81** | 0.80** | n.s. | 0.68** |
| CMRP | n.s. | -0.94** | 0.89** | 0.96** | 0.87** | 0.68** | 0.74** | 0.74** | n.s. | n.s. | 0.76** | n.s. | 0.84** | 0.84** | 0.57* | 0.70** |
| GSP | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | -0.56* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

Tabela 78. Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros e índices determinados na extração com oxalato e as propriedades físico-químicas e e os parâmetros do fósforo dos materiais provenientes da bacia hidrográfica do rio Vizela.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

5.3.5. Isotermas de adsorção de P

Os isotermas de adsorção de P permitem, em conjunto com resultados anteriores, uma melhor compreensão dos mecanismos que influenciam a transferência de P dos materiais em estudo para os cursos de água nas bacias hidrográficas de Vilariça e de Vizela.

Nas tabelas 79 e 80 encontra-se um resumo da estatística descritiva dos vários parâmetros determinados pela aplicação do modelo de Langmuir modificado (equação 8) para descrever a relação entre o P adsorvido e a concentração da solução de equilíbrio: capacidade máxima de adsorção de P ($S_{máx}$), a energia de adsorção de P (k), concentração de P da solução em equilíbrio no momento em que não se observa nem adsorção nem dessorção (EPC₀) e por último o P previamente adsorvido (S_0).

Em Vilariça verifica-se que os materiais apresentam uma elevada dispersão de valores de $S_{máx}$, com as margens a apresentarem o valor médio de $S_{máx}$ mais elevado, 167 mg P kg⁻¹, quando comparados aos restantes materiais, 106 e 91 mg P kg⁻¹ nos sedimentos e solos, respetivamente. A energia de adsorção, *k*, registou nas amostras de sedimentos os valores médios mais elevados, 1.32 L mg⁻¹, e maior dispersão de valores, entre 0.07 e 3.51 L mg⁻¹. Seguiram-se por ordem decrescente os solos e as margens. Os valores médios de S₀ foram mais elevados nos solos, 10.8 mg P kg⁻¹, contudo foram as amostras de sedimentos que apresentaram maior dispersão de valores, entre 0.16 e 35.02 mg P kg⁻¹. Relativamente aos valores de EPC₀, as amostras de solos apresentam um valor médio mais elevado, seguindo-se por ordem decrescente os sedimentos e as margens e com 0.30, 0.15 e 0.14 mg P L⁻¹, respetivamente. As amostras de sedimentos apresentam uma maior dispersão de valores, entre 0.00 e 1.39 mg P L⁻¹ (Tabela 79).

Em Vizela os resultados obtidos revelam valores médios de S_{max} superiores aos registados em Vilariça para todos os materiais. Os solos apresentam o valor médio mais elevado, 550 mg P kg⁻¹ e maior dispersão de valores, entre 61 e 974 mg P kg⁻¹. Estes valores são superiores aos registados nos restantes materiais, seguindo-se as margens com 276 mg P kg⁻¹ e os sedimentos com 115 mg P kg⁻¹. Os valores médios de *k* mais altos foram registados nas amostras de sedimentos, seguindo-se por ordem decrescente as margens e os solos, respetivamente 1.46, 0.68 e 0.64 L mg⁻¹. Os valores médios de S₀ seguiram uma tendência inversa, 10.80, 5.48 e 5.22 mg P kg⁻¹, nos solos, margens e sedimentos, respetivamente. A concentração de P da solução em equilíbrio foi igual ou inferior a

0.1 mg P L⁻¹ nas amostras de sedimentos e margens, tendo os solos atingido o valor médio mais alto, 0.26 mg P L⁻¹, e maior dispersão de valores, entre 0.26 e 2.18 mg P L⁻¹ (Tabela 80). A comparação dos resultados obtidos nas duas bacias revela que os materiais de Vizela apresentam um menor potencial de perdas de P, uma vez que os valores médios de EPC₀ são inferiores (Hughes et al., 2000; Agudelo et al., 2011; Wang et al., 2015).

| | | | $\mathbf{S}_{\mathrm{máx}}$ | k | \mathbf{S}_0 | 2 | EPC_0 |
|-------------|---------------|----|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-------|----------------------|
| | | п | mg P kg ⁻¹ | L mg ⁻¹ | mg P kg ⁻¹ | Γ- | mg P L ⁻¹ |
| | média | | 91 | 0.88 | 10.80 | 0.992 | 0.298 |
| | mediana | | 67 | 0.69 | 7.60 | 0.995 | 0.200 |
| solos | desvio padrão | 10 | 69 | 0.52 | 9.08 | 0.007 | 0.273 |
| | mínimo | | 34 | 0.21 | 1.74 | 0.976 | 0.021 |
| | máximo | | 289 | 1.81 | 29.01 | 0.999 | 0.804 |
| margans ES | média | | 167 | 0.48 | 5.48 | 0.985 | 0.14 |
| EG | mediana | | 168 | 0.39 | 2.95 | 0.986 | 0.05 |
| margens ES, | desvio padrão | 24 | 64 | 0.38 | 7.32 | 0.008 | 0.26 |
| EII | mínimo | | 61 | 0.08 | 0.71 | 0.966 | 0.01 |
| | máximo | | 353 | 1.49 | 29.57 | 0.996 | 1.22 |
| | média | | 106 | 1.32 | 5.22 | 0.986 | 0.15 |
| | mediana | | 51 | 1.08 | 2.81 | 0.989 | 0.04 |
| sedimentos | desvio padrão | 12 | 115 | 0.90 | 9.06 | 0.007 | 0.37 |
| LO, L11 | mínimo | | 32 | 0.07 | 0.16 | 0.970 | 0.00 |
| | máximo | | 393 | 3.51 | 35.02 | 0.994 | 1.39 |

Tabela 79. Estatística descritiva relativa aos parâmetros determinados pelo modelo de Langmuir modificado, para os materiais amostrados na bacia de Vilariça.

Tabela 80. Estatística descritiva relativa aos parâmetros determinados pelo modelo de Langmuir modificado, para os materiais amostrados na bacia de Vizela. Continua.

| | | | $\mathbf{S}_{\mathrm{máx}}$ | k | S_0 | 2 | EPC ₀ |
|-------|---------------|--------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-------|----------------------|
| | | п | mg P kg ⁻¹ | L mg ⁻¹ | mg P kg ⁻¹ | ſ | mg P L ⁻¹ |
| | média | | 559 | 0.64 | 10.66 | 0.980 | 0.26 |
| | mediana | | 538 | 0.31 | 8.03 | 0.979 | 0.03 |
| solos | desvio padrão | 10 | 293 | 0.78 | 9.81 | 0.011 | 0.64 |
| | mínimo | mínimo | | 0.04 | 0.48 | 0.963 | 0.01 |
| | máximo | | 974 | 2.57 | 34.99 | 0.996 | 2.18 |

| | média | | 276 | 0.68 | 4.97 | 0.979 | 0.03 |
|-------------|---------------|----|-----|------|-------|-------|------|
| FO | mediana | | 271 | 0.63 | 3.98 | 0.978 | 0.02 |
| margens ES, | desvio padrão | 14 | 136 | 0.31 | 3.39 | 0.004 | 0.02 |
| EII | mínimo | | 107 | 0.23 | 0.74 | 0.973 | 0.01 |
| | máximo | | 604 | 1.36 | 11.71 | 0.986 | 0.10 |
| | média | | 115 | 1.46 | 3.01 | 0.983 | 0.04 |
| | mediana | | 74 | 1.33 | 2.57 | 0.983 | 0.03 |
| sedimentos | desvio padrão | 12 | 112 | 1.14 | 2.42 | 0.007 | 0.03 |
| L3, L11 | mínimo | | 26 | 0.03 | 0.20 | 0.971 | 0.00 |
| | máximo | | 444 | 4.65 | 9.56 | 0.994 | 0.08 |

Tabela 80. (Continuação).

5.3.5.1. Correlação entre $S_{máx}$, S_0 e EPC₀ com parâmetros físico-químicos e de caracterização do fósforo

Nas tabelas 81 e 82 são apresentadas as correlações de Pearson obtidas entre os parâmetros das isotermas de adsorção com uma seleção de propriedades físico-químicas e parâmetros de caracterização do P dos materiais em estudo. Para uma melhor compreensão dos mecanismos que influenciam a suscetibilidade a perdas/retenção de P, calculou-se o grau de saturação em P à superfície dos óxidos através das razões NH₄F-P/Al_{ox} x 100 (GSP_{Alox}) e NaOH-P/Fe_{ox} x 100 (GSP_{Feox}) (Hartikainen, 1979).

Em Vilariça (Tabela 81) os resultados obtidos nas amostras de solo revelam correlações significativas positivas entre o $S_{máx}$ e o Al_{ox} e a fração argila, corroborando a importância das frações mais finas e do Al na capacidade de retenção de P, tal como observado por Kang et al. (2009) e por Agudelo et al. (2011). No que respeita ao EPC₀ e S₀, registaram-se coeficientes de correlação significativos com as frações de P mais solúveis, P-H₂O e NH₄Cl-P, e GSP. Os resultados revelam que o P-H₂O e NH₄Cl-P consistem numa estimativa mais adequada na previsão do potencial dos solos de Vilariça libertarem P para a solução do solo (EPC₀), relativamente ao GSP. Os coeficientes de correlação obtidos entre EPC₀ e S₀ e GSP_{Alox} e GSP_{Feox} destacam o maior relevo do papel dos óxidos e hidróxidos de Al amorfos, em detrimento dos de óxidos e hidróxidos de Fe, na retenção do P e controle do P em solução. Os resultados obtidos nas amostras de margens de Vilariça são semelhantes, destacando-se a importância dos óxidos e hidróxidos de Al amorfos

no controlo da retenção e perdas de P através dos coeficientes de correlação altamente significativos. Nas amostras de sedimentos os coeficientes de correlação apresentaram-se significativos para todos os parâmetros considerados, com a exceção das frações CBD e H₂SO₄. Estes resultados foram condicionados pelos elevados valores de S_{max} , EPC₀ e S₀ no ponto (ii) na estação seca (Anexo SS).

Os resultados obtidos nas amostras de solos de Vizela (Tabela 82) foram semelhantes aos registados em Vilariça. Contudo, EPC_0 e S_0 também apresentaram coeficientes de correlação significativos com as frações Al-P, Fe-P e CBD. No que diz respeito às amostras de margens destacam-se os coeficientes de correlação significativos entre S_{max} e Al_{ox}, MO, CMRP e a percentagem argila. Estes resultados revelam que nestes materiais, à semelhança dos resultados obtidos em Vilariça, para além da importância dos óxidos e hidróxidos de Al e do teor de argila na capacidade de retenção do P, a MO também poderá ser um importante reservatório de P. Hongthanat et al., (2011) obtiveram em amostras de solos uma correlação significativa entre o EPC_0 e o carbono total, sugerindo que o EPC_0 é regulado pela MO, mais especificamente através de um complexo de Fe-hidratado com MO. No que respeita ao P previamente adsorvido, S₀, observaram-se coeficientes de correlação significativos com inúmeros parâmetros, destacando-se a CTCe, P-MTA, NH₄F-P, Al_{ox} e CMRP pelos valores de r mais elevados. O EPC₀ correlacionouse significativamente com as frações mais solúveis de P, P-H₂O e NH₄Cl-P, e os vários parâmetros que avaliam o grau de saturação em P, GSP, GSPAlox e GSPFeox. Este último revelou o coeficiente de correlação mais elevado, sugerindo maior relevo dos óxidos e hidróxidos amorfos de Fe no controlo do P em solução. Nas amostras de sedimentos, obtiveram-se coeficientes de correlação significativos apenas entre S_{max} e Fe_{ox}, entre S₀ e NH₄F-P, e entre EPC₀ e NH₄Cl-P.

| | pН | areia | limo | argila | MO | CTCe | P-H ₂ O | P-MTA | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | Pox | Feox | Alox | CMRP | GSP |
|------------------|------|----------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------|--------------------|-------------------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | | | | | | | Solos, n | =10 | | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | n.s. | n.s. | 0.908** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.681* | n.s. | n.s. |
| S_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.815** | 0.749* | 0.853** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.761* |
| EPC_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.923** | 0.779** | 0.923** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.872* |
| | | | | | | | | Marg | gens (ES, I | EH), $n = 24$ | 4 | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | n.s. | 0.433* | n.s. | 0.481* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.415* | 0.450* | 0.440* | n.s. |
| S_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.473* | 0.827** | 0.872** | 0.861** | 0.890** | 0.561** | n.s. | n.s. | 0.737** | n.s. | n.s. | n.s. | 0.618** |
| EPC ₀ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.499* | 0.941** | 0.865** | 0.966** | 0.821** | n.s. | n.s. | n.s. | 0.619** | n.s. | n.s. | n.s. | 0.685** |
| | | | | | | | | Sec | limentos (| ES, EH), 1 | n = 12 | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | -0.993** | 0.991** | 0.989** | 0.987** | 0.980** | 0.832** | 0.643* | 0.849** | 0.929** | 0.954** | 0.856** | n.s. | 0.961** | 0.885** | 0.954** | 0.901** | 0.737** |
| \mathbf{S}_0 | n.s. | -0.809** | 0.795** | 0.821** | 0.812** | 0.726** | 0.989** | 0.621* | 0.985** | 0.944** | 0.922** | n.s. | n.s. | 0.906** | 0.666* | 0.691* | 0.674* | 0.808** |
| EPC ₀ | n.s. | -0.810** | 0.796** | 0.823** | 0.811** | 0.732** | 0.994** | 0.619* | 0.991** | 0.945** | 0.922** | n.s. | n.s. | 0.906** | 0.666* | 0.693* | 0.674* | 0.800** |

Tabela 81. Matriz de correlação de Pearson entre $S_{máx}$, S_0 e EPC₀ com parâmetros de caracterização físico-químicos e com o P extraído pelos métodos anteriores, para os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Tabela 82. Matriz de correlação de Pearson entre Smáx, S0 e EPC0 com parâmetros de caracterização físico-químicos e com o P extraído pelos métodos anteriores, para os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vizela.

| | pН | areia | limo | argila | МО | CTCe | P-H ₂ O | P-MTA | NH4Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H ₂ SO ₄ | Pox | Alox | Feox | CMRP | GSP |
|------------------|------|----------|--------|---------|---------|---------|--------------------|---------|------------|-------------------|--------|---------|--------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
| | | | | | | | | | Solos, na | =10 | | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | n.s. | n.s. | 0.731* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.838** | n.s. | 0.782** | n.s. |
| \mathbf{S}_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.823** | 0.756* | 0.745* | 0.824** | 0.833** | 0.706* | 0.792** | n.s. | 0.797** | n.s. | n.s. | n.s. | 0.692* |
| EPC_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.976** | 0.960** | 0.884** | 0.998** | 0.889** | 0.676* | 0.980** | n.s. | 0.758* | n.s. | n.s. | n.s. | 0.921** |
| - | | | | | | | | Marg | ens (ES, E | H), n = 14 | | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | -0.717** | 0.597* | 0.850** | 0.907** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.664** | n.s. | n.s. | 0.732** | 0.674** | 0.935** | 0.556* | 0.901** | n.s. |
| \mathbf{S}_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.691** | n.s. | 0.597* | n.s. | 0.640* | n.s. | n.s. | n.s. | 0.702** | 0.742** | 0.625* | 0.761** | n.s. |
| EPC_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.830** | n.s. | 0.737** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.628* |
| | | | | | | | | Sedime | entos (ES, | EH), n = 1 | 2 | | | | | | | |
| $S_{\text{máx}}$ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.672* | n.s. | n.s. |
| \mathbf{S}_0 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.665* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.820** | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| EPC ₀ | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 0.686* | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

Nos solos, a estimativa do risco de perdas de P pode ser avaliada através da concentração de P da solução em equilíbrio, EPC₀, contudo, a sua determinação é demorada e trabalhosa. Assim, vários estudos têm registado relações significativas entre EPC₀ e métodos de extração do P, tais como o P-H₂O, e o grau de saturação em P (Hughes et al., 2000; Hartikainen et al., 2010; Chakraborty et al., 2012; Wang et al., 2015; Pöthig et al, 2010). O GSP é um índice usado frequentemente em estudos de caráter ambiental, uma vez que permite determinar o estado atual de saturação de um solo em P (Sharpley, 1995; Nair et al., 2004; Hongthanat et al., 2011), sendo um dos indicadores preferidos para avaliar o risco de perdas (Casson et al., 2006).

| Bacia | Material | Equações de regressão | п | \mathbb{R}^2 | Sig. |
|----------|------------|--|----|----------------|------|
| Vilariça | solos | $EPC_0 = 0.0744 \times P\text{-}H_2O - 0.0847$ | 10 | 0.853 | *** |
| | margens | $EPC_0 = 0.0051 \times P \text{-}H_2O^2 + 0.0092 \times P \text{-}H_2O + 0.0053$ | 24 | 0.968 | *** |
| | sedimentos | $EPC_0 = 0.0008 \times P\text{-}H_2O^2 + 0.0083 \times P\text{-}H_2O + 0.018$ | 12 | 0.998 | *** |
| | solos | $GSP = 0.0161 \times P-H_2O - 0.285$ | 10 | 0.760 | ** |
| | margens | $GSP = 0.0035 \times P\text{-}H_2O^2 + 0.1146 \times P\text{-}H_2O + 0.9164$ | 24 | 0.757 | *** |
| | sedimentos | $GSP = 0.0026 \times P\text{-}H_2O^2 + 0.1058 \times P\text{-}H_2O + 1.0206$ | 12 | 0.979 | *** |
| Vizela | solos | $EPC_0 = 0.0073 \times P \text{-}H_2O^2 + 0.0207 \times P \text{-}H_2O + 0.0358$ | 10 | 0.998 | *** |
| | margens | $EPC_0 = 0.0027 \times P \text{-}H_2O^2 + 0.0049 \times P \text{-}H_2O + 0.0231$ | 14 | 0.846 | *** |
| | sedimentos | - | 12 | - | n.s. |
| | solos | $GSP = 0.0008 \times P\text{-}H_2O^2 + 0.0293 \times P\text{-}H_2O + 0.2551$ | 10 | 0.995 | *** |
| | margens | $GSP = 0.0004 \times P\text{-}H_2O^2 + 0.0163 \times P\text{-}H_2O + 0.2071$ | 14 | 0.596 | ** |
| | sedimentos | - | 12 | - | n.s. |

Tabela 83. Equações de regressão linear entre o EPC₀ e P-H₂O e GSP.

*** p < 0.001; ** p < 0.01; * p < 0.05; n.s. não significativo.

As equações de regressão obtidas entre EPC_0 e P-H₂O e GSP para os diversos materiais das duas bacias em estudo encontram-se na tabela 83. O modelo que melhor se adaptou à relação do EPC_0 com ambos os parâmetros foi polinomial quadrático, com a exceção das amostras de solos de Vilariça, nas quais o modelo linear apresentou um coeficiente de determinação mais elevado. Nas amostras de sedimentos de Vizela as regressões não foram significativas para ambos os parâmetros, observando-se uma dispersão dos valores. Nos restantes materiais, a previsão de EPC_0 e, portanto, o potencial dos diversos materiais libertarem P para as águas de escorrência, pelos dois parâmetros, P-H₂O e GSP, foi semelhante, contudo os coeficientes de determinação foram mais elevados nas regressões entre EPC_0 e P-H₂O do que entre EPC_0 e GSP. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Wang et al. (2015) em solos representativos de diversas áreas de produção animal, Ontário, no Canadá.

A comparação dos resultados obtidos nos parâmetros EPC₀, P-H₂O, S_{max} e GSP, dos diversos materiais e épocas de recolha de Vilariça encontra-se ilustrada na Figura 43. Os resultados mostram que as margens e sedimentos apresentam, em ambas as épocas de amostragem, valores médios de EPC₀ (Figura 47 A) semelhantes, sendo que na EH os valores médios são é superiores. Observa-se ainda que os solos foram o material com EPC₀ superior. Resultados semelhantes foram obtidos para o P-H₂O (Figura 47 B). Os solos apresentam uma baixa capacidade de retenção, indicada pelo baixo S_{máx} e elevado GSP (Figura 47 C e D) médio, cerca de 46 %, relativamente às margens e sedimentos, que apresentam uma maior capacidade de retenção de P e um menor grau de saturação em P (Agudelo, 2009).

Em Vizela (Figura 48) os sedimentos apresentam valores de EPC_0 superiores às margens, observando-se, no entanto, que os solos foram o material que registaram um valor de EPC_0 superior (Figura 48 A). Comparando o P-H₂O, observa-se que as margens (ES e EH) e sedimentos (ES) apresentam um teor de P solúvel em H₂O mais baixo, relativamente aos solos, destacando-se os sedimentos na EH pelos elevados teores de P-H₂O, sendo por isso considerados uma fonte de P para o curso de água (Figura 48 B). No que respeita ao S_{max} e GSP (Figura 48 C e D) observa-se que os solos apresentam elevada capacidade de retenção de P e um GSP médio de cerca de 31 %. Os sedimentos e margens apresentam valores de S_{máx} mais baixos e GSP mais elevados. As margens apresentam uma maior capacidade de retenção de P e um menor GSP, relativamente aos sedimentos.

Analisando os vários parâmetros (Figuras 47 e 48) observa-se que os materiais provenientes de Vilariça apresentam uma concentração de P em equilíbrio e grau de saturação em P superior, enquanto que a capacidade de retenção de P é inferior, relativamente aos materiais provenientes de Vizela. Assim, em Vilariça os materiais apresentam uma maior suscetibilidade a perdas de P.



Figura 47. Diagramas de caixa, para comparação dos valores de EPC₀ (A), P-H₂O (B), $S_{máx}$ (C) e GSP (D) entre os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vilariça.



Figura 48. Diagramas de caixa, para comparação dos valores de EPC_0 (A), P-H₂O (B), S_{máx} (C) e GSP (D) entre os materiais amostrados na bacia hidrográfica de Vizela.

5.3.6. Águas intersticiais

Na Europa, a Diretiva Quadro da Água (Parlamento Europeu, 2000 - Diretiva 2000/60/CE, 23 de outubro de 2000) estabelece um quadro de ação comunitária para proteger e melhorar a qualidade dos ecossistemas aquáticos. No âmbito desta diretiva, o estado ecológico é avaliado de forma integrada, envolvendo parâmetros de qualidade biológica, hidromorfológia e parâmetros físicoquímicos, incluindo os nutrientes. Embora a Diretiva Quadro da Água defina que para um estado ecológico "Bom" as concentrações de nutrientes não devem exceder níveis estabelecidos, garantindo o funcionamento do ecossistema, não fornece metas de concentração de nutrientes especificas, devendo cada estado membro determinar os critérios de nutrientes específicos. Em Portugal, a Diretiva Quadro da Água foi transposta para a Lei da Água que estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas (Lei nº 58/2005 de 29 de dezembro). Em 2009, o Instituo da Água (INAG, I.P.), pertencente ao Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, publica o documento "Critérios para a Classificação do Estado das Massas de Água Superficiais, Rios e Albufeiras", no qual são apresentados limiares máximos para os parâmetros físico-químicos gerais para o estabelecimento do Bom Estado Ecológico em Rios. No que diz respeito ao agrupamento Norte, no qual se inserem o Rio Vizela e Ribeira da Vilariça, é apresentado um limite máximo de P total (média anual) de 100 µg L⁻¹. Dados idênticos foram apresentados pela Organização Mundial de Saúde (World Health Organization, WHO) juntamente com a Agência Europeia do Ambiente em 2002, num relatório sobre a qualidade da água e a saúde na Europa: teores de P total superiores a 100 µg P L⁻¹ conduzem a um rápido e excessivo crescimento de algas, causando problemas de eutrofização das águas.

A determinação os teores de P em amostras de água é um passo fundamental para a avaliação da qualidade das mesmas (Holtan et al., 1988; Jarvie et al., 2002). Analisando os resultados dos teores de P total (PT) na Figura 49, observa-se que em ambas as bacias e épocas de amostragem, o intervalo variou entre 124 e 2500 μ g L⁻¹, verificando-se que em todos os pontos e épocas de amostragem o PT foi superior ao apresentado pelo INAG, I.P. (2009), 100 μ g L⁻¹. Em Vilariça, o intervalo de variação na ES, de 124 a 600 μ g PT L⁻¹, foi cerca de 4 vezes inferior ao observado na EH, de 420 a 2500 μ g PT L⁻¹, e em todas as amostras os teores registados na ES foram inferiores aos observados na EH. Nas amostras de Vizela as diferenças registadas entre a EH e ES foram

menos acentuadas, sendo o intervalo de variação na EH de 214 a 904 μ g PT L⁻¹ e na ES entre 324 e 1386 μ g PT L⁻¹. Nesta bacia os teores registados na ES foram inferiores aos registadas na EH, com a exceção do ponto (a) no qual o teor da ES (904 μ g PT L⁻¹) foi quase o dobro do observado na EH (480 μ g PT L⁻¹). Destaque-se ainda que em Vilariça, em particular na EH, os teores de PT foram mais elevados do que os registados em Vizela.



Figura 49. Teores de PT determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas bacias de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante. (---- $100 \ \mu g \ PT \ L^{-1}$).

A partição do PT entre fósforo total dissolvido (PTD) e fósforo particular (PP), expressa em percentagem, encontra-se ilustrada na Figura 50. Os resultados obtidos revelam que nas águas intersticiais de Vilariça (Figura 50 A) na ES a percentagem de PP foi superior à percentagem de PTD e superior a 50% nos pontos (vi) a (ii), variando entre 87% e 55% do PT. O ponto (i) apresentou uma proporção mais elevada de PTD. Na EH, os resultados revelam que nos pontos (vi), (iv) (iii) e (i) o PTD constituiu mais de 50% do PT (entre 58% e 70%) e nos restantes pontos ((v) e (ii)), a proporção de PP para PTD não foi inferior a 44%. Destacam-se ainda as diferenças observadas entre ES e EH, constatando-se que entre estas duas épocas de amostragem se registou um aumento da proporção do PTD em todos os pontos de amostragem.

Os resultados observados nas águas intersticiais de Vizela (Figura 50 B) revelam uma maior proporção do PP no PT, relativamente ao PTD, em todas as amostras e nas duas épocas de amostragem, com a exceção do ponto (d), ES (46%). A percentagem de PP variou entre 53% (ponto (f) EH) e 90% (ponto (e), EH). Ao contrário das observações registadas em Vilariça, as diferenças

observadas entre as duas épocas de amostragem mostram um acréscimo da proporção de PP, e consequente decréscimo de PTD, entre a ES e EH em 4 dos 6 pontos, sendo os pontos (f) e (a) as exceções.



Figura 50. Partição do PT entre PTD e PP, expressa em percentagem, nas amostras de águas intersticiais das bacias de Vilariça (A) e Vizela (B), organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante.

A figura 51 apresenta os resultados obtidos nos teores de fósforo total dissolvido, PTD. Nas amostras de Vilariça o PTD variou entre 48 e 169 μ g L⁻¹ na ES, pontos (v) e (i), respetivamente, e entre 186 e 1653 μ g L⁻¹ na EH, pontos (v) e (iv), respetivamente. Em Vizela o PTD variou de 55 a 150 μ g L⁻¹ na ES, pontos (b) e (e), respetivamente, e de 69 a 290 μ g L⁻¹ na EH, pontos (b) e (f). Na ribeira da Vilariça são notórios os valores elevados de PTD na EH, em particular nos pontos (vi) e (iv) amostrados a montante. A média dos valores registados nas águas intersticiais do rio Vizela foi cerca de quatro vezes inferior à obtida em Vilariça. Estas diferenças acentuadas entre bacias podem resultar das suas características distintas. Por um lado, as características hidromorfológicas, nomeadamente o caudal e a inclinação inferior do leito fluvial: a Ribeira da Vilariça apresenta um caudal inferior, que tende a secar durante o período estival, quando comparado com o caudal do Rio Vizela. Estas particularidades sugerem que em Vilariça o P pode ser retido no sistema fluvial durante a primavera e verão, ou seja em épocas de maior risco de eutrofização (Withers e Jarvie, 2008). Por outro lado, as diferentes pressões antrópicas de cada bacia, nomeadamente a presença de culturas intensivas regadas na bacia da Ribeira da Vilariça, pode contribuir para as diferenças observadas entre bacias.



Figura 51. Teores de PTD determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas bacias de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante.

Segundo Jarvie et al. (2002), a diferença entre o PTD e o PSR consiste no P hidrolisável dissolvido (PHD), ocorrendo em formas solúveis poliméricas e orgânicas de P. A partição, expressa em percentagem, do PTD entre PSR e PHD encontra-se ilustrada na figura 52. Os resultados obtidos revelam que nas águas intersticiais da Ribeira da Vilariça o PSR constituiu a maior fração do PTD em todas as amostras e épocas de amostragem, variando entre 97% nos pontos (iv), (ii), e (i) e 52% no ponto (v). À exceção do resultado observado no ponto (i), no qual a proporção de PSR na totalidade do PTD decresceu entre ES (97%) e EH (91%), nos restantes pontos observou-se um aumento da proporção de PSR no PTS entre épocas de amostragem. Em Vizela, embora os resultados obtidos revelem igualmente uma maior proporção de PSR na totalidade do PTD, a proporção de PHD foi mais elevada. Os pontos (c) e (e), EH, com 52% e 58%, respetivamente, foram a exceção apresentando uma proporção de PHD > 50%. Entre épocas de amostragem os resultados obtidos em Vizela contrastaram com os registados em Vilariça, observando-se um acréscimo de PHD entre ES e EH em todos os pontos, com a exceção do ponto (f), no qual o PHD variou entre 34% e 27% na ES e EH, respetivamente.



Figura 52. Partição do PTD entre PSR e PHD, expressa em percentagem, nas amostras de águas intersticiais das bacias de Vilariça (A) e Vizela (B), organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante.

As águas intersticiais de Vizela atingem quantidades e proporções das formas solúveis poliméricas e orgânicas de P mais elevadas, refletindo os teores médios de P_o mais elevados dos solos e margens. Estes resultados poderão ser explicados não só através das práticas culturais, associadas à atividade agropecuária, nomeadamente a utilização dos resíduos da produção animal como fertilizante (estrumes e chorumes), mas também pelas condições edafoclimáticas da região. Inversamente, nas águas intersticiais de Vilariça o PSR é a fração predominante no PTD, como ilustra a relação linear entre ambos os parâmetros (Figura 53). Em Vilariça todos os pontos encontram-se numa linha reta com um declive igual a 0,965 confirmando o predomínio do PSR no PTD.



Figura 53. Relação entre o PTD (μ g P L⁻¹) e PSR (μ g P L⁻¹) nas águas intersticiais da Ribeira da Vilariça (A) e Rio Vizela (B).

Os teores de fósforo solúvel reativo, PSR, forma prontamente disponível que proporciona o rápido crescimento de algas, registaram um aumento em ambas as bacias hidrográficas entre a ES e a EH (Figura 54). Em Vilariça, na ES, variou entre 25 e 164 μ g L⁻¹, enquanto que na EH variou entre 163 e 1601 μ g P⁻¹. Em Vizela, o intervalo de variação na ES foi de 38 a 108 μ g L⁻¹; na EH foi de 40 a 212 μ g L⁻¹. Os resultados obtidos na ES, em ambas as bacias hidrográficas (com a excessão do ponto (v) de Vilariça), foram superiores aos registados por McDowell et al. (2003) em águas recolhidas numa bacia hidrográfica agrícola 32 μ g PSR L⁻¹. Outro estudo efetuado por Li et al. (2012) em maio de 2008 em amostras de água do lago Nansi, China, revela teores de PSR a variarem entre 3 e 487 μ g L⁻¹. Embora os sistemas hidrográficos dos estudos aqui apresentados sejam distintos, observa-se que as amostras de Vilariça apresentam na EH um intervalo de dispersão de valores de PSR muito superior ao obtido por Li et al. (2012), alertando a possibilidade de se dar um rápido crescimento de algas, e consequente problema de eutrofização (Moss et al., 1986). As amostras de Vizela apresentam um intervalo de dispersão inferior ao obtido por Li et al. (2012).



Figura 54. Teores de PSR determinados para as amostras de águas intersticiais amostradas nas bacias de Vilariça e de Vizela, organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante.

A figura 55 ilustra os teores de PSR nas águas intersticiais e o EPC_0 das amostras de margens e sedimentos, de acordo com as épocas de amostragem, organizados no sentido montante-jusante. Quando o valor de EPC_0 das margens e sedimentos é idêntico ao PSR da coluna de água, verificase uma situação de equilíbrio entre estes materiais e a coluna de água, não devendo ocorrer nem retenção nem libertação de P. Numa situação de desequilíbrio, quando o PSR > EPC_0 as margens e sedimentos adsorvem P atuando como reservatórios; inversamente, quando PSR < EPC₀ os materiais atuam como fonte de P, libertando P para o curso de água (Hongthanat et al., 2011, 2016). Os resultados obtidos revelam que em Vilariça os sedimentos, nos pontos (iii)-ES e (ii)-EH e as margens nos pontos (iii)/(ii)-ES e (ii)-EH, apresentam um valor PSR das águas inferior ao valor de EPC₀ dos materiais, sugerindo que nestes pontos em específico, margens e sedimentos, atuem como fonte de P para o curso de água (Jarvie et al., 2005; Hongthanat et al., 2011, 2016). O mesmo comportamento é observado no ponto (f)-ES nas amostras de sedimentos em Vizela. Os sedimentos recolhidos nestes pontos apresentam um GSP igual ou superior a 25 % e a 30 % (Figura 41 C e D e Figuras 42 e D), sugerindo C um maior risco de perdas de P (Schoumans, 2009; Hongthanat et al., 2016). Nos restantes pontos de amostragem o EPC₀ de margens e sedimentos é igual ou inferior ao PSR das águas.



Figura 55. Teores de PSR das amostras de águas intersticiais e a média de EPC_0 das amostras de margens (direita e esquerda) e de sedimentos, nas bacias de Vilariça (A e B) e de Vizela (C e D), organizados de acordo com épocas de amostragem e sentido montante-jusante.

O estudo das propriedades de adsorção de P pelos diversos materiais permitiu identificar em ambas as bacias pontos nos cursos de água onde a qualidade da água se está comprometida, pontos seja pelas quantidades de P solúvel reativo presente, seja pela elevada suscetibilidade de os materiais em contacto constituírem potenciais fontes de P. Em Vilariça, a dinâmica entre ES e EH revela que na ES, associado aos valores inferiores de PSR, são os sedimentos que contribuem para o enriquecimento das águas em P, enquanto que na EH, como possível resultado da entrada de águas de escorrência enriquecidas em P pelas fertilizações fosfatadas, em vários pontos de amostragem as águas atingem valores que excedem os limites acima dos quais a eutrofização é provável. Em Vizela as diferenças entre ES e EH são menos acentuadas e embora os sedimentos e margens atuem como reservatórios de P na maior parte dos pontos, não deverão ignorados os valores de GSP > 25% observados em particular na ES.

Capítulo 6. Conclusões

O presente trabalho constitui um contributo para a caracterização e distribuição de metais, arsénio e fósforo em diferentes meios amostrais – solos, sedimentos e água fluvial – nas bacias hidrográficas do Rio Vizela e Ribeira da Vilariça. O objetivo centrou-se no estudo da partição dos teores de metais, arsénio e fósforo nos sistemas solo-sedimentos- águas fluviais, considerando as diferentes características, edáficas e de uso do solo, ambientais, climáticas e sociais. A análise dos dados obtidos permitiu tirar diversas conclusões, identificando situações de risco potencial em ambas as bacias estudadas. De seguida apresentam-se as consideradas mais relevantes.

Na caracterização dos materiais em estudo, entre os parâmetros estudados, destacamos a granulometria, matéria orgânica e pH, como os que se revelaram mais influentes no âmbito deste trabalho. Na análise granulométrica, solos, margens e sedimentos de ambas as bacias hidrográficas são predominantemente arenosos, sendo a fração areia superior nos materiais de Vizela. Contudo, não se registam diferenças ao nível das classes de textura nos solos e sedimentos de ambas as bacias, franco arenoso e arenoso, respetivamente. Em Vilariça, a caracterização das margens é idêntica à dos solos; em Vizela varia entre arenosa a franco arenosa. O teor de matéria orgânica é superior nos solos de Vizela e nos sedimentos de Vilariça. Estes resultados estão de acordo com: (i) as diferentes práticas culturais predominantes nas duas bacias - maiores aplicações de estrumes e/ou chorumes nos solos agrícolas de Vizela, e predomínio de adubação química em Vilariça; (ii) as diferenças de caudais - em Vizela o caudal é superior, permitindo uma constante ressuspensão de sedimentos.

Na maior parte dos solos de Vilariça o pH(H₂O) não apresenta limitações ao crescimento das culturas (pH(H₂O) > 5.5); em Vizela mais de 50% dos solos amostrados apresentam valores de pH(H₂O) < 5.5. Em concordância, os solos de Vilariça apresentam uma maior capacidade de troca catiónica. Margens e sedimentos de ambas as bacias caracterizam-se por valores médios de pH superiores aos obtidos nos solos. Solos com pH mais elevados apresentam um número total de cargas negativas superiores, aumentando consequentemente a adsorção de metais como o cádmio e o zinco. Assim, tendo em conta os valores de pH médios, observa-se que solos e margens de

Vilariça apresentam uma capacidade de adsorção de cádmio e o zinco superior, comparativamente aos solos provenientes de Vizela.

A determinação dos teores pseudo-totais e distribuição pelas fases geoquímicas de arsénio e metais mostrou que em termos gerais, os solos de Vilariça apresentam teores médios superiores de arsénio, crómio, ferro, manganês e níquel; em Vizela registam-se teores médios superiores de cádmio, cobalto, cobre, chumbo e zinco. Em geral, os valores enquadram-se na amplitude de teores registados noutros estudos; pontualmente os teores de arsénio e o cobre ultrapassam os valores de referência. Nos solos vitícolas, o arsénio apresenta um teor médio superior a 11 mg As kg⁻¹ e valores anómalos em amostras de solos de culturas hortícolas e fruteiras. No caso do cobre, registaram-se valores anómalos superiores ao valor de referência (62mg Cu kg⁻¹) em solos de olival em Vilariça e solos hortícolas e ocupados por culturas forrageiras em Vizela.

Nas margens e sedimentos, destacam-se as diferenças sazonais, com teores mais elevados nas amostras amostradas no final da estação seca, recolhidas após as primeiras chuvas de outono. Esta tendência sugere a escorrência superficial com consequente transporte de partículas de solo para os cursos de água, contribuindo para teores mais elevados de metais(oide) nas margens e sedimentos. Entre pontos de amostragem, as diferenças observadas estarão relacionadas com o uso do solo e as características geológicas das áreas drenadas. A distribuição irregular dos teores de metais(oide) sugere a presença de fontes de poluição pontuais, que se manifesta através de teores mais elevados de arsénio, cádmio e chumbo nos sedimentos, (fração < 63 μ m) e cádmio, cobre, chumbo e zinco nas margens de Vizela. Em Vilariça a distribuição apresenta-se mais homogénea, contudo também se observa um enriquecimento de montante para jusante de cádmio nas margens, amostradas no final da estação seca. Em ambas as bacias, o cádmio e o cobre apresentaram teores acima do PEL no final da estação seca, enquanto que no final da estação húmida, apenas em Vizela os teores se manitiveram acima do PEL.

De forma geral, a distribuição dos metais(oide) apresenta a seguinte ordem: nos solos de Vilariça - #5 > #3 > #2 > #1 > #4; em Vizela - #5 > #1 > #3 > #2 > #4. Esta distribuição sugere uma maior suscetibilidade a perdas de metais(oide) em Vizela. O cádmio, cobalto, cobre e chumbo apresentam teores mais elevados nas frações mais lábeis (#1+#2+#3), e também o zinco e arsénio em Vizela,

sugerindo a contribuição da atividade antrópica e um elevado potencial de mobilidade e de risco para as águas fluviais. O manganês, cádmio e chumbo predominam na fração #1 (formas ligadas a carbonatos e a formas de troca) em ambas as bacias, e também o zinco e o cobalto em Vizela. Na fração #5 os teores de crómio, ferro e níquel, e o zinco em Vilariça, foram elevados, sugerindo uma forte contribuição litológica. Os metais(oide) não demonstraram afinidade com a fração #4 (formas ligadas a matéria orgânica).

Os índices de avaliação da contribuição antrópica/enriquecimento e de risco dos metais(oide) entre bacias hidrográficas é distinta, refletindo as diferentes práticas culturais e sociais. Nos solos de Vilariça, o arsénio, o cádmio e o cobre apresentaram valores de fator de enriquecimento médios superiores a 1.5, sugerindo o enriquecimento destes por causas antrópicas. É de ressalvar que estes metais(oide) apresentaram valores anómalos muito elevados. Nos solos de Vizela, o cobre, zinco, cobalto, chumbo e o cádmio apresentaram, por ordem decrescente, teores de fator de enriquecimento >1.5, sugerindo também o enriquecimento por causas antrópicas. Os metais(oide) que mostraram um nível de risco mais elevado, e consequentemente mais suscetíveis de causarem problemas ambientais, são: manganês, cobre, chumbo, zinco e cádmio em Vilariça; chumbo, manganês, cobre, cobalto, cádmio e zinco em Vizela. A caracterização do fósforo permitiu verificar que em Vizela, registaram-se teores de fósforo total superiores nos vários materiais amostrados, contudo em ambas as bacias observou-se o predomínio do fósforo inorgânico relativamente ao fósforo orgânico. Em Vilariça observaram-se teores muito elevados de fósforo total em solos vitícolas, enquanto que em Vizela se destacam as culturas hortícolas. Nas margens e sedimentos de ambas as bacias, os teores de fósofro total foram superiores no final da estação húmida.

Os métodos de extração de fósforo que se relacionam com a biodisponibilidade identificaram situações de excesso, indicativas de elevada suscetibilidade a perdas: solos ocupados por hortas e vinhas, em Vilariça, e por hortas em Vizela; genericamente nas margens e sedimentos no final da estação húmida; em pontos de amostragem específicos em ambas as bacias. Nos solos de Vilariça, a relação entre as duas metodologias sugere uma maior proporção de formas mais solúveis e consequentemente maior suscetibilidade a perdas, quando comparada com os solos de Vizela.

O fracionamento de Chang & Jackson revelou diferenças entre as bacias hidrográficas na distribuição de fósforo pelas várias frações. Em Vilariça, em todos os materiais, as frações

Capítulo 6. Conclusão

predominantes são o fósforo associado a cálcio> ferro > alumínio. Em Vizela, o fósforo associado a alumínio > ferro > cálcio nos solos, e fósforo associado a cálcio > alumínio > ferro nas margens e sedimentos. Em Vilariça, destacam-se as amostras do ponto localizado num afluente da Ribeira da Vilariça, com elevados teores de fósforo solúvel, em particular no final da estação húmida. As relações entre o fósforo extraído em água, por membranas de troca aniónica e o fósforo associado a alumínio, revelam que esta fração controla as formas mais solúveis de fósforo em Vilariça; contrariamente, em Vizela é a fração de fósforo associada ao ferro que controla as formas mais lábeis de fósforo.

No que diz respeito à capacidade de retenção de fósfofo e grau de saturação de fósforo nas amostras de solos, os resultados revelam: solos com menor capacidade de retenção e maior grau de saturação em fósforo, em Vilariça; relativamente às margens e sedimentos, destaca-se a maior suscetibilidade a perdas de fósfofo dos pontos localizados mais a jusante, pelos elevados valores de grau de saturação. As isotermas de adsorção também identificaram capacidades máximas de retenção de fósforo mais elevadas nos materiais de Vizela, através dos valores da capacidade máxima de retenção. Os teores de capacidade máxima de retenção e de concentração de P no equilíbrio indicam que as amostras de solos são o material que apresenta uma menor capacidade de retenção de fósforo e, consequentemente, uma maior suscetibilidade a perdas. A maior dispersão de valores de concentração de P no equilíbrio nas margens e sedimentos de Vilariça sugere a libertação de teores de fósforo variáveis para o curso de água, contrariamente ao comportamento dos mesmos materiais na bacia de Vizela que apresentam um intervalo de dispersão inferior.

Em Vilariça, o limo e a argila e o alumínio extraído pelo método do oxalato de amónio, demostraram ser parâmetros relevantes na capacidade de retenção de fósforo, destacando-se os óxidos e hidróxidos de alumínio amorfos. Os solos foram os materiais que apresentaram uma menor capacidade de retenção (baixa capacidade máxima de retenção e elevado grau de saturação em fósforo), em relação às margens e sedimentos (maior capacidade de retenção e menor grau de saturação em fósforo). Em Vizela, para além dos óxidos e hidróxidos de alumínio e das frações mais finas, destacaram-se os óxidos e hidróxidos de ferro no controlo de fósforo em solução, e ainda a matéria orgânica como um importante reservatório de fósforo.
No que respeita às águas intersticiais, os teores de fósforo total foram superiores no final da estação húmida, corroborando as observações registadas em ambas as bacias nas margens e sedimentos. O fósforo total dissolvido e o fósforo solúvel reativo seguiram a mesma tendência nas duas bacias, atingindo os dois parâmetros valores muito elevados em Vilariça. Estes resultados, em conjunto com os obtidos nas isotermas de adsorção (concentração de P no equilíbrio), revelam que: no final da estação seca os sedimentos contribuem para o enriquecimento das águas em fósforo; no final da estação húmida, as águas atingem valores de fósforo solúvel reativo acima dos quais a eutrofização é provável, possivelmente devido às águas de escorrência enriquecida em fósforo pelas fertilizações. Por fim, em Vizela, destaca-se a elevada concentração de fósforo hidolisável dissolvido, indicando elevadas quantidades de formas solúveis poliméricas e orgânicas de fósforo, resultados que vão de encontro à maior percentagem de fósforo orgânico nos solos e margens desta bacia.

No conjunto, os resultados revelam uma grande variabilidade de teores disponíveis de arsénio, cobre, chumbo, zinco e fósforo nos solos, margens e sedimentos de ambas as bacias e, nalgumas situações, os valores obtidos são indicativos de risco ambiental para os cursos de água.

O presente trabalho permitiu assim, a identificação de usos do solo considerados críticos, não só pelos seus elevados teores de metais(oide) e fósforo, mas também pelo potencial risco de perdas. Assim, destacam-se em Vilariça: solos hortícolas, vitícolas e de olival, pelos teores elevados nas frações mais lábeis de cádmio, cobre, chumbo e zinco; solos hortícolas, vitícolas e de fruteiras por apresentarem teores de fósforo lábil mais elevados, mas também por apresentarem um elevado grau de saturação em fósforo.

Em Vizela os usos do solo que merecem destaque são: os solos hortícolas, por apresentarem teores mais elevados de cádmio, cobre, chumbo e zinco os solos vitícolas e de fruteiras, por apresentarem teores de cádmio e cobre elevados nas frações mais lábeis; e, novamente solos hortícolas e de fruteiras, por apresentarem teores de fósforo lábil elevados; solos hortícolas por apresentarem elevado grau de saturação em fósforo.

Permitiu ainda a identificação de pontos ao longo dos cursos de água considerados críticos não só pelos elevados teores de metais(oide) e fósforo, mas também pela suscetibilidade a perdas. Assim, destacam-se pela negativa em Vilariça: os pontos (vi), (v), (iv) e (iii) amostrados na estação seca,

pelos elevados teores de cobre; todos os pontos amostrados na estaão seca, devido aos teores de cádmio mais elevados, comparativamente à amostragem do final da estação húmida; ponto (ii) amostrado no fim da estação húmida, devido ao elevado grau de saturação em fósforo nas amostras de margens e sedimentos; os pontos (v), (iii) e (ii), uma vez que atuam como fontes de fósforo para a coluna de água; e por último o ponto (ii) que em ambas as épocas de amostragem, apresentou suscetibilidade de ocorrer eutrofização.

Na bacia hidrográfica de Vizela têm destaque: todos os pontos de amostragem ao longo do curso de água amostrados na época seca e os pontos (d), (e) e (f) amostrados na época húmida, devido aos elevados teores de cádmio e de cobre; ponto (f) devido aos teores de chumbo elevados no fim da estação seca; pontos (d), (f), (a) e (e) devido a teores elevados de zinco; ponto (f) em ambas as épocas de amostragem e ponto (e) no final da estação seca, uma vez que tanto margens como sedimentos apresentaram um elevado grau de saturação em fósforo; ponto (f) no fim da estação seca e ponto (a) no fim da estação húmida, uma vez que atuam como fontes de fósforo para a coluna de água; por fim os pontos (c) e (f) no fim da estação húmida, uma vez que se encontram suscetíveis de ocorrer eutrofização.

As boas práticas agrícolas nos solos de ambas as bacias devem ser promovidas no sentido de minimizar o impacto ambiental negativo. A intensificação da agricultura nos solos do vale da Vilariça, associada à implementação do regadio, deverá ser contrabalançada com uma gestão adequada das fertilizações considerando as quantidades, a época e modo de aplicação dos adubos fosfatados; devem igualmente ser promovidas a implantação de áreas ripárias no sentido de minimizar as perdas de nutrientes na interface com o curso de água (áreas normalmente ausentes em particular nos ribeiros afluentes). Em Vizela, além destes aspetos, acresce a gestão da aplicação dos resíduos orgânicos associados às produções animais: novamente as quantidades, a época e modo de aplicação destes resíduos deverá ser tida em conta para evitar o enriquecimento das águas em fósforo. As descargas industriais pontuais, devem ser monitorizadas e declaradas no sentido da recuperação do rio Vizela. Assim, a influência das diferentes tipologias de poluição que predominam em cada bacia, revelaram-se sobretudo na acumulação longitudinal versus acumulação pontual dos elementos estudados, nas diferenças entre épocas de amostragem e na associação de teores a fases químicas mais ou menos lábeis. Nestas bacias, destacam-se os pontos (ii) e (f) pelos elevados teores de metais(oide) e de fósforo.

Capítulo 7. Referências bibliográficas

- Adhami, E., Owliaie, H.R., Molavi, R., Rashti, M.R., Esfandbod, M., 2013. Effects of soil properties on phosphorus fractions in subtropical soils of Iran. Journal of Soil Science and Plant Nutrition. 13(1): 11-21
- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestial environments Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, New York
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), 2015. Plano de gestão de região hidrográfica 2016/2021: Parte 2 Caracterização e Diagnóstico – Região hidrográfica do Cávado, Ave e Leça (RH2). Projeto do PGRH.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), 2019. Solos contaminados Guia técnico: Valores de referência para o solo. Amadora, Portugal
- Agudelo, S.C., 2009. Sources of phosphorus loading in Kansas streams. Tese de mestrado. Kansas State University, Manhattan, Kansas
- Agroconsultores-Coba, 1991. Carta de solos, carta do uso actual da terra e carta de aptidão da terra do nordeste de Portugal. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 311p
- Agudelo, S.C., Nelson, N.O., Barnes, P.L., Keane, T.D., Pierzynski, G.M., 2011. Phosphorus adsorption and desorption potential of stream sediments and field soils in agricultural watersheds. Journal of Environmental Quality. 40: 144-152
- Ahmad, W., Najeeb, U., Zia, M.H., (2015). Soil contamination with metals: sources, types and implications. Em: Hakemm, K.R., Sabir, M., Öztürk, M., Mermut, A.R., (Eds). Soil remediation and plants (pp: 37-61). Academic Press
- Alexandratos, N., Bruinsma, J., 2012. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. ESA Working Paper No. 12-03. Rome, FAO
- Ali, H., Khan, E., 2017. Environmental chemistry in the twenty-first century. Environmental Chemistry Letters. 15: 329-346
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. Journal of Chemistry. 2019: 6730305
- Alloway, B.J., 2013^a. Introduction. Em: Alloway, B.J., (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht

- Alloway, B.J., 2013^b. Sources of heavy metals and metalloids in soils. Em: Alloway, B.J., (Eds).
 Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability.
 Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Alvarenga, P.M.L.F., 2009. Utilização de resíduos orgânicos biodegradáveis na remediação de solos degradados por atividades mineiras. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa: Instituto Superior de Agronomia, 2009
- Andrade M., Noronha F. & Rocha A., 1986. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000 da folha 9-B (Guimarães). Serviços Geológicos. Portugal, Lisboa
- Anghinoni, I., Baligar, V.C., Wright, R.J., 1996. Phosphorus sorption isotherm characteristics and availability parameters of Appalachian acidic soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 27(9&10): 2033-2048
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 1996. Geochemistry, Groundwater & Pollution. Balkema, Rotterdam
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2007. Phosphorus reaction dynamics in soil components: a multiscale approach. Advances in Agronomy. 94: 135-179
- Arrobas, M.M.R., 2000. Fracionamento do P em solos de Portugal sua relação com a fertilidade do solo. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real
- Asher, C.J., Reay, P.F., 1979. Arsenic uptake by barley seedlings. Australian Journal of Plant Physiology. 6: 459-466
- Ashley, K., Cordell, D., Mavinic, D., 2011. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. Chemosphere. 84: 737-746
- Attar, L.A., Al-Oudat, M., Shamali, K., Ghany, B.A., Kanakri, S., 2012. Case study: heavy metals and fluoride contents in the materials of Syrian phosphate industry and in the vicinity of phosphogypsum piles. Environmental Technology. 33(2): 143-152
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. Science of The Total Environment. 363(1-3): 216-236
- Ayenew, B., Taddesse, A.M., Kibret, K., Melese, A., 2018. Chemical forms of phosphorus and physicochemical properties of acid soils of Cheha and Dinsho districts, southern highlands of Etiophia. Environmental Systems Research. 7:15

- Baker, J.F.; Andersen, D.S., Burns, R.T., Moody, L.B., 2013. The use of phosphorus sorption isotherms to project vegetative treatment area life. American Society of Agricultural and Biological Engineers. 56(3): 935-949
- Barreau, S., Magnier, J., Alcouffe, C., 2018. Agricultural phosphorus regulation in Europe Experience-sharing for 4 European countries. International Office for WaterBasta, N.T., Ryan, J.A., Chaney, R.L., 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. Journal of Environmental Quality. 34: 49-63
- Batista, M. J., Abreu, M. M., Serrano Pinto, M., 2007. Biogeochemistry in Neves Corvo mining region, Iberian Pyrite Belt, Portugal. Journal of Geochemical Exploration, 92(2-3): 159-176
- BCSD. 2022. Garantir a disponibilidade da água potável e do saneamento para todos. https://www.ods.pt/objectivos/6-agua-e-saneamento/?portfolioCats=24
- Belmont, M.A., White, J.R., Reddy, K.R., 2009. Phosphorus sorption and potential phosphorus storage in sediments of Lake Istokpoga and the Upper Chain of Lakes, Florida, USA. Journal of Environmental Quality. 38:987-996
- Benadbelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. Science of the Total Environment. 626: 899-914
- Benassi, L., Zanoletti, A., Depero, L.E., Bontempi, E., 2019. Sewage sludge ash recovery as valuable raw material for chemical stabilization of leachable heavy metals. Journal of Environmental Management. 245: 464-470
- Bigaj, I., Lopata, M., Dunalska, J., Szymanski, D., Zielinski, R., 2012. Botton sediments as a potential source of phosphorus in the riverine-lacustrine system of the Kosna River (Northeastern Poland). Limnological Review. 12(3): 115-124
- Boesch, D.F., Brinsfield, R.B., Magnien, R.E., 2001. Chesapeake Bay eutrophication: Scientific understanding, ecosystem restoration, and challenges for agriculture. Journal of Environmental Quality. 30: 303-320
- Boke, S., Beyene, S., Gebrekidan, H., 2015. Soil phosphorus fractions as influenced by different cropping systems: I. Direct and indirect effects of soil properties on different P pools of nitisols on Wolayta, Ethiopia. Asian Business Consortium. 2(1): 17-23
- Bolan, N.S., Duraisamy, V.P., 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. Australian Journal of Soil Research. 41: 533-555

- Bolster, C.H., Hornberger, G.M., 2007. On the use of linearized Langnuir equations. Soil Science Society of America Journal. 71: 1796-1806
- Brady, N.C., Weil, R.R., 1996. The nature and properties of soils. Eleven Edition. Prentice-Hall International, Inc., United States of America
- Brás, A.F.S., 2019. Avaliação dos riscos ambientais e qualidade da água numa bacia hidrográfica
 caso de estudo no Rio Vizela (Norte de Portugal). Tese de mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente. Escola de Ciências Universidade do Minho
- Breeuwsma, A., Schoumans, O.F., 1987. Forecasting phosphate leaching on a regional scale. Pp. 973-981. Em: van Duijvenboode, W., van Waegeningh, H.G., (Eds.). Proceedings of the International Conference on Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. 30 de março a 3 de abril de 1987, em Noordwijik van Zee. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, The Hague, Proceedings and Information No. 38
- Breeuwsma, A., Silva, S., 1992. Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and the Po region (Italy). Wageningen, The Netherlands. DLO THe Winand Staring Centre. Report 57
- Breeuwsma, A., Reijerink, J.G.A., Schoumans, O.F., 1995. Impact of manure on accumulation and leaching of phosphate in areas of intensive livestock farming. Em: Animal waste and the land-water interface. editor / K. Steele. Boca Raton: Lewis. pág. 239-249
- Burton, Jr, G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology. 3: 65-75.
- Cabral, J., Rebelo, J.A., Ribeiro, A., 1983/85. Neotéctónica de Trás-os-montes Oriental. Boletim da Sociedada Geológica de Portugal, 24: 193-197.
- Cabrita, M.T., Silva, A., Oliveira, P.B., Angélico, M.M., Nogueira, M., 2015. Assessing eutrophication in the Portuguese continental exclusive economic zone within the European Marine Strategy Framework Directive. Ecological Indicators. 58: 286-299
- Câmara Municipal de Guimarães, 2015. O Rio Ave: plano de ação despoluição do rio Ave. Em agosto 2019, em: htPTs://www.cmguimaraes.pt/cmguimaraes/uploads/writer_file/document/4706/Plano_de_Ac_a_o_-_combate_a_poluic_a_o_no_rio_ave.pdf#page=3&zoom=auto,-19,319
- Canadian sediment quality guidelines (SQG) for the protection of aquatic life: Summary tables. Canadian Council of Ministers of the Environmental, 1999, updated 2001
- Cardoso Fonseca, E., Ferreira da Silva, E., 1998. Application of selective extraction in metalbearing phases identification: A South European case study. Journal od Geochemical Exploration. 61: 203-212

- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. Ecological Applications. 8(3): 559-568
- Casson, J.P., Bennett, D.R., Nolan, S.C., Olson, B.M., Ontkean, G.R., 2006. Degree of phosphorus saturation thresholds in manure-amended soils of Alberta. Journal of Environmental Quality. 35: 2212-2221
- Chakraborty, D., Nair, V.D., Harris, W.G., Rhue, R.D., 2012. Environmental relevant phosphorus retention capacity of sandy coastal plain soils. Soil Science. 177(12): 701-707
- Chandrakala, M., Srinivasamurthy, C.A., Parama, V.R.R., Bhaskar, S., Kumar, S., Naveen, D.V., 2017. Phosphorus fractions- keys to soil based P management. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 6(11): 281-294
- Chaney, R.L., Olivier, D.P., 1996. Sources, potential adverse effects and remediation of agricultural soil contaminants. Em Naidu, R., (Eds). Contaminants and the Soil Environment in the Australia-Pacific Region. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Chang, S.C., Jackson, M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil Science. 84: 133-144
- Chang, S.C., Jackson, M.L., 1958. Soil phosphorus fractions in some representative soils. Journal of Soil Science. 9(1): 109-119
- Chao, T.T. (1984). Use of partial dissolution techniques in geochemical explorations. J. Geochem. Explor., 20, 101-135
- Cheesman, A.W., Dunne, E.J., Turner, B.L., Reddy, K.R., 2010. Soil Phosphorus Forms in Hydrologically Isolated Wetlands and Surrounding Pasture Uplands. Journal of Environmental Quality. 39: 1517-1525
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. Soil Science Society of America Journal. 65: 491-499
- Chowdhury, R.B., Moore, G.A., Weatherley, A.J., Arora, M., 2017. Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. Journal of Cleaner Production. 140(2): 945-963
- Código das Boas Práticas Agrícolas. 1997. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa, Portugal
- Cooke, L.J., Hislop, J., 1963. Use of anion-exchange resin for the assessment of available phosphate. Soil Science. 96: 308-312

- Copaja, S.V., Nuñez, V.R., Muñoz, G.S., González, G.L., Vila, I., Véliz, D., 2016. Heavy metal concentration in water and sediments from affluents and effluents of Mediterranean Chilean reservoirs. Journal of the Chilean Chemical Society. 61(1): 2797-2804
- Cotelo Neiva, J.M., 2003. Jazigos portugueses de minérios de urânio e sua génese. In: Ferreira, M.P.V. (Ed.), A geologia de engenharia e os recursos geológicos: Recursos geológicos e formação, Vol. I. Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 15-76.
- Cordell, D., Drangert, J., White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change. 19: 292-305
- Costa, C., Jesus-Rydin, C., 2001. Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja Portugal. Engineering Geology. 60: 39-47
- Costa, F., 2010. Geopatrimónio ligado à água. O caso do património industrial na bacia hidrográfica do Rio Ave. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física, II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física. Universidade de Coimbra, Portugal
- Cunha, P.P., Pereira, D.I., 2000. Evolução cenozoica da área de Longroiva-Vilariça (NE Portugal). Ciências da Terra (UNL). 14: 89-98
- Daniel, T.C., Sharpley, A.N., Lemunyon, J.L., 1998. Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview. Journal of Environmental Quality. 27: 251-257
- Davidson, C.M., 2013. Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. Em: Alloway, B.J., (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Davies, B.E., Bifano, C., Phillips, K.M., Mogollon, J.L., Torres, M., 1999. Aqua regia extractable trace elements in surface soils of Venezuela. Environmental Geochemistry and Health. 21: 227-256
- D'Emilio, M., Caggiano, R., Macchiato, M., Ragosta, M., Sabia, S., 2013. Soil heavy metal contamination in an industrial area: analysis of the data collected during a decade. Environmental Monitoring and Assessment. 185: 5951-5964
- Decreto-Lei n.º 30/2022 de 11 de abril de 2022. Diário da República, 1ª série N.º 71
- Decreto-Lei n.º 103/2015 de 15 de junho de 2015. Diário da República, 1ª série N.º 114
- Despacho nº 1230/2018 de 5 de fevereiro de 2018. Diário da República, 2ª série N.º 25
- Despacho n.º 3991/2017 de 10 de maio de 2017. Diário da República, 2ª série N.º 90
- Despacho n.º 5043/2014 de 9 de abril de 2014. Diário da República, 2ª série N.º 70

- Doody, D. G., Withers, P. J. A., Dils, R. M., McDowell, R. W., Smith, V., McElarney, Y. R., Dunbar, M., Daly, D., 2016. Optimizing land use for the delivery of catchment ecosystem services. Frontiers in Ecology and the Environment, 14:325–332.
- Drever, J.I., 1997. The geochemistry of natural waters (3rd ed.). Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall
- Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Diretiva do quadro da água de 23 de outubro de 2000. Jornal Oficial das comunidades Europeias L327, 22 de dezembro de 2000
- Directiva 91/676/EEC do Parlamento Europeu e do Conselho. Proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. Jornal oficial das comunidades Europeias L375, 31 de dezembro de 1991
- Eichler-Löbermann, B., Köhne, S., Köppen, D., 2007. Effect of organic, inorganic and combined organic and inorganic P fertilization on plant P uptake and soil P pools. Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 170: 623-628
- Ellis, E.C., Ramankutty, N., 2008. Putting people in the map: anthropogenic biomes of the world. Frontiers in Ecology and the Environment. 6: 439-447
- Elser, J.J., 2012. Phosphorus: a limiting nutrient for humanity? Current Opinion in Biotechnology. 23: 833-838
- Emmerson, M., Morales, M.B., Oñate, J.J., Batáry, P., Berendse, F., Liira, J., Aavik, T., Guerrero, I., Bommarco, R., Eggers, S., Pärt, T., Tscharntke, T., Weisser, W., Clement, L., Bengtsson, J., 2016. How agricultural intensification affects biodiversity and ecosystem services. Advances in Ecological Research. 55: 43-97
- Epstein, L., Bassein, S., 2001. Pesticide applications of copper on perineal crops in California, 1993 to 1998. Journal of Environmental Quality. 30: 1844-1847
- Expresso de Fafe. 15 de fevereiro de 2017a. Partidos saudaram no parlamento a petição que pede a despoluição do rio Vizela. Consultado em setembro de 2019, em: htPT://www.expressodefafe.pt/partidos-saudaram-no-parlamento-a-peticao-que-pede-adespoluicao-do-rio-vizela/
- Expresso de Fafe. 18 de fevereiro de 2017b. Parlamento aprova recomendações ao Governo para a despoluição do rio Vizela. Consultado em setembro de 2019, em: htPT://www.expressodefafe.pt/parlamento-aprova-recomendacoes-ao-governo-para-adespoluicao-do-rio-vizela/

- Faridullah, F., Umar, M., Alam, A., Sabir, M.A., Khan, D., 2017. Assessment of heavy metals concentration in phosphate rock deposits, Hazara basin, Lesser Himalaya Pakistan. Geosciences Journal. 21(5): 743-752
- Fernandes, M.L., Calouro, F., Indiati, R., Barros, A.M., 2000. Evaluation of soil test methods for estimating of available phosphorus in some Portuguese soils: a greenhouse study. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 31(15&16): 2535-2546
- Fernandes, M.L., Coutinho, J., 1997. Anion and cation exchange resin membranes to assess the phosphorus status of some Portuguese soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 28: 483-495
- Ferreira, A.M.P.J., 2000. Dados geoquímicos de base sedimentares fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de fatores de variação Regional. Aveiro: Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências. Tese de Doutoramento
- Filippelli, G.M., 2008. The global phosphorus cycle: past, present, and future. Elements. 4(2): 89-95
- Firbank, L.G., Petit, S., Smart, S., Blain, A., Fuller, R.J., 2008. Assessing the impacts of agricultural intensification on biodiversity: a British perspective. Philosophical Transactions of The Royal Society B. 363: 777-187
- Fishel, F.M., 2014. Pesticide toxicity profile: cooper-based pesticides. University of Florida
- Fixen, P.E., and J.H. Grove. 1990. Testing soils for phosphorus. p. 141-180. Em: Westerman R.L. (ed.) Soil testing and plant analysis. 3rd ed. SSSA Book Ser. 3. SSSA, Madison, WI
- Foley, J.A., DeFries, R., Asner, G., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S.R., Chapin, F.S., Coe, M.T., Daily, G.C., Helkowski, J.H., Holloway, T., Howard, E.A., Kucharik, C.J., Monfreada, C., Patz, J.A., Prentice, I.C., Ramankutty, N., Snyder, P.K., 2005. Global consequences of land use. Science. 309: 570-574
- Foley, J.A., Ramankutty, N., Brauman, K.A., Cassidy, E.S., Gerber, J.S., Johnston, M., Müeller, N.D., O'Connell, C., Ray, D.K., West, P.C:, Balzer, C., Bennett, E.M., Carpenter, S.R., Hill, J., Monfreda, C., Polasku, S., Rockström, J., Sheehan, J., Siebert, S., Tilman, D., Zaks, D:P.M., 2011. Solutions for a cultivated planet. Nature. 478: 337-342
- Fonseca, R., 2010. Procedimento técnico de ensaio: Extração sequencial de metais (Método da Universidade de Aveiro). Laboratório AmbiTerra. Universidade de Évora
- Förstner, U., 2004. Traceability of sediment analysis. Trends in Analytical Chemistry, 23(3): 217-235
- Forstner, U., & Wittmann, G. T. W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Springer

- Fox, G.A., Purvis, R.A., Penn, C.J., 2016. Streambanks: A net source of sediment and phosphorus to streams and rivers. Journal of Environmental Management. 181: 602-614
- Fox, R.L., Kamprath, E.J., 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. Soil Science Society of America Journal. 34: 902-90
- Garbarino, J.R., Hayes, H.C., Roth, D.A., Antweiler, R.C., Brinton, T.I., Taylor, H.E., 1995. Heavy metals in the Mississipi river. Mead, R.H. (Eds). Em: Contaminants in the Mississipi River. Reston, VA: U.S. Geological Survey Circular 1133
- Gomes, M.A., Silva, A.A., 1962. Um novo diagrama triangular para a classificação básica da textura do solo. Est. Agrom. 3: 1-9
- Gonnelli, C., Renella, G., 2013. Chromium and nickel. Em: Alloway, B.J., (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Graetz, D.A., Nair, V.D., 2009. Phosphorus sorption isotherm determination. *Em* Kovar, J.L., Pierzynski, G.M. (eds) Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. Second edition. Southern Cooperative Series, Bulletin No. pp:33-37
- Greenberg A.E.; Clesceri L.S.; Eaton, A.D.; Franson M.H., Eds., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: 18th edition; Part 4000 Inorganic nonmetallic constituents: 4500-SO₄²⁻ E.; American Public Health Association: Washington, DC, Water Environment Federation: Alexandria, VA, and American Water Works Association: Denver, CO, 1992
- Greenberg A.E.; Clesceri L.S.; Eaton, A.D.; Franson M.H., Eds., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: 18th edition; Part 2000 – Physical and aggregate properties: 2320 Alkalinity; American Public Health Association: Washington, DC, Water Environment Federation: Alexandria, VA, and American Water Works Association: Denver, CO, 1992
- Greenberg A.E.; Clesceri L.S.; Eaton, A.D.; Franson M.H., Eds., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: 20th edition; Part 2000 – Physical and aggregate properties: 2540 B.; American Public Health Association: Washington, DC, Water Environment Federation: Alexandria, VA, and American Water Works Association: Denver, CO, 1997
- Green, R.E., Cornell, S.J., Scharlemann, J.P.W., Balmford, A., 2005. Farming and the fate of wild nature. Science. 307: 550-555
- Gross, M., 2017. Where is all the phosphorus? Current Biology. 27(21): R1141-R1144

- Grygar, T.M., Popelka, J., 2016. Revisiting geochemical methods of distinguishing natural concentrations and pollution by risk elements in fluvial sediments. Journal of Geochemical Exploration. 170: 39-57
- Gumaelius, L., Lahner, B., Salt, D.E., Banks, J.A., 2004. Arsenic hyper accumulation in gametophytes of *Pteris vittata*. A new model system or analysis of arsenic hyper accumulation. Plant Physiology. 136: 3198-3208
- Guo, B., Hong, C., Tong, W., Xu, M., Huang, V., Yin, H., Lin, Y., Fu, Q., 2020. Health risk assessment of heavy metal pollution in a soil-rice system: a case study in the Jin-Qu basin of China. Scientific Reports. 10: 11490
- Guo, F., Yost, R.S., 1999. Quantifying the available soil phosphorus pool eith the acid ammonium oxalate method. Soil Science Society of America Journal. 63: 651-656
- Gupta, D.K., Chatterjee, S., Datta, S., Veer, V., Walther, C., 2014. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. Chemosphere. 108: 134-144
- Harrel, D.L., Wang, J.J., 2006. Fractionation and sorption of inorganic phosphorus in Louisiana calcareous soils. Soil Science. 171(1): 39-51
- Hartikainen, H., 1979. Phosphorus and its reactions in terrestrial soilsand lake sediments. Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland. 51: 537–624
- Hartikainen, H., Rasa, K., Witheres, P.J.A., 2010. Phosphorus exchange properties of European soils and sediments derived from them. European Journal of Soil Science. 61: 1033-1042
- Hodges, S.C., Zelazny, L.W., 1980. Determination of noncrystaline soil components by weight difference after selective dissolution. Clays and Clay Minerals. 28(1): 35-42
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., Stuanes, A.O., 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. Hydrobiology. 170: 19-34
- Hongthanat, N., Kovar, J.L. Thompson, M.L., 2011. Sorption indices to estimate risk of soil phosphorus loss in the Rathbun Lake Watershed, Iowa. Soil Science. 176(5): 237-244
- Hongthanat, N., Kovar, J.L., Thompson, M.L., Russel, J.R., Isenhart, T.M., 2016. Phosphorus source sink relationships of stream sediments in the Rathbun Lake watershed in southern Iowa, USA. Environmental Monitoring and Assessmentt. 188: 453
- Horowitz, A.J., 1985. A Primer on trace metal sediment chemistry. Geological Survey (U.S.)
- Horta, M.C., Torrent, J., 2010. Dinâmica do fósforo no solo, perspetiva agronómica e ambiental. Edições IPCB
- Hou, D., O'connor, D., Igalavithana, A.D., Alessi, D.S., Luo, J., Tsang, D.C.W., Sparks, D.L., Yamauchi, Y., Rinklebe, J., Ok, Y.S., 2020. Metal contamination and bioremediation of

agricultural soils for food safety and sustainability. Nature Reviews Earth & Environment. 1: 366-381

- Houba, V.J., Van der Lee, J.J., Novaozamsky, I., 1995. Soil and plant analysis, part 5b. *Em* Soil analysis procedures. Other Procedures. Department of Soil Science and Plant Nutrition.
 Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands
- Hseu, Z., Chen, Z., Tsai, C., Tsui, C., Cheng, S., Liu, C., Lin, H., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. Water, Air, and Soil Pollution. 141: 189-205
- Huang, C., Qu, S., Gao, B., Huang, Y., Fang, H., Yan, X., Cui, S., Xu, M., 2019. Effects of urbanization on phosphorus metabolism in typical agricultural area. Journal of Cleaner Production. 214: 803-815
- Huang, Z., Liu, C., Dong, J., Zheng, B., 2020. Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China. Environmental Sciences Europe. 32:33
- Hudson-Edwards, K.. Macklin. M.G.. Curtis: C.D. and Vaughan, D. 1996. Mineralogical forms, processes of formation and distribution of Pb, Zn, Cd and Cu in the Tyne catchment basin, Northern Pennines, North East England. Environmental Science & Technology, 72-80
- Hughes, S., Reynolds, B., Bell, S.A., Gardner, C., 2000. Simple phosphorus saturation index to estimate risk of dissolved P in runoff from arable soils. Soil Use and Management. 16: 206-210
- Hurley, R.R., Rothwell, J.J., Woodward, J.C., 2017. Metal contamination of bed sediments in the Irwell and Upper Mersey catchments, northwest England: exploring the legacy of industry and urban growth. Journal of Soils and Sediments. 17: 2648-2665
- Hutchinson, T.C., Whitby, L.M., 1974. Heavy-metal pollution in the sudbury mining and smelting region of Canada, I. Soil and vegetation contamination by nickel, copper, and other metals. Environmental Conservation. 1(2): 123-132
- INAG, I.P., 2009. Critérios para a Classificação do Estado das Massas de Água Superficiais, Rios e Albufeiras. Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa
- INIAV Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva. 2006. Manual de fertilização das culturas. Editorial do Ministério da Educação. Lisboa, Portugal
- Instituto Nacional de Estatística (INE), 2009. Indicadores Agro-Ambientais 1989-2007. Lisboa, Portugal. pp. 19-23

- Instituto Nacional de Estatística (INE), 2011. Recenseamento agrícola 2009: Análise dos principais resultados. Lisboa, Portugal
- Instituo Nacional de Estatística (INE), 2013. Anuário Estatístico da Região Norte 2012. Lisboa, Portugal
- Instituto Nacional de Estatística (INE), 2019. Estatísticas Agrícolas 2018. Lisboa, Portugal
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera, I.P. (IPMA, I.P.). 2011. Serviços de Clima Atlas Climático Ibérico. Consultado em agosto de 2019, em: htPTs://www.ipma.pt//pt/oclima/servicos.clima/index.jsp?page=atlas.clima.xml
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera, I.P. (IPMA, I.P.). O clima: acompanhamento do clima – Mapas e gráficos. Consultado em outubro de 2018, em: htPT://www.ipma.pt/pt/oclima/monitorizacao/
- Jarvie, H.P., Withers, P-J.A., Neal, C., 2002. Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity. Hydrology and Earth System Sciences, 6(1): 113-132
- Jarvie, H.P., Jürgens, M.D., Williams, R.J., Neal, C., Davies, J.J.L., Barrett, C., White, J., 2005. Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: the Hampshire Avon and Herefordshire Wye. Jornal of Hydrology. 304: 51-74
- Javed, M.B., Kachanoski, G., Siddique, T., 2013. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. Analytica Chimica Acta. 787: 102-110
- Jenne, E.A. 1968 Controls on Mn, Fe, Co, Ni; Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Baker. R.A. (ed.), Trace inorganics in water, Advances in Chemistry Series vol. 73, pp. 337-389. American Chemical Society, Washington D.C.
- Julivert, M., Fontbote, J., Ribeiro, A., Conde, L., 1974. Memória explicativa del Mapa Tectonico de la Peninsula Iberica y Baleares, Escala: 1.000.000. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Junior, L.C.C., Machado, E.C., Brandini, N., Zem, R.C., Knoppers, B.A., 2013. Distributions of total, inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub-tropical and semi-pristine Guaratuba Bay estuary, SE Brazil. Environmental Earth Sciences

- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soil and plants. CRCPress, Boca Raton, USA. 3ªed.
- Kang, J., Hesterberg, D., Osmond, D.L., 2009. Soil organic matter effects on phosphorus sorption: a path analysis. Soil Science Society of America. 73: 360-366
- Ke, X., Gui, S., Huang, H., Zhang, H., Wang, C., Guo, W., 2017. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. Chemosphere. 175: 473-481
- Kelepertzis, E., Botsou, F., Patinha, C., Argyraki, A., Massas, I., 2018. Agricultural geochemistry in viticulture: An example of Cu accumulation and geochemical fraction in Mediterranean calcareous soils (Nemea region, Greece). Applied Geochemistry. 88: 23-39
- Khan, M.N., Mobin, M., Abbas, Z.K., Alamri, S.A., 2018. Fertilizers ant their contaminants in soils, surface and groundwater. Em: DellaSala, D., Goldstein, M., (Eds). Encyclopedia of the Anthropocene (pp: 225-240). Elsevier
- Kirsten W.J. and Lindholm-Franzén I., 1980. Spectrophotometric determination of chloride, bromide, and iodide with an improved mercury-iron-thiocyanate method. Microchemical Journal, 25: 240-245
- Komárek, M., Cadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. Environment International. 36: 138-151
- Kumar, K.R., Anbazhagan, V., 2018. Analysis and assessment of heavy metals in soils around the industrial areas in Mettur, Tamilnadu, India. Environmental Monitoring and Assessment. 190: 519
- Kumar, S.B., Padhi, R.K., Mohanty, A.K., Stpathy, K.K., 2016. Elemental distribution and trace metal contamination in the surface of south east coast of India. Marine Pollution Bulletin. 114(2): 1164-1170
- Kuo, S., 1996. Phosphorus. *Em* Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H. (eds).
 Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods, SSSA Book Ser. 5.3. SSSA, ASA, Madison, WI. pp: 869-919
- Laakso, J., Uusitalo, R., Yli-Halla, M., 2016. Phosphorus speciation in agricultural catchment soils in fresh and dried sediments of five constructed wetlands. Geoderma. 271: 18-26
- Lado, L.R., Hengl, T., Reuter, H.I., 2008. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. Georderma. 148: 189-199

- Larios, R., Fernándes-Martínez, R., Rucandio, I., 2012. Comparison of three sequential procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 402: 2909-2921
- Leikam, D.E., Achorn, F.P., 2005. Phosphate fertilizers: Production, characteristics, and technologies. Em: Sims, J.T., Sharpley, A.N., (Eds). Phosphorus: Agriculture and the Environment. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA
- Leonardo, R.E.L., 2013. O baixo Vale da Vilariça entre o antigo regime e o liberalismo Território, propriedade e culturas. Tese de Mestrado em Estudos em Arqueologia. Faculdade de Letras – Universidade do Porto
- Li, B., Bicknell, K.B., Renwick, A., 2019. Peak phosphorus, demand trends and implications for the sustainable management of phosphorus in China. Resources, Conservation & Recycling. 146: 316-328
- Li, X., Wang, B., Yang, T., Zhu, D., Nie, D., Xu, J., 2017. Identification of soil P fractions that are associated with P loss from surface runoff under various cropping systems and fertilizer rates on sloped farmland. PLoS ONE. 12(6): e0179275
- Li, Z., Yue, Q., Gao, B., Wang, Y., Liu, Q., 2012. Phosphorus release potential and pollution characteristics of sediment in downstream Nansi Lake, China. Frontiers of Environmental Science & Engineering. 6(2): 162-170
- Lima, E.S.A., Sobrinho, N.M.B.A., Pérez, D.V., Coutinho, I.B., 2016. Comparing methods for extraction heavy metals from histosols for establishing quality reference values. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 40: e0150097
- Lookman, R., Vandeweert, N., Merckx, R., Vlassak, K., 1995. Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphate sorption capacity parameters (Fe_{ox} and Al_{ox}) in northern Belgium. Geoderma. 66: 285-296
- Lucci, G.M., McDowell, R.W., Condron, L.M., 2010. Evaluation of base solutions to determine equilibrium phosphorus concentrations (EPC0) in stream sediments. International Agrophysics. 24: 157-163
- Lundy, L., Alves, Luciana, Revitt, M., Wildeboer, D., 2017. Metal water-sediment interaction and impacts on an urban ecosystem. International Journal of Environmental Research and Public Health. 14, 722

- MacDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Lon, E.R., Ingersoll, C.G., 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. Ecotoxicology. 5: 253-278
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensusbased sediment quality for freshwaters ecosystems. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 39: 20-31
- Macklin. M.G. and Doarsett. R.B. 1989. The chemical speciation of trace metals in fine grained overbank flood sediments in the Tyne basin, North East England. Catena, 16, 135-151
- Maguire, R.O., Sims, J.T., Coale, F.J., 2000. Phosphorus fractionation in biosolids-amended soils: relationship to soluble and desorbable phosphorus. Soil Science Society of America Journal. 64: 2018-2024
- Maguire, R.O., Edwards, A.C., Sims, J.T., Kleinman, P.J.A., Sharphey, A.N., 2002. Effect of mixing soil aggregates on the phosphorus concentration in surface waters. Journal of Environmental Quality. 31: 1294-1299
- Maguire, R.O., Sims, J.T., 2002. Soil testing to predict phosphorus leaching. Journal of Environmental Quality. 31: 1601-1609
- Maguire, R.O., Chardon, W.J., Simard, R.R., 2005. Assessing Potential Environmental Impacts of Soil Phosphorus by Soil Testing. Sims, J.T., Sharpley, A.N., Westermann, D.T. (Eds). Em: Phosphorus: Agriculture and the Environment. pp 145-180
- Mahendranathan, C., Thaya, R.T., 2018. Evidences of heavy metals contamination & their consequences in Siri Lanka with special reference to agricultural: A review. International Journal of Research in Agricultural and Forestry. 5(8): 14-20
- Mainstone, C.P., Parr, W., 2002. Phosphurus in rivers ecology and management. The Science of the Total Environment. 282-283: 25-47
- Maranguit, D., Guillaume, T., Kuzyakov, Y., 2017. Land-use change affects phosphorus fractions in highly weathered tropical soils. Catena. 149: 385-393
- Martins, L., Dias, N., Pinho, C., Fonseca, R., 2016. Procedimento técnico de ensaio: Digestão parcial (aqua regia) em micro-ondas de rochas, solos e sedimentos. Laboratório AmbiTerra. Universidade de Évora
- McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K., 2000. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. Environmental Science & Policy. 3: 133-144
- McDowell, R.W., Condron, L.M., 2000. Chemical nature and potential mobility of phosphorus in fertilized grassland soils. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 57: 225-233

- McDowell, R.W., Sharpley, A.N., 2001. A comparison of fluvial sediment phosphorus (P) chemistry in relation to location and potential to influence stream P concentrations. Aquatic Geochemistry. 7: 255-265
- McDowell, R.W., Sharpley, A.N., Folmar, G., 2003. Modification of phosphorus export from an eastern USA catchment by fluvial sediment and phosphorus inputs. Agriculture Ecosystems & Environment. 99: 187-199
- McKeague, A., 1967. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. Canadian Journal of Soil Science. 47: 95-99
- McLaren, Z.L.R.G., Metherell, A.K., 2004. The availability of native and applied soil cobalt to ryegrass in relation to soil cobalt and manganese status and other soil properties. New Zeeland Journal of Agricultural Research. 47(1): 33-43
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Ground water issue: behavior of metals in soils. Superfound Technology Support Center for Ground Water (US EPA/540/S-92/018). Washington, DC
- Meneses, B.M., Vale, M.J., Reis, R., 2014. O uso e ocupação do solo. Direção-Geral do Território (Eds.). Em: Uso e ocupação do solo em Portugal continental: Avaliação e cenários futuros projeto LANDYN. Lisboa, Portugal. pp. 27-63
- Mertens, J., Smolders, E., 2013. Zinc. Em: Alloway, B.J. (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Mil-Homens, M., Costa, A.M., Fonseca, S., Trancoso, M.A., Lopes, C., Serrano, R., Sousa, R., 2013. Characterization of heavy-metal contamination in surface sediments of the Minho River Estuary by the factor analysis. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 64: 617-631
- Minkina, T.M., Motuzova, G.V., Nazarenko, O.G., Kryschenko, V.S., Mandzhieva, S.S., 2008. Combined approach for fractionating metal compounds in soils. Euroasian Soil Science. 41(11): 1171-1179
- Moal, M.L., Gascuel-Odoux, C., Mésesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moartar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A., Pinay, G., 2019. Eutrophication: A new wine in an old bottle? Science of the Total Environment. 651: 1-11
- Monteiro, R.A.B., 2015. Gestão integrada dos recursos hídricos da região de Fafe: caracterização da qualidade das águas superficiais; potencial hidrogeológico das rochas fraturadas. Tese de Mestrado em Geociências. Escola de Ciências Universidade do Minho

- Morand, S., Lajaunie, C., 2018. Anthropogenic Stress. Morand, S., Lajaunie, C., (Eds.). Em: Biodiversity and Health, Elsevier. pp. 63-81
- Mortvedt, J.J., 1996. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. Fertilizer Research. 43: 55-61
- Moss, B., Balls, H., Irvine, K., Stansfield, J., 1986. Restoration of two lowland lakes by isolation from nutrient-rich water sources with and without removal of sediment. Journal of Applied Ecology. 23: 391-414
- Mullen, M.D., 2019. Phosphorus in soils biological interactions. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta. 27: 238-247
- Nair, P.S., Logan, T.J., Sharpley, A.N., Sommers, L.E., Tabatabai, M.A., Yuan, T.L., 1984. Inter laboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. Journal of Environmental Quality. 13: 591-595
- Nair, V.D., Portier, K.M., Graetz, D.A., Walker, M.L., 2004. An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. Journal of Environmental Quality. 33: 107-113
- Négrel, P., Merly, C., Gourcy, L., Cerdan, O., Petelet-Giraund, E., Kralik, M., Klaver, G., van Wirdum, G., Vegter, J., 2014. Soil-sediment-river connections: Catchment processes delivering pressures to river catchments. Em: Brils, J., (Eds). The handbook of environmental chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Nesme, T., Metson, G.S., Bennett, E.M., 2018. Global phosphorus flows through agricultural trade. Global Environment Change. 50: 133-141
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? Science of the Total Environment. 407: 2939-2952
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J., 2003. Na inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. The Science of the Total Environment. 311: 205-219
- Niskavaara, H., Reimann, C., Chekushin, V., Kashulina, G., 1997. Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoil's (0-5 cm) from eight catchments in the European Artic (Finland, Norway and Russia). Environmental Pollution. 96(2): 261-274

- NP 4338-1 (1994). Norma Portuguesa para a qualidade da água: Determinação de nitratos: parte 1: Método espetrofotométrico do 2,6 dimetilfenol. Instituto Português da Qualidade. Lisboa
- NRCS, Soil Survery Handbook, 2005. Part 618 Soil properties and qualities. (430-VI-NSSH). Consultado em outubro de 2019. Disponível em: http://sgirt.webfactional.com/filesearch/content/Water%20Quality%20Division/Programs/ WYPDES/sub/Discharge%20Permitting/Coalbed%20Methane%20Permitting-CBM%20Bibliography/NRCS%20Soil%20Survey%20Handbook.pdf
- Nriagu, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal Posing? Environmental Pollution 50: 139-161
- NR T 90-013 NO₂ (1975). Essais des eaux des nitrites. Ministère de l'Environnement. França
- Nunes, J.R., Ramos-Miras, J., Lopez-Piñeiro, A., Loures, L., Gil, C., Coelho, J., Loures, A., 2014. Concentration of availability heavy metals in Mediterranean agricultural soils and their relation with some soil selected properties: A case study in a typical Mediterranean soils. Sustainability. 6: 9124-9138
- Olila, O.G., Reddy, K.R., 1993. Phosphorus characteristics of sediments in shallow eutrophic lakes of Florida. Archiv für Hydrobiologie. 129(1): 45-65
- Olsen, S.R., Khasawneh, F.E., 1980. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. Em: Khasawneh, F. E., Sample, E.C., Kamprath, E.J., (Eds). The role of phosphorus in agriculture. ASA., CSSA., SSSA, Madison, WI.
- Olsen, S.R., Sommers, L.E., 1982. Phosphorus. P.403-403 *Em* Page et al. (Eds.) Methods of soil analysis. Part 2., 2nd ed. Agronomy Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Olsen, S. R., Watanabe, F. S., 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Science Society of America Proceedings. 21: 144-149
- Oorts, K., 2013. Copper. Pages 367–394. In: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability. Environmental Pollution vol. 22
- Ozanne, P.G., Shaw, T.C., 1967. Phosphate sorption by soils as a messure of the phosphate requirement for pasture growth. Australian Journal of Agricultural Research. 18: 601-612
- Palleiro, L., Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2016. Metal fractionation in topsoil's and bed sediments in the Mero River, rural basin: bioavailability and relationship with soil and sediments properties. Catena.144; 34-44

- Palma, P., Ledo, L., Alvarenga, P., 2015. Assessment of trace element pollution and its environmental risk to freshwater sediments influenced by anthropogenic contributions: The case study of Alqueva reservoir (Guadiana Basin). Catena. 128: 174-184
- Patinha, C., Durães, N., Dias, A.C., Pato, P., Fonseca, R., Janeiro, A., Barriga, F., Reis, A.P., Duarte., A., Silva, E.F., Sousa, A.J., Cachada, A., 2018. Long-term application of the organic and inorganic pesticides in vineyards: Environmental Record of past use. Applied Geochemistry. 88: 226-238
- Pautler, M.C., Sims, J.T., 2000. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus and phosphorus saturation in Delaware soils. Soil Science Society of America Journal. 64: 765-773
- Peltovuori, T., Uusitalo, R., Kauppila, T., 2002. Phosphorus reserves and apparent phosphorus saturation in four weakly developed cultivated pedons. Geoderma. 110: 35-47
- Penn, C.J., Mullins, G.L., Zelazny, L.W., Sharpley, A.N., 2006. Estimating dissolved reactive phosphorus concentrations in runoff from three physiographic regions of Virginia. Soil Science Society of America Journal. 70: 1967-1974
- Pereira, E. (Coord.), 1989. Carta Geológica de Portugal, Folha 1, escala 1:200.000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Pereira, E. (Coord.), 1992. Notícia Explicativa da Folha 1 da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:200.000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 83 p.
- Pereira, A.J.S.C., Pinto, P.G.N., Neves, L.J.P.F., Costa, M.R.M., 2010. Avaliação dos níveis de radioatividade natural em águas subterrâneas da região da horta da Vilariça, (Norte de Portugal). VIII Congresso Nacional de Geologia. Revista eletrónica de Ciências da Terra. 14(5): 1-4
- Pereira, D.I., Azevêdo, T.M., 1995. Evolução Quaternária do Graben da Vilariça (Trás-os-Montes, NE Portugal). Caderno Lab. Xeolóxico de Laxe, Vol. 20, pp. 123-137.
- Pereira, E. (Coordenador Geral) et al., 2000. Carta Geológica de Portugal, Escala 1:200000 (Folha 2). Instituto Geológico e Mineiro.
- Petersen, G.W., Corey, R.B., 1966. A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphorus. Soil Science Society of America, Proceedings. 30: 563-565
- Pickering, W. F., 1986. Metal ion speciation -- soils and sediments (a review). Ore Geology Reviews. 1(1): 83-146.
- Pierzynski, G.M., McDowell, R.W., Sims, J.T., 2005. Chemistry, cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. Em: Sims, J.T., Sharpley, A.N., (Eds). Phosphorus:

Agriculture and the Environment. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA

- Pinto, F.E.S.R.O., 2012. A rede de monitorização da qualidade da água da ARH Norte, I.P.: análise espácio-temporal dos dados obtidos em algumas sub-bacias. Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Faculdade de Ciências – Universidade do Porto
- Pires, M.A.R., Vintém, C.M.S., 1987. Relatório de Execução do Plano de Sondagens nº 146 Horta da Vilariça. Relatório Inédito do Serviço de Fomento Mineiro, Lisboa, 66p.
- Pizzeghello, D., Berti, A., Nardi, S., Morari, F., 2016. Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution in three soils after long-term mineral and manure application. Agriculture, Ecosystems and Environment. 233: 214-223
- Pote, D.H., Daniel, T.C., Sharpley, A.N., Moore, P.A., Edwards, D.R., Nichols, D.J., 1996.
 Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. Soil Sci. Soc. Am. J. 60: 855-859
- Pote, D.H., Daniel, T.C., Nichols, D.J., Sharpley, A.N., Moore, P.A., Miller, D.M., Edwards, D.R., 1999. Relationship between phosphorus levels in three ultisols and phosphorus concentrations in runoff. Journal of Environmental Quality. 28: 170-175
- Pöthig, R., Behrendt, H., Opitz, D., Furrer, G., 2010. A universal method to assess the potential of phosphorus loss from soil to aquatic ecosystems. Environmental Science and Pollution Research. 17: 497-504
- Pratt, C., Parsons, S.A., Soares, A., Martin, B.D., 2012. Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. Current Opinion in Biotechnology. 23:890-896
- Qian, P., Schoenau, J.J., 2002. Practical applications of ion Exchange resins in agricultural and environmental soil research. Canadian Journal of Soil Science. 82: 9-21
- Quevauviller, P., Imbert, J., Ollé, M., 1993. Evaluation of the use of microwave oven systems for the digestion of environmental samples. Mikrochimica Acta. 112: 147-154
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta. 46(3): 449-455.
- Rauret, G., Lópes-Sánches, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2000.Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the

determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. Journal of Environmental Monitoring. 2: 228-233

- Raven, K.P., Loepert, R.H., 1997. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. Journal of Environmental Quality. 26: 551-557
- Regan, J.T., Rodgers, M., Headly, M., Kirwan, L., Fenton, O., 2010. Determining phosphorus and sediment release rates from five Irish tillage soils. J. Environ. Qual. 39: 185-192
- Reijnders, L., 2014. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. Resources, Conservation and Recycling. 93:32-49
- Reis, A. R., 2010. Occurrence and mobilization of non-organic micro-pollutants in mountainous riverine systems. PhD thesis. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal
- Renneson, M., Barbieux, S., Colinet, G., 2016. Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in southern Belgium. A review. Biotechnology, Agronomy and Society and Environment. 20(S1): 257-272
- Resolução da Assembleia da República n.º 63/2017 de 11 de abril. Diário da República, 1.ª série N.º 72
- Resolução do Concelho de Ministros n.º 30/2013 de 9 de maio de 2013. Diário da República, 1ª série N.º 89
- Resolução do Concelho de Ministros n.º 32/95 de 4 de abril de 1995. Diário da República, I série-B – N.º 83
- Rieuwerts, J.S., Thorton, I., Farago, M.E., Ashmore, M.R., 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation & Bioavailability. 10(2): 61-75
- Roboredo, M., 2007. A aplicação direta de rochas fosfatadas ao solo: comportamento químico e efeito agronómico. Tese de Doutoramento em Ciências Edafo-Ambientais. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Roboredo, M., Coutinho, J., 2006. Chemical characterization of inorganic phosphorus desorbed by ion exchange membranes in short- and long-term extraction periods. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 31: 1611-1626
- Rouiller, J., Guillet, B., Bruckert, S., 1980. Cation acides échangeables et acidités de surface. Approche analytique incidences pedogenétiques. Science du Sol. 7 : 161-175

- Roy, E.D., 2017. Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. Ecological Engineering. 98: 213-227
- Rubaek, G.H., Sibbesen, E., 1993. Resin extraction of labile, soil organic phosphorus. Journal of Soil Science. 44: 467-478
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In Treatise on Geochemistry, 3, Editor(s): Heinrich D. Holland, Karl K. Turekian. Vol.3, pp 1-64)
- Sager, M., 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. Soil Biology & Biochemistry. 39: 1383-1390
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanches, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.m., 1999. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainly in the BCR three-stage sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta. 382(3): 317-327
- Sakson, G., Brzezinska, A., Zawilski, M., 2018. Emission of heavy metals from an urban catchment into receiving water and possibility of its limitation on the example of Lodz city. Environmental Monitoring and Assessment. 190:281
- Salminen, R., 2005. Geochemical atlas of Europe Part 1: Background information, methodology and maps. Geological Survey of Finland
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. Metals in hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Sanches Fernandes, L.F., Fernandes, A.C.P., Ferreira, A.R.L., Cortes, R.M.V., Pacheco, F.A.L., 2018. A Partial least squares – Path modeling analysis for the understanding of biodiversity loss in rural and urban watersheds in Portugal. Science of the Total Environment. 626: 1069-1085
- Santoro, A., Held, A., Linsinger, T.P.J., Perez, A., Ricci, M., 2017. Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: The case study of certified reference material. Trends in Analytical Chemistry. 89: 34-40
- Santos, J.Q., 1965. Aspetos da correção da acidez do solo. Anais do Instituto Superior de Agronomia. 27: 11-67
- Santos, J.Q., 1996. Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e corretivos. Coleção Euro-Agro. Publicações Europa América. 2ª edição, 442 pp.
- Santos, M., Fragoso, M., Santos, J.A., 2017. Regionalization and susceptibility assessment to daily precipitation extremes in mainland Portugal. Applied Geography. 86: 128-138

- Sarkar, S.K., Favas, P.J.C., Rakshit, D., Satpathy, K.K., 2014. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in soils and sediments. Soriano, M.C.H. (Eds). Em: Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. pp. 723-757
- Saunders, W.M.H., Williams, E.G., 1955. Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. Journal of Soil Science. 6(2): 254-267
- Saunders, W.M.H., 1965. Phosphate retention by New Zealand soils ant its relationship to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. New Zealand Journal of Agriculture Research. 8(1): 30-57
- Schmitt, D., Pagliari, P.H., Nascimento, C.A.C., 2017. Chemical distribution of phosphorus in soils used during the development of sorption isotherms. Soil Science Society of America. 81: 84-93
- Schoenau, J.J., Huang, W.Z., 1991. Anion-exchange membrane, water, and bicarbonate extractions as soil tests for phosphorus. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 22(5-6): 465-492
- Schofield, R., K., Taylor, A.W., 1955. The measurement of soil pH. Soil Science Society of America Proceedings. 19: 164-167
- Schoumans, O.F., 2009. Determination of the degree of phosphorus saturation in noncalcareous soils. Em: Methods for phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters; Ed. J.L. Kovar e G.M. Pierzynski, Southern Cooperative Series Bulletin, Second Edition, pp 29-31
- Schouman, O.F., Groenendijk, P., 2000. Modeling Soil Phosphorus Levels and Phosphorus
 Leachingfrom Agricultural Land in the Netherlands. Journal of Environmental Quality.
 29: 111-116
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraction mit ammoniumoxalat-Lösung. Z. Pflanzernähr. Bodenk. 105: 194-202
- Self-Davis, M.L., Moore, P.A., Joern, B.C., 2009. Water- or diluted salt-extraction phosphorus in soil. *Em* Kovar, J.L., Pierzynski, G.M. (eds) Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. Second edition. Southern Cooperative Series, Bulletin No. pp:22-24
- Sharpley, A.N., 1995. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. Journal of Environmental Quality. 24: 920-926
- Sharpley, A.N., Kleinman, P., McDowell, R., 2001. Innovative management of agricultural phosphorus to protect soil and water resources. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 32(7&8): 1071-1100

- Sharpley, A.N., 2009. Bioavailable phosphorus in soil. *Em* Kovar, J.L., Pierzynski, G.M. (eds) Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. Second edition. Southern Cooperative Series, Bulletin No. pp: 38-43
- Sharpley, A.N., Bergström, L., Aronsson, H., Bechmann, M., Bolster, C.H., Börling, K., Djodjic, F., Jarvie, H.P., Schoumans, O.F., Stamm, C., Tonderski, K.S., Ulén, B., Uusitalo, R., Withers, P.J.A., 2015. Future agriculture with minimized phosphorus losses to waters: Research needs and directions. AMBIO. 44(2): S163-S179
- Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., Bai, Z., Chen, X., Zhang, W., Zhang, F., 2011. Phosphorus Dynamics: from soil to plant. Plant Physiology. 156(3): 997-1005
- Shigaki, F., Sharpley, A., Prochnow, L.P., 2007. Rainfall intensity and phosphorus source effects on phosphorus transport in surface runoff from soil trays. Science of the Total Environment. 373: 334-343
- Sibbesen, E., 1978. An Investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction. Plant and Soil. 50: 305-321
- Silva, A.F., Rebelo, J.A., Ribeiro, M.L., 1989. Notícia explicativa da Folha 11-C (Torre de Moncorvo). Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Sims, J.T., Simard, R.R., Joern, B.C., 1998. Phosphorus loss in agricultural drainage: Historical perspective and current research. Journal of Environmental Quality. 27: 277-293
- Sims, J.T., Maguires, R.O., Leytem, A.B., Gartley, K.L., Paulter, M.C., 2002. Evaluation pf Mehlich 3 as na agri-environmental soil phosphorus test for the Mid-Atlantic United States of America. Soil Science Society of America Journal. 66: 2016-2032
- Sims, J.T., Vadas, P.A., 2005. Phosphorus in soils: Overview. Hillel, D. (Eds). Em: Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier, 202-210
- Sims, J.T. 2009. Soil test phosphorus: principles and overview. *Em* Kovar, J.L., Pierzynski, G.M. (eds) Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. Second edition. Southern Cooperative Series, Bulletin No. pp:9-13
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G. (1998). Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. Water Air Soil Pollut. 102, 313–328
- Smith, F.E., Arsenault, E.A., 1996. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. Talanta. 43: 1207-1268
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwaters ecosystems. Journal of Great Lakes Research. 22(3): 624-638

- Smolders, E., Mertens, J., 2013. Cadmium. Em: Alloway, B.J. (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Sojka, M., Jaskula, J., Siepak, M., 2019. Heavy Metals in Bottom Sediments of Reservoirs in the Lowland Area of Western Poland: Concentrations, Distribution, Sources and Ecological Risk. Water. 11(1): 56
- Soliman, N.F., Younis, A.M., Elkady, E.M., 2019. An insight into fraction, toxicity, mobility and source apportionment of metals in sediments from El Temsah lake, Suez. Chemosphere. 22: 165-174
- Song, Y., Wilson, M. J., Moon, H. S., Bacon, J. R., & Bain, D. C. (1999). Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. Applied Geochemistry, 14(5), 621-633
- Sorn-Srivichai, P., Syers, J.K., Tillman, R.W., Cornforth, I.S., 1988. An evaluation of water extraction as a soil-testing procedure for phosphorus I. Glasshouse assessment of plantavailable phosphorus. Fertilizer Research. 15: 211-223
- Steinnes, E., 2013. Lead. Em: Alloway, B.J. (Eds). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Stewart, W.M., Hammond, L.L., van Kauwenbergh, S.J., 2005. Phosphorus as a natural resource. Em: Sims, J.T., Sharpley, A.N., (Eds). Phosphorus: Agriculture and the Environment. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA
- Stone, M., Droppo, I.G., 1996. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of Southern Ontario, Canada. Environmental Pollution. 93(3): 353-362
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sui, Y., Thompson, M.L., 2000. Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in bio solids-amended mollisol. Soil Science Society of America Journal. 64: 164-169
- Sumner, M.E., 2000. Beneficial use of effluents, wastes, and bio solids. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 31: 11-14
- Takahashi, S., 1996. Influence of soil particle size and griding on Bray-2-extractable phosphorus. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 27: 2829-2835

- Takahashi, S., 2013. Soil phosphorus extracted by three anion exchange membranes compared to water-soluble and trough-extractable phosphorus. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44(22): 3231-3234
- Tang, W., Zhang, H., Zhang, W., Shan, B., Zhu, X., Song, Z., 2015. Dynamics of heavy metals and phosphorus in the pore water of estuarine sediments following agricultural intensification in Chao Lake Valley. Environmental Science and Pollution Research. 22: 7948-7953
- Taylor, M., Kim, N., Smidt, G., Busby, C., McNally, S., Robinson, B., Kratz, S., Schnug, E., 2016.
 Trace element contaminants and radioactivity from phosphate fertilizer. Em Schun, E., De Kok, L.J., (Eds). Phosphorus in agriculture: 100 % zero (pp: 231-266). Springer Science e Business Media Dordrecht
- Teixeira, C., Medeiros, A.C., Macedo, J.R., 1973. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000. Notícia explicativa da folha 5D, Braga (1ª ed.). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 57 p.
- Teixeira, R.J., 2008. Mineralogia, petrologia e geoquímica dos granitos e seus encraves da região de Carrazeda de Ansiães. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
- Terêncio, D., Cortes, R., Pacheco, F., Moura, J., Fernandes, L., 2020. A method for estimating the risk of dam reservoir siltinf in fire-prone watersheds: a study in Douro River, Portugal. Water. 12: 2959
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 51(7): 844-851
- Thomas, G.W., 1982. Echangeable cations. Em: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., (Eds). Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy 9. 2th ed., 159-165. ASA/SSSa, Madison
- Tiarks, A.E., 1982. Phosphorus sorption for evaluating phosphorus requirements of Loblolly Pine (*Pinus Taeda*). Communications in Soil Science and Plant Analysis. 13(8): 619-631
- Tiessen, H., Stewart, J.W.B., Cole, C.V., 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. Soil Science Society of America Journal. 48: 853-858
- Tiessen, H., 2008. Phosphorus in the global environment. Em: White, P.J., Hammond, J.P., (Eds). The ecophysiology of plant-phosphotus interactions (pp: 1-8). Springer Science
- Tilman, D., Cassman, K.G., Matson, P.A., Naylor, R., Polasky, S., 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. Nature. 418: 671- 677
- Torrent, J., Barberis, E., Gil-Sotres, F., 2007. Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. Soil Use and Management. 23(s1): 25-35

- Tóth, G., Hermann, T., Szatmári, G., Pâsztor, L., 2016^a. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. Science of the Total Environment. 565: 1054-1062
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R., Montanarella, L., 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environmental International. 88:299-309
- Trasar-Cepeda, M., Gil-Sotres, F., Guitian-Ojea, F., 1986. Caracterización del fosforo en suelos Gallegos: estudio comparativo de los procedimientos de Chang y Jackson, 1957, y de Hedley et al., 1982. Anales de Edafología y Agrobiología. 45: 37-52
- Ulrich, A.E., 2019. Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: Not so fast? Science of the Total Environment. 650: 541-545
- United Nations, Department of Economy and Social Affairs, Population Division, 2019. World urbanizations prospects: The 2018 revision (ST/EAS/SER.A/420). New York: United Nations
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Gripink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 51(1-4): 135-151
- Uren, N.C., 2013. Cobalt and Manganese. Em: Alloway, B.J., (Eds). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- U.S. EPA. 2007. Method 3051^a (SW-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 1. Washington, DC.
- Uusitalo, R., Tuhkanen, H.R., 2000. Phosphorus saturation of Finnish soils: evaluating an easy oxalate extraction method. Agricultural and Food Science in Finland. 9: 61-70
- Uusitalo, R., Turtola, E., Puusstinen, M., Paasonen-Kivekäs, M., Uusi-Kämppä, J., 2003. Contribution of particulate phosphorus to runoff phosphorus bioavailability. Journal of Environmental Quality. 32: 2007-2016
- Uusitalo, R., Aura, E., 2005. A rainfall simulation study on the relationships between soil test P versus dissolved and potentially bioavailable particulate phosphorus forms in runoff. Agricultural and Food Science. 14: 335-345

- Uygur, V., Durgun, B., Snol, H., 2017. Chemical fractions of phosphorus: the effect of soil orders, soil properties, and land use. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 48(11): 1319-1335
- Vadas, P., Sims, J.T., 2014. Soil Fertility: Phosphorus in soils. Reference Module in Earth Systems and Environment Sciences. Elsvier
- Valle, R. F., Varandas, S. G. P., Sanches Fernandes, L. F. & Pacheco, F. A. L., 2014. Groundwater quality in rural watersheds with environmental land use conflicts. Science of the Total Environment. 493, 812–827
- Van der Zee, S.E.A.T.M., van Riemsdijk, W.H., 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. Journal of Environmental quality. 17: 35-41
- Van Dijk, K., Lesschen, J.P., Oenema, O., 2016. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. Science of the Total Environment. 542:1078-1093
- Van Meter, K., Thompson, S.E., Basu, N.B., 2016. Chapter 11 human impacts on stream hydrology and water quality. Stanley E.H., (Eds), Steam Ecosystems in a Changing Environment. Academic Press, Boston, pp. 441-490
- Vardhan, K.H., Kumar, P.S., Panda, R.C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. Journal pf Molecular Liquids. 290: 111197
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M., 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. Journal of Soil Science and Plant Nutrition. 10(3): 286-292
- Wan, J., Yuan, X., Han, L., Ye, H, Yang, X., 2020. Characteristics and Distribution of Organic Phosphorus Fractions in the Surface Sediments of the Inflow Rivers around Hongze Lake, China. International Journal of Environmental Research and Public Health. 17(2), 648
- Wang, H.D., Harris, W.G., Yuan, T.L., 1991. Noncrystalline phosphates in Florida phosphatic soils. Soil Science Society of America Journal. 55: 665-669
- Wang, J., Zhao, F., Meharg, A.A., Raab, A., Feldmann, J., McGrath, S.P., 2002. Mechanisms of arsenic hyper accumulation in Pteris vittata. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. Plant Physiology. 130: 1552-1561
- Wang, Y.T., Zhang, T.Q., Hu, Q.C., Tan, C.S., O'Halloran, I.P., Drury, C.F., Reid, D.K., Ma, B.L., Ball-Coelho, B., Lauzon, J.D., Reynolds, W.D., Welacky, T., 2010. Estimating dissolved

reactive phosphorus concentration in surface runoff water from major Ontario soils. Journal of Environmental Quality. 39

- Wang, C., Zhang, U., Li, H., Morrison, R.J., 2013. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. Limnology. 14: 147-157
- Wang, Y.T., O'Halloran, I.P., Zhang, T.Q., Hu, Q.C., Tan, C.S., 2015. Phosphorus sorption parameters of soil ant their relationships with soil test phosphorus. Soil Science Society of America Journal. 79(2): 672-680
- Wang, C., He, R., Wu, Y., Lürling, M., Cai, H., Jiang, H., Liu, X., 2017. Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents. Water Research, 109: 196-206
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta. 59(7): 1217-1232
- Wenzel, W.W., 2013. Arsenic. Em: Alloway, B.J. (Edição). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Environmental Pollution 22. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Whitney, P.R. 1975. Relationship of manganese and iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments. Journal of Geochemical Exploration, 4, 25 1-263
- Williams, J.D.H., Syers, J.K., Walker, T.W., 1967. Fractionation of soil inorganic phosphate by modification of Chang and Jackson procedure. Soil Science Society of America, Proceedings. 31: 736-739
- Williams, J.D.H., Syers, J.K., Walker, T.W., Rex, R.W., 1970. A comparison of methods for the determination of soil organic phosphorus. Soil Science. 110(1): 13-18
- Williams, J.D.H., Syers, J.K., HArris, R.F., Arstrong, D.E., 1970a. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. Soil Science Society of America, Proceedings. 35: 250-255
- Withers, P.J.A., Haygarth, P.M., 2007. Agriculture, phosphorus and eutrophication: a European perspective. Soil Use and Management. 23(1): 1-4
- Withers, P.J.A., Jarvie, H.P., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. Science of the Total Environment. 400: 379-395
- Withers, P.J.A., Neal, C., Jarvie, H.P., Doody, D.G., 2014. Agricultural and eutrophication: Where do we go from here?. Sustainability. 6: 5853-5875

- Withers, P.J.A., van Dijk, K., Neset, T.S., Nesme, T., Oenema, O., Bubaek, G.H., Schoumans, O.F., Smit, B., Pellerin, S., 2015. Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: The case of Europe. AMBIO. 44(Suppl. 2): S193-S206
- Withers, P.J.A., Forber, K.G., Lyon, C., Rothwell, S., Doody, D.G., Jarvie, H.P., Martin-Ortega, J., Jacobs, B., Cordell, D., Patton, M., Camargo-Valero, M.A., Cassidy, R., 2019. Towards resolving the phosphorus chaos created by food systems. AMBIO.
- Wolde, Z., Haile, W., 2015. Phosphorus sorption isotherms and external phosphorus requirements of some soils of Southern Ethiopia. African Crop Science Journal. 23(2): 89-99
- Woodruff, C.M., 1947. Determination of the exchangeable hydrogen and lime requirement of the soil by means of the glass electrode and a buffer solution. Soil Science Society of America Proceedings. 12: 141-142
- Woodruff, C.M., 1948. Testing soils for lime requirements by means of a buffer solution and the glass electrode. Soil Science. 66: 53-63
- World Health Organization (WHO), 2002. Em: htPT://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/water-and-health-in-europe.-a-jointreport-from-the-european-environment-agency-and-the-who-regional-office-for-europe (consultado em agosto de 2019). European Commission. Bruxelas, Bélgica
- World Health Organization (WHO), 2010. Exposure to cadmium: A major public health concern. Em: https://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf
- Worsfold, P.J., Monbet, P., Tappin, A.D., Fitzsimons, M.F., Stiles, D.A., McKelvie, I.D., 2008. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. Analytica Chimica Acta. 624: 37-58
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. International Scholarly Research Network Ecology. 2011: 1-20
- Wuenscher, R., Unterfrauner, H., Peticzka, R., Zehetner, F., 2015. A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe. Plant Soil Environ. 61(2): 86-96
- Xue, H., Sigg, L., Gächter, R., 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. Water Research. 34(9): 2558-2568

- Yang, Y., Zhou, Z., Bai, Y., Cai, Y., Chen, W., 2016. Risk assessment of heavy metal pollution in sediments of the Fenghe River by the fuzzy synthetic evaluation model and multivariate statistical methods. Soil Science Society of China. 26(3): 326-334
- Yli-Halla, M. 2016. Fate of fertilizer P in soils: inorganic pathway. Em Schnug, E., De Kok, L.J., (Eds). Phosphorus in agriculture: 100% zero. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Yli-Halla, M., Schick, J., Kratz, S., Schnug, E., 2016. Determination of plant available P in soil. Em Schnug, E., De Kok, L.J., (Eds). Phosphorus in agriculture: 100% zero. Springer Science e Business Media Dordrecht
- Zhang, C., Yu, Y., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. Environmental International. 73: 270-281
- Zhang, H., Schroder, J.L., Fuhrman, J.K., Basta, N.T., Storm, D.E., Payton, M.E., 2005. Path and multiple regression analyses of phosphorus sorption capacity. Soil Science Society of America Journal. 69: 96-106
- Zhang, F., Li, Y., Yuang, M., Li, W., 2012. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of difference scales in Northeast China. International Journal of Environmental Research and Public Health. 9: 2658-2668
- Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., Shen, Z., 2012. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. Journal of Hazardous Materials. 241-242: 164-172
- Zhou, C., Zhou, Y., Chen, X., Li, Y., Cao, X., Song, C., 2011. Linkage between land use patterns and sediment phosphorus sorption behaviors along shoreline of a Chinese large shallow lake (Lake Chaohu). Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems. 403(06)

Zhu, X.L.; Shan, B.Q.; Tang, W.Z., 2016. Heavy metal in sediments of Ziya River in northern China: Distribution, potential risks, and source apportionment. Environmental Science and Pollution Research. 23: 23511–23521.

Anexos

Capítulo 8. Anexos

| N° | Bacia | Ponto de | Uso do | -11 | Areia | Limo | Argila | - Classe de textura - | С | Ν | MO |
|---------|----------|------------|----------|------|-------|-------|--------|-----------------------|-------|--------------------|--------|
| amostra | | amostragem | solo | рн | | % | | | | g kg ⁻¹ | |
| 1 | Vilariça | i | olival | 5.85 | 25.44 | 45.19 | 29.37 | franco-argilo-limoso | 14.28 | 1.38 | 24.62 |
| 2 | Vilariça | i | mato | 5.13 | 73.17 | 10.65 | 16.18 | franco-arenoso | 13.68 | 1.06 | 23.59 |
| 3 | Vilariça | i | horta | 5.78 | 54.95 | 30.12 | 14.93 | franco-limoso | 6.59 | 0.74 | 11.36 |
| 4 | Vilariça | i | vinha | 6.45 | 51.46 | 32.91 | 15.63 | franco-limoso | 7.76 | 0.82 | 13.38 |
| 5 | Vilariça | ii | mato | 6.07 | 65.45 | 17.90 | 16.66 | franco-arenoso | 16.22 | 1.36 | 27.97 |
| 6 | Vilariça | ii | vinha | 6.98 | 73.26 | 17.63 | 9.11 | franco-arenoso | 12.30 | 0.99 | 21.21 |
| 7 | Vilariça | ii | olival | 5.72 | 59.69 | 20.17 | 20.14 | franco | 8.91 | 0.92 | 15.36 |
| 8 | Vilariça | ii | fruteira | 5.38 | 76.48 | 15.70 | 7.82 | franco-arenoso | 3.03 | 0.34 | 5.22 |
| 9 | Vilariça | ii | vinha | 6.47 | 81.76 | 9.86 | 8.38 | franco-arenoso | 5.64 | 0.58 | 9.72 |
| 10 | Vilariça | iii | olival | 5.85 | 69.55 | 11.04 | 19.41 | franco-arenoso | 12.34 | 1.22 | 21.28 |
| 11 | Vilariça | iii | vinha | 5.88 | 69.63 | 23.68 | 6.69 | franco-arenoso | 8.77 | 0.86 | 15.12 |
| 12 | Vilariça | iii | horta | 6.25 | 78.47 | 13.59 | 7.94 | franco-arenoso | 9.06 | 1.09 | 15.62 |
| 13 | Vilariça | iii | mato | 5.64 | 56.30 | 31.27 | 12.43 | franco-limoso | 30.92 | 2.60 | 53.31 |
| 14 | Vilariça | iii | horta | 6.28 | 74.25 | 13.99 | 11.75 | franco-arenoso | 7.84 | 0.86 | 13.52 |
| 15 | Vilariça | iii | fruteira | 5.55 | 66.14 | 16.98 | 16.88 | franco-arenoso | 10.30 | 0.88 | 17.76 |
| 16 | Vilariça | iv | fruteira | 6.05 | 77.32 | 15.24 | 7.43 | franco-arenoso | 6.60 | 0.58 | 11.38 |
| 17 | Vilariça | iv | olival | 5.97 | 75.38 | 15.55 | 9.07 | franco-arenoso | 7.56 | 0.81 | 13.03 |
| 18 | Vilariça | iv | mato | 4.04 | 73.92 | 17.05 | 9.03 | franco-arenoso | 28.29 | 2.37 | 48.78 |
| 19 | Vilariça | iv | fruteira | 5.56 | 71.78 | 16.84 | 11.38 | franco-arenoso | 7.16 | 0.66 | 12.34 |
| 20 | Vilariça | iv | vinha | 4.38 | 48.63 | 11.47 | 39.90 | franco-argiloso | 8.47 | 0.67 | 14.60 |
| 21 | Vilariça | v | fruteira | 6.75 | 64.94 | 20.10 | 14.96 | franco | 23.63 | 2.43 | 40.74 |
| 22 | Vilariça | v | fruteira | 6.28 | 66.14 | 18.97 | 14.89 | franco-arenoso | 10.55 | 1.24 | 18.19 |
| 23 | Vilariça | v | olival | 6.02 | 61.85 | 20.78 | 17.37 | franco | 17.89 | 2.19 | 30.84 |
| 24 | Vilariça | v | horta | 6.50 | 70.31 | 17.15 | 12.53 | franco-arenoso | 9.91 | 1.03 | 17.09 |
| 25 | Vilariça | vi | fruteira | 6.08 | 66.94 | 19.22 | 13.84 | franco-arenoso | 11.58 | 1.10 | 19.97 |
| 26 | Vilariça | vi | horta | 6.75 | 84.47 | 9.54 | 5.99 | franco-arenoso | 9.09 | 0.97 | 15.67 |
| 27 | Vilariça | vi | olival | 5.88 | 67.49 | 19.00 | 13.51 | franco-arenoso | 12.46 | 1.28 | 21.48 |
| 28 | Vilariça | vi | fruteira | 5.88 | 68.38 | 19.59 | 12.02 | franco-arenoso | 13.10 | 1.25 | 22.59 |
| 29 | Vilariça | vi | vinha | 5.16 | 71.49 | 18.73 | 9.78 | franco-arenoso | 3.92 | 0.46 | 6.76 |
| 30 | Vilariça | vi | mato | 5.58 | 67.36 | 19.67 | 12.97 | franco-arenoso | 28.77 | 2.61 | 49.60 |
| 31 | Vizela | а | horta | 5.46 | 77.43 | 12.15 | 10.42 | franco-arenoso | 31.89 | 2.64 | 54.98 |
| 32 | Vizela | а | forragem | 4.82 | 73.25 | 14.82 | 11.93 | franco-arenoso | 37.17 | 3.27 | 64.09 |
| 33 | Vizela | а | mato | 4.05 | 77.97 | 9.76 | 12.27 | franco-arenoso | 94.36 | 6.74 | 162.69 |
| 34 | Vizela | а | forragem | 5.01 | 67.47 | 17.86 | 14.67 | franco-arenoso | 26.57 | 2.28 | 45.81 |
| 35 | Vizela | b | horta | 4.54 | 77.84 | 13.65 | 8.51 | franco-arenoso | 31.01 | 2.64 | 53.47 |

Anexo A. Propriedades físico-químicas das amostras de solos amostrados na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.
Anexo A

| 36 | Vizela | b | forragem | 4.77 | 72.52 | 16.63 | 10.85 | franco-arenoso | 31.85 | 2.82 | 54.91 |
|----|--------|---|----------|------|-------|-------|-------|----------------|-------|------|--------|
| 37 | Vizela | b | mato | 4.59 | 82.72 | 6.09 | 11.19 | franco-arenoso | 50.24 | 3.71 | 86.62 |
| 38 | Vizela | b | pasto | 4.77 | 68.06 | 19.21 | 12.73 | franco-arenoso | 37.10 | 3.26 | 63.97 |
| 39 | Vizela | b | vinha | 4.86 | 66.39 | 21.49 | 12.11 | franco-arenoso | 25.35 | 2.53 | 43.71 |
| 40 | Vizela | с | forragem | 5.25 | 63.27 | 20.30 | 16.43 | franco | 19.53 | 2.04 | 33.67 |
| 41 | Vizela | с | forragem | 5.15 | 68.67 | 17.22 | 14.10 | franco-arenoso | 13.16 | 1.23 | 22.69 |
| 42 | Vizela | с | horta | 5.15 | 75.75 | 14.74 | 9.51 | franco-arenoso | 7.30 | 0.69 | 12.59 |
| 43 | Vizela | с | pasto | 5.45 | 75.77 | 13.15 | 11.07 | franco-arenoso | 30.33 | 2.78 | 52.29 |
| 44 | Vizela | с | fruteira | 5.03 | 63.08 | 18.88 | 18.04 | franco | 26.23 | 2.48 | 45.22 |
| 45 | Vizela | с | vinha | 5.95 | 83.01 | 10.99 | 5.99 | franco-arenoso | 4.37 | 0.37 | 7.53 |
| 46 | Vizela | с | mato | 5.44 | 63.30 | 20.57 | 16.13 | franco | 34.41 | 3.14 | 59.33 |
| 47 | Vizela | d | forragem | 4.47 | 77.81 | 11.83 | 10.36 | franco-arenoso | 25.39 | 2.01 | 43.78 |
| 48 | Vizela | d | mato | 4.32 | 74.66 | 11.82 | 13.52 | franco-arenoso | 75.73 | 5.97 | 130.57 |
| 49 | Vizela | d | horta | 5.51 | 79.45 | 6.26 | 14.29 | franco-arenoso | 40.48 | 3.53 | 69.79 |
| 50 | Vizela | d | forragem | 5.32 | 77.96 | 11.96 | 10.08 | franco-arenoso | 29.88 | 2.56 | 51.52 |
| 51 | Vizela | d | vinha | 5.59 | 86.83 | 7.55 | 5.63 | arenoso-franco | 17.15 | 1.39 | 29.57 |
| 52 | Vizela | e | forragem | 5.22 | 70.02 | 14.80 | 15.18 | franco-arenoso | 25.73 | 2.52 | 44.36 |
| 53 | Vizela | e | fruteira | 5.58 | 85.32 | 8.04 | 6.64 | arenoso-franco | 16.86 | 1.36 | 29.07 |
| 54 | Vizela | e | forragem | 5.27 | 79.13 | 11.45 | 9.43 | franco-arenoso | 23.33 | 2.09 | 40.22 |
| 55 | Vizela | e | forragem | 5.43 | 70.50 | 15.67 | 13.83 | franco-arenoso | 40.83 | 3.62 | 70.40 |
| 56 | Vizela | e | vinha | 5.96 | 78.75 | 11.65 | 9.60 | franco-arenoso | 40.68 | 3.39 | 70.14 |
| 57 | Vizela | e | mato | 4.62 | 77.67 | 11.01 | 11.32 | franco-arenoso | 67.48 | 5.51 | 116.34 |
| 58 | Vizela | f | fruteira | 6.21 | 68.88 | 18.39 | 12.73 | franco-arenoso | 45.59 | 4.25 | 78.60 |
| 59 | Vizela | f | fruteira | 6.71 | 78.79 | 11.50 | 9.71 | franco-arenoso | 31.14 | 2.93 | 53.69 |
| 60 | Vizela | f | horta | 6.56 | 72.82 | 15.34 | 11.84 | franco-arenoso | 44.89 | 4.28 | 77.40 |

| N° | Desis | Ponto de | Ano | μIJ | Areia | Limo | Argila | Classe de texture | С | Ν | МО |
|---------|----------|------------|------------|------|-------|-------|--------|-----------------------|-------|--------------------|-------|
| amostra | Dacia | amostragem | amostragem | рп | | % | | - Classe de lexiura - | | g kg ⁻¹ | |
| 62 | Vilariça | i | 2016 | 5.19 | 85.58 | 7.65 | 6.77 | arenoso-franco | 14.24 | 1.41 | 24.55 |
| 63 | Vilariça | i | 2016 | 6.09 | 62.50 | 19.80 | 17.70 | franco | 34.04 | 2.97 | 58.69 |
| 65 | Vilariça | ii | 2016 | 6.50 | 63.44 | 19.52 | 17.05 | franco | 12.03 | 1.20 | 20.74 |
| 66 | Vilariça | ii | 2016 | 5.93 | 71.47 | 15.43 | 13.10 | franco-arenoso | 23.27 | 2.01 | 40.12 |
| 68 | Vilariça | iii | 2016 | 6.48 | 78.38 | 12.00 | 9.62 | franco-arenoso | 13.65 | 1.21 | 23.53 |
| 69 | Vilariça | iii | 2016 | 5.57 | 74.27 | 15.25 | 10.48 | franco-arenoso | 22.29 | 2.11 | 38.43 |
| 70 | Vilariça | iv | 2016 | 6.67 | 88.44 | 5.74 | 5.82 | arenoso-franco | 11.42 | 1.26 | 19.69 |
| 71 | Vilariça | iv | 2016 | 7.11 | 86.61 | 6.81 | 6.58 | arenoso-franco | 13.22 | 1.19 | 22.79 |
| 72 | Vilariça | v | 2016 | 6.23 | 67.41 | 20.54 | 12.05 | franco-arenoso | 10.65 | 0.98 | 18.36 |
| 73 | Vilariça | v | 2016 | 6.29 | 92.33 | 2.81 | 4.86 | arenoso | 9.44 | 0.77 | 16.28 |
| 74 | Vilariça | vi | 2016 | 6.25 | 92.53 | 3.05 | 4.42 | arenoso | 9.83 | 0.77 | 16.95 |
| 75 | Vilariça | vi | 2016 | 7.31 | 89.33 | 5.24 | 5.44 | arenoso-franco | 8.54 | 0.73 | 14.72 |
| 76 | Vizela | а | 2016 | 6.88 | 93.90 | 2.34 | 3.76 | arenoso | 4.42 | 0.40 | 7.62 |
| 77 | Vizela | b | 2016 | 6.07 | 93.30 | 2.37 | 4.34 | arenoso | 11.70 | 1.06 | 20.17 |
| 78 | Vizela | b | 2016 | 5.77 | 88.59 | 4.83 | 6.57 | arenoso-franco | 18.57 | 1.68 | 32.02 |
| 80 | Vizela | с | 2016 | 5.66 | 92.83 | 2.96 | 4.21 | arenoso | 9.66 | 1.09 | 16.66 |
| 81 | Vizela | с | 2016 | 6.50 | 93.26 | 2.63 | 4.10 | arenoso | 10.77 | 1.24 | 18.57 |
| 83 | Vizela | d | 2016 | 5.94 | 83.51 | 8.54 | 7.96 | franco-arenoso | 23.93 | 2.14 | 41.26 |
| 84 | Vizela | d | 2016 | 5.87 | 88.91 | 5.76 | 5.34 | arenoso-franco | 13.76 | 1.29 | 23.72 |
| 85 | Vizela | e | 2016 | 6.21 | 96.28 | 1.11 | 2.61 | arenoso | 4.53 | 0.53 | 7.81 |
| 86 | Vizela | e | 2016 | 4.88 | 75.31 | 12.77 | 11.91 | franco-arenoso | 35.57 | 2.79 | 61.33 |
| 88 | Vizela | f | 2016 | 6.16 | 85.17 | 8.46 | 6.37 | arenoso-franco | 14.18 | 1.31 | 24.45 |
| 132 | Vilariça | i | 2017 | 6.26 | 87.13 | 6.47 | 6.41 | arenoso-franco | 10.82 | 0.99 | 18.66 |
| 133 | Vilariça | i | 2017 | 6.61 | 73.08 | 16.58 | 10.34 | franco-arenoso | 20.29 | 1.75 | 34.98 |
| 134 | Vilariça | ii | 2017 | 6.82 | 71.31 | 16.78 | 11.91 | franco-arenoso | 25.41 | 3.02 | 43.81 |
| 135 | Vilariça | ii | 2017 | 6.92 | 76.56 | 12.71 | 10.72 | franco-arenoso | 21.89 | 2.49 | 37.74 |
| 137 | Vilariça | iii | 2017 | 7.13 | 75.12 | 7.81 | 17.07 | franco-arenoso | 8.17 | 1.02 | 14.09 |
| 138 | Vilariça | iii | 2017 | 6.57 | 73.66 | 13.65 | 12.69 | franco-arenoso | 31.63 | 2.41 | 54.53 |
| 139 | Vilariça | iv | 2017 | 6.52 | 74.09 | 15.32 | 10.59 | franco-arenoso | 37.17 | 3.09 | 64.09 |
| 140 | Vilariça | iv | 2017 | 6.93 | 84.52 | 4.69 | 10.79 | franco-arenoso | 26.55 | 1.84 | 45.78 |
| 141 | Vilariça | v | 2017 | 6.57 | 87.96 | 5.41 | 6.64 | arenoso-franco | 18.14 | 1.48 | 31.28 |
| 142 | Vilariça | v | 2017 | 6.55 | 85.35 | 7.73 | 6.92 | arenoso-franco | 12.74 | 0.94 | 21.97 |
| 143 | Vilariça | vi | 2017 | 6.11 | 86.56 | 6.60 | 6.83 | arenoso-franco | 13.36 | 1.04 | 23.03 |
| 144 | Vilariça | vi | 2017 | 6.92 | 83.81 | 8.79 | 7.41 | franco-arenoso | 10.57 | 0.93 | 18.22 |

Anexo B .Propriedades físico-químicas das amostras das margens, amostrados na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, para as duas épocas de amostragem (2016 – época seca; 2017 – época húmida).

Anexo B

| 145 | Vizela | а | 2017 | 6.37 | 78.86 | 11.28 | 9.86 | franco-arenoso | 34.39 | 2.74 | 59.29 |
|-----|--------|---|------|------|-------|-------|-------|----------------|-------|------|-------|
| 147 | Vizela | b | 2017 | 5.85 | 81.20 | 8.50 | 10.31 | franco-arenoso | 49.07 | 3.70 | 84.60 |
| 148 | Vizela | b | 2017 | 6.10 | 87.90 | 5.06 | 7.04 | arenoso-franco | 26.65 | 2.04 | 45.95 |
| 149 | Vizela | с | 2017 | 6.28 | 77.10 | 13.08 | 9.82 | franco-arenoso | 27.41 | 2.19 | 47.26 |
| 150 | Vizela | с | 2017 | 6.52 | 93.50 | 2.41 | 4.09 | arenoso | 6.40 | 0.49 | 11.03 |
| 151 | Vizela | d | 2017 | 6.26 | 87.21 | 6.83 | 5.96 | arenoso-franco | 17.68 | 1.46 | 30.48 |
| 153 | Vizela | f | 2017 | 6.76 | 82.95 | 9.31 | 7.74 | franco-arenoso | 4.53 | 0.31 | 7.81 |
| 154 | Vizela | f | 2017 | 6.75 | 90.05 | 4.95 | 5.00 | arenoso | 16.96 | 1.34 | 29.24 |

| N° | Dania | Ponto de | Local | Ano de | mI I | areia | limo | argila | Classe de textum | С | Ν | MO |
|---------|----------|------------|-------|------------|------|-------|-------|--------|-----------------------|-------|--------------------|-------|
| amostra | Dacia | amostragem | Local | amostragem | рп | | % | | - Classe de lextura - | | g kg ⁻¹ | |
| 61 | Vilariça | i | banco | 2016 | 5.48 | 88.60 | 5.50 | 5.90 | arenoso-franco | 12.22 | 1.23 | 21.07 |
| 64 | Vilariça | ii | banco | 2016 | 6.21 | 95.12 | 1.48 | 3.41 | arenoso | 3.41 | 0.36 | 5.88 |
| 67 | Vilariça | iii | banco | 2016 | 6.42 | 85.94 | 7.87 | 6.19 | arenoso-franco | 7.16 | 0.65 | 12.34 |
| 79 | Vizela | с | banco | 2016 | 6.30 | 90.58 | 3.86 | 5.56 | arenoso | 8.66 | 0.93 | 14.93 |
| 82 | Vizela | d | banco | 2016 | 6.35 | 91.65 | 3.76 | 4.59 | arenoso | 11.75 | 1.13 | 20.26 |
| 87 | Vizela | f | banco | 2016 | 6.28 | 93.53 | 2.58 | 3.89 | arenoso | 5.92 | 0.55 | 10.21 |
| 89 | Vilariça | i | leito | 2016 | 6.11 | 95.26 | 1.72 | 3.02 | arenoso | 4.54 | 0.51 | 7.83 |
| 90 | Vilariça | ii | leito | 2016 | 6.28 | 93.69 | 2.25 | 4.06 | arenoso | 6.01 | 0.70 | 10.36 |
| 91 | Vilariça | iii | leito | 2016 | 6.38 | 93.74 | 2.54 | 3.72 | arenoso | 4.65 | 0.51 | 8.02 |
| 92 | Vilariça | iv | leito | 2016 | 6.41 | 96.25 | 1.09 | 2.66 | arenoso | 1.41 | 0.17 | 2.43 |
| 93 | Vilariça | V | leito | 2016 | 6.41 | 94.78 | 2.20 | 3.02 | arenoso | 3.46 | 0.40 | 5.97 |
| 94 | Vilariça | vi | leito | 2016 | 6.41 | 92.67 | 3.38 | 3.95 | arenoso | 5.31 | 0.54 | 9.16 |
| 95 | Vizela | a | leito | 2016 | 6.41 | 95.85 | 1.34 | 2.81 | arenoso | 4.44 | 0.53 | 7.66 |
| 96 | Vizela | b | leito | 2016 | 6.13 | 96.31 | 1.15 | 2.54 | arenoso | 3.48 | 0.41 | 6.00 |
| 97 | Vizela | с | leito | 2016 | 6.30 | 97.26 | 0.59 | 2.15 | arenoso | 0.99 | 0.12 | 1.71 |
| 98 | Vizela | d | leito | 2016 | 6.31 | 97.18 | 0.50 | 2.32 | arenoso | 1.10 | 0.13 | 1.90 |
| 99 | Vizela | e | leito | 2016 | 6.34 | 96.35 | 0.89 | 2.76 | arenoso | 2.60 | 0.31 | 4.48 |
| 100 | Vizela | f | leito | 2016 | 6.25 | 97.15 | 0.33 | 2.52 | arenoso | 1.04 | 0.12 | 1.79 |
| 131 | Vilariça | i | banco | 2017 | 6.05 | 86.48 | 7.70 | 5.83 | arenoso-franco | 10.41 | 0.91 | 17.95 |
| 136 | Vilariça | iii | banco | 2017 | 6.84 | 89.49 | 4.21 | 6.30 | arenoso-franco | 6.65 | 0.63 | 11.47 |
| 146 | Vizela | а | banco | 2017 | 6.76 | 82.95 | 9.31 | 7.74 | arenoso | 4.53 | 0.31 | 7.81 |
| 152 | Vizela | f | banco | 2017 | 6.28 | 77.10 | 13.08 | 9.82 | arenoso | 27.41 | 2.19 | 47.26 |
| 155 | Vilariça | i | leito | 2017 | 6.63 | 94.54 | 1.47 | 3.99 | arenoso | 3.25 | 0.40 | 5.60 |
| 156 | Vilariça | ii | leito | 2017 | 6.33 | 66.28 | 17.85 | 15.87 | franco-arenoso | 46.00 | 4.99 | 79.31 |
| 157 | Vilariça | iii | leito | 2017 | 6.51 | 74.65 | 13.33 | 12.02 | franco-arenoso | 34.20 | 2.83 | 58.97 |
| 158 | Vilariça | iv | leito | 2017 | 6.63 | 93.35 | 2.88 | 3.77 | arenoso | 4.74 | 0.51 | 8.17 |
| 159 | Vilariça | v | leito | 2017 | 6.68 | 89.08 | 6.05 | 4.87 | arenoso-franco | 6.33 | 0.67 | 10.91 |
| 160 | Vilariça | vi | leito | 2017 | 6.69 | 93.73 | 2.42 | 3.85 | arenoso | 3.29 | 0.43 | 5.67 |
| 161 | Vizela | а | leito | 2017 | 6.75 | 90.05 | 4.95 | 5.00 | arenoso | 16.96 | 1.34 | 29.24 |
| 162 | Vizela | b | leito | 2017 | 5.85 | 81.20 | 8.50 | 10.31 | arenoso | 49.07 | 3.70 | 84.60 |
| 163 | Vizela | с | leito | 2017 | 6.26 | 87.21 | 6.83 | 5.96 | arenoso | 17.68 | 1.46 | 30.48 |
| 164 | Vizela | d | leito | 2017 | 6.10 | 87.90 | 5.06 | 7.04 | arenoso | 26.65 | 2.04 | 45.95 |
| 165 | Vizela | e | leito | 2017 | 6.37 | 78.86 | 11.28 | 9.86 | arenoso-franco | 34.39 | 2.74 | 59.29 |
| 166 | Vizela | f | leito | 2017 | 6.52 | 93.50 | 2.41 | 4.09 | arenoso | 6.40 | 0.49 | 11.03 |

Anexo C. Propriedades físico-químicas das amostras de sedimentos amostrados na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e Rio Vizela, para as duas épocas de amostragem (2016 – época seca; 2017 – época húmida).

| Uso do | | | pН | areia | limo | argila | С | Ν | M.O. |
|----------|---------------|---|------|-------|-------|--------|-------|-----------------------|-------|
| solo | | n | - | | % | - | | (g kg ⁻¹) | |
| olival | média | | 5.88 | 59.90 | 21.95 | 18.14 | 12.24 | 1.30 | 21.10 |
| | mediana | | 5.87 | 64.67 | 19.59 | 18.39 | 12.40 | 1.25 | 21.38 |
| | desvio padrão | 6 | 0.11 | 17.79 | 11.94 | 6.87 | 3.72 | 0.49 | 6.41 |
| | mínimo | | 5.72 | 25.44 | 11.04 | 9.07 | 7.56 | 0.81 | 13.03 |
| | máximo | | 6.02 | 75.38 | 45.19 | 29.37 | 17.89 | 2.19 | 30.84 |
| mato | média | | 5.29 | 67.24 | 19.31 | 13.45 | 23.58 | 2.00 | 40.65 |
| | mediana | | 5.58 | 67.36 | 17.90 | 12.97 | 28.29 | 2.37 | 48.78 |
| | desvio padrão | 5 | 0.77 | 7.12 | 7.50 | 3.10 | 7.99 | 0.74 | 13.77 |
| | mínimo | | 4.04 | 56.30 | 10.65 | 9.03 | 13.68 | 1.06 | 23.59 |
| | máximo | | 6.07 | 73.92 | 31.27 | 16.66 | 30.92 | 2.61 | 53.31 |
| horta | média | | 6.31 | 72.49 | 16.88 | 10.63 | 8.50 | 0.94 | 14.65 |
| | mediana | | 6.28 | 74.25 | 13.99 | 11.75 | 9.06 | 0.97 | 15.62 |
| | desvio padrão | 5 | 0.36 | 11.12 | 7.88 | 3.61 | 1.30 | 0.14 | 2.24 |
| | mínimo | | 5.78 | 54.95 | 9.54 | 5.99 | 6.59 | 0.74 | 11.36 |
| | máximo | | 6.75 | 84.47 | 30.12 | 14.93 | 9.91 | 1.09 | 17.09 |
| vinha | média | | 5.89 | 66.04 | 19.05 | 14.92 | 7.81 | 0.73 | 13.47 |
| | mediana | | 6.17 | 70.56 | 18.18 | 9.45 | 8.12 | 0.75 | 13.99 |
| | desvio padrão | 6 | 0.96 | 13.10 | 8.46 | 12.61 | 2.88 | 0.20 | 4.96 |
| | mínimo | | 4.38 | 48.63 | 9.86 | 6.69 | 3.92 | 0.46 | 6.76 |
| | máximo | | 6.98 | 81.76 | 32.91 | 39.90 | 12.30 | 0.99 | 21.21 |
| fruteira | média | | 5.94 | 69.77 | 17.83 | 12.40 | 10.74 | 1.06 | 18.52 |
| | mediana | | 5.97 | 67.66 | 17.97 | 12.93 | 10.43 | 0.99 | 17.97 |
| | desvio padrão | 8 | 0.45 | 4.87 | 1.87 | 3.42 | 6.12 | 0.64 | 10.55 |
| | mínimo | | 5.38 | 64.94 | 15.24 | 7.43 | 3.03 | 0.34 | 5.22 |
| | máximo | | 6.75 | 77.32 | 20.10 | 16.88 | 23.63 | 2.43 | 40.74 |

Anexo D. Estatística descritiva relativa aos parâmetros físico-químicos das amostras de solo da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, de acordo com o uso do solo.

| Uso do | | ~ | pН | areia | limo | argila | С | Ν | M.O. |
|----------|---------------|----|------|-------|-------|--------|-------|-----------------------|--------|
| solo | | п | | | % | | | (g kg ⁻¹) | |
| mato | média | | 4.60 | 75.26 | 11.85 | 12.89 | 64.44 | 5.01 | 111.11 |
| | mediana | | 4.59 | 77.67 | 11.01 | 12.27 | 67.48 | 5.51 | 116.34 |
| | desvio padrão | 5 | 0.52 | 7.28 | 5.35 | 2.04 | 23.10 | 1.53 | 39.84 |
| | mínimo | | 4.05 | 63.30 | 6.09 | 11.19 | 34.41 | 3.14 | 59.33 |
| | máximo | | 5.44 | 82.72 | 20.57 | 16.13 | 94.36 | 6.74 | 162.69 |
| horta | média | | 5.45 | 76.66 | 12.43 | 10.91 | 31.11 | 2.76 | 53.64 |
| | mediana | | 5.46 | 77.43 | 13.65 | 10.42 | 31.89 | 2.64 | 54.98 |
| | desvio padrão | 5 | 0.73 | 2.52 | 3.66 | 2.25 | 14.54 | 1.34 | 25.06 |
| | mínimo | | 4.54 | 72.82 | 6.26 | 8.51 | 7.30 | 0.69 | 12.59 |
| | máximo | | 6.56 | 79.45 | 15.34 | 14.29 | 44.89 | 4.28 | 77.40 |
| vinha | média | | 5.59 | 78.75 | 12.92 | 8.33 | 21.89 | 1.92 | 37.74 |
| | mediana | | 5.77 | 80.88 | 11.32 | 7.80 | 21.25 | 1.96 | 36.64 |
| | desvio padrão | 4 | 0.52 | 8.87 | 5.99 | 3.09 | 15.21 | 1.32 | 26.23 |
| | mínimo | | 4.86 | 66.39 | 7.55 | 5.63 | 4.37 | 0.37 | 7.53 |
| | máximo | | 5.96 | 86.83 | 21.49 | 12.11 | 40.68 | 3.39 | 70.14 |
| fruteira | média | | 5.88 | 74.02 | 14.20 | 11.78 | 29.96 | 2.76 | 51.65 |
| | mediana | | 5.89 | 73.84 | 14.95 | 11.22 | 28.69 | 2.71 | 49.46 |
| | desvio padrão | 4 | 0.73 | 9.94 | 5.31 | 4.86 | 11.99 | 1.20 | 20.67 |
| | mínimo | | 5.03 | 63.08 | 8.04 | 6.64 | 16.86 | 1.36 | 29.07 |
| | máximo | | 6.71 | 85.32 | 18.88 | 18.04 | 45.59 | 4.25 | 78.60 |
| forragem | média | | 5.08 | 72.04 | 15.41 | 12.56 | 28.41 | 2.54 | 48.98 |
| | mediana | | 5.19 | 71.51 | 15.24 | 12.33 | 28.23 | 2.54 | 48.66 |
| | desvio padrão | 12 | 0.31 | 4.91 | 2.94 | 2.27 | 7.87 | 0.67 | 13.57 |
| | mínimo | | 4.47 | 63.27 | 11.45 | 9.43 | 13.16 | 1.23 | 22.69 |
| | máximo | | 5.45 | 79.13 | 20.30 | 16.43 | 40.83 | 3.62 | 70.40 |

Anexo E. Estatística descritiva relativa aos parâmetros físico-químicos das amostras de solo da bacia hidrográfica do Rio Vizela, de acordo com o uso do solo.

| Dania | Época / | Ponto | n° | mI I | Cond. | Eh | Temp. | TDC | SO4 ²⁻ | HCO ³⁻ | NO ²⁻ | NO ³⁻ | SSP | Cl |
|----------|-----------|------------|---------|------|--------|--------|-------|--------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| Dacia | Ano | amostragem | amostra | рп | µS/cm | mV | °C | 105 | | | mg | L-1 | | |
| Vilariça | ES / 2016 | (i) | 1 | 6.95 | 171.70 | -2.20 | 16.00 | n.d. | 19.40 | 54.90 | 0.01 | 0.00 | 9.00 | n.d. |
| | | (ii) | 2 | 7.31 | 272.00 | -2.30 | 16.10 | n.d. | 21.63 | 91.50 | 0.24 | 0.00 | n.i. | n.d. |
| | | (iii) | 3 | 7.41 | 310.00 | -32.00 | 15.80 | n.d. | 24.54 | 122.00 | 0.01 | 1.02 | n.i. | n.d. |
| | | (iv) | 4 | 7.99 | 402.00 | -60.20 | 15.40 | n.d. | 30.56 | 183.00 | 0.12 | 4.30 | n.i. | n.d. |
| | | (v) | 5 | 7.60 | 275.00 | -41.20 | 16.80 | n.d. | 25.61 | 158.60 | 0.07 | 0.81 | n.i. | n.d. |
| | | (vi) | 6 | 7.84 | 394.00 | -53.40 | 16.90 | n.d. | 27.65 | 146.40 | 0.01 | 0.17 | n.i. | n.d. |
| | EH / 2017 | (i) | 13 | 7.86 | 284.00 | -55.80 | 18.00 | 283.00 | 35.90 | 109.80 | n.i. | 3.50 | 7.00 | 17.10 |
| | | (ii) | 14 | 8.33 | 285.00 | -81.10 | 22.00 | 318.00 | 24.70 | 134.20 | 0.90 | 1.80 | 7.00 | 24.90 |
| | | (iii) | 15 | 7.56 | 327.00 | -39.40 | 20.60 | 366.00 | 26.30 | 152.50 | n.i. | 1.90 | 8.00 | 26.50 |
| | | (iv) | 16 | 7.65 | 359.00 | -30.40 | 20.20 | 400.00 | 32.30 | 176.90 | 0.22 | 3.70 | 7.00 | 25.70 |
| | | (v) | 17 | 7.59 | 288.00 | -37.80 | 21.80 | 322.00 | 32.20 | 152.50 | 0.25 | 2.70 | 8.00 | 18.60 |
| | | (vi) | 18 | 7.94 | 367.00 | 59.90 | 20.90 | 410.00 | 32.40 | 189.10 | 0.17 | 2.00 | 7.00 | 26.50 |
| Vizela | ES / 2016 | (a) | 7 | 7.71 | 409.00 | -45.80 | 17.60 | n.d. | 0.76 | 12.20 | 0.01 | 1.06 | n.i. | n.d. |
| | | (b) | 8 | 6.65 | 41.20 | 23.80 | 13.50 | n.d. | 20.08 | 42.70 | 0.01 | 10.98 | n.i. | n.d. |
| | | (c) | 9 | 7.60 | 338.00 | -40.00 | 16.90 | n.d. | 20.85 | 42.70 | 0.00 | 9.19 | n.i. | n.d. |
| | | (d) | 10 | 7.37 | 390.00 | -25.30 | 16.90 | n.d. | 15.81 | 30.50 | 0.00 | 17.49 | n.i. | n.d. |
| | | (e) | 11 | 7.79 | 520.00 | -50.60 | 18.20 | n.d. | 20.17 | 48.80 | 0.01 | 15.49 | n.i. | n.d. |
| | | (f) | 12 | 7.37 | 184.90 | -27.70 | 17.40 | n.d. | 28.23 | 79.30 | 0.01 | 13.22 | 8.00 | n.d. |
| | EH / 2017 | (a) | 19 | 7.26 | 241.00 | -20.50 | 20.10 | 269.00 | 17.90 | 48.80 | n.i. | 5.90 | 7.00 | 44.80 |
| | | (b) | 20 | 6.46 | 39.90 | 21.50 | 14.20 | 44.00 | 5.50 | 42.70 | n.i. | 1.60 | 12.00 | 1.90 |
| | | (c) | 21 | 7.25 | 230.00 | -25.70 | 18.80 | 229.00 | 15.10 | 36.60 | n.i. | 5.00 | 13.00 | 38.50 |
| | | (d) | 22 | 6.86 | 142.20 | 2.30 | 17.90 | 139.00 | 10.90 | 30.50 | n.i. | 4.50 | 13.00 | 24.90 |
| | | (e) | 23 | 7.59 | 376.00 | -40.10 | 21.30 | 376.00 | 22.50 | 61.00 | n.i. | 8.60 | 14.00 | 31.20 |
| | | (f) | 24 | 7.13 | 165.00 | -15.50 | 18.80 | 189.00 | 16.40 | 36.60 | 0.07 | 12.20 | 14.00 | 22.20 |

Anexo F. Propriedades físico-químicas das amostras de águas fluviais, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e de Rio Vizela, em ambas as épocas de amostragem.

n.d. – parâmetro não determinado; n-i. – não identificado

| Bacia | Época / | Ponto | n° | ъЦ | Cond. | Eh | Corg |
|----------|-----------|------------|---------|------|--------|--------|--------------------|
| | Ano | amostragem | amostra | рп | μS/cm | mV | mg L ⁻¹ |
| Vilariça | ES / 2016 | (i) | 25 | 8.28 | 338.00 | -76.50 | 8.67 |
| 2 | | (ii) | 26 | 8.48 | 478.00 | -86.30 | 57.15 |
| | | (iii) | 27 | 8.67 | 502.00 | -95.90 | 37.99 |
| | | (iv) | 28 | 8.65 | 387.00 | -94.80 | 29.58 |
| | | (v) | 29 | 8.50 | 363.00 | -87.50 | 16.34 |
| | | (vi) | 30 | 8.55 | 587.00 | -90.90 | 87.90 |
| | EH / 2017 | (i) | 37 | 8.13 | 322.00 | -68.30 | 20.66 |
| | | (ii) | 38 | 8.41 | 403.00 | -82.10 | 48.08 |
| | | (iii) | 39 | 8.57 | 445.00 | -91.10 | 37.81 |
| | | (iv) | 40 | 8.63 | 472.00 | -94.70 | 42.18 |
| | | (v) | 41 | 8.55 | 447.00 | -90.40 | 28.04 |
| | | (vi) | 42 | 8.67 | 589.00 | -97.30 | 71.78 |
| Vizela | ES / 2016 | (a) | 31 | 8.67 | 464.00 | -97.50 | 16.84 |
| | | (b) | 32 | 8.23 | 45.00 | -74.40 | 7.77 |
| | | (c) | 33 | 7.91 | 331.00 | -55.60 | 7.41 |
| | | (d) | 34 | 8.01 | 314.00 | -61.20 | 5.33 |
| | | (e) | 35 | 7.86 | 575.00 | -52.50 | 17.58 |
| | | (f) | 36 | 7.89 | 240.00 | -54.50 | 11.53 |
| | EH / 2017 | (a) | 43 | 8.57 | 290.00 | -91.10 | 20.61 |
| | | (b) | 44 | 8.28 | 51.10 | -76.70 | 13.57 |
| | | (c) | 45 | 7.96 | 281.00 | -59.00 | 41.77 |
| | | (d) | 46 | 7.55 | 126.00 | -18.10 | 16.49 |
| | | (e) | 47 | 7.54 | 334.00 | -36.80 | 21.11 |
| | | (f) | 48 | 7.79 | 296.00 | -51.70 | 23.51 |

Anexo G. Propriedades físico-químicas das amostras de águas intersticiais, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e de Rio Vizela, em ambas as épocas de amostragem.

| n° | uso do | As | Cd | Со | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|---------|----------|--------|--------|--------|-------|-------|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| amostra | solo | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 1 | Olival | 2.39 | 2.13 | 6.37 | 33.94 | 89.41 | 23316.98 | 435.33 | 19.46 | 13.39 | 48.91 | 38.79 |
| 2 | Mato | 4.69 | 0.75 | 1.68 | 10.28 | 57.39 | 10606.43 | 100.73 | 4.52 | 6.66 | 21.73 | 14.88 |
| 3 | Horta | 6.75 | 0.47 | 4.27 | 20.21 | 59.51 | 19461.80 | 247.11 | 11.06 | 8.82 | 46.89 | 26.64 |
| 4 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 4.46 | 22.73 | 59.15 | 21026.78 | 245.69 | 12.35 | 5.04 | 44.52 | 24.86 |
| 5 | Mato | 5.94 | 0.27 | 3.04 | 15.15 | 39.02 | 16092.03 | 128.48 | 8.03 | 5.71 | 23.95 | 19.30 |
| 6 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 4.42 | 22.45 | 45.02 | 17271.80 | 174.09 | 10.61 | 2.91 | 33.03 | 24.55 |
| 7 | Olival | 4.02 | < 0.25 | 3.06 | 15.65 | 40.21 | 15712.45 | 148.07 | 7.43 | 5.98 | 24.85 | 19.70 |
| 8 | Fruteira | 5.28 | 0.24 | 3.10 | 14.02 | 35.46 | 16001.65 | 170.51 | 8.30 | 4.81 | 33.67 | 16.45 |
| 9 | Vinha | 1.60 | 0.25 | 0.96 | 4.51 | 32.40 | 8603.09 | 125.92 | 2.20 | 4.27 | 34.89 | 7.34 |
| 10 | Olival | 15.97 | 0.33 | 5.49 | 21.03 | 36.02 | 23229.92 | 166.83 | 12.05 | 4.04 | 35.19 | 24.86 |
| 11 | Vinha | 31.70 | 0.73 | 6.53 | 23.83 | 34.42 | 24577.26 | 174.31 | 13.38 | 2.54 | 39.08 | 29.31 |
| 12 | Horta | 8.24 | 0.27 | 3.51 | 15.71 | 40.46 | 17430.42 | 238.51 | 9.25 | 8.59 | 46.41 | 21.46 |
| 13 | Mato | 13.70 | 0.27 | 5.08 | 20.12 | 30.84 | 21156.98 | 224.65 | 11.79 | 6.98 | 34.08 | 24.36 |
| 14 | Horta | 9.09 | 0.27 | 3.30 | 15.36 | 31.82 | 15471.44 | 228.91 | 8.80 | 7.54 | 31.59 | 21.29 |
| 15 | Fruteira | 8.98 | 0.22 | 4.08 | 16.14 | 26.00 | 15626.33 | 380.76 | 7.56 | 6.79 | 18.26 | 22.14 |
| 16 | Fruteira | 2.33 | < 0.25 | 3.43 | 17.25 | 28.26 | 15698.67 | 145.83 | 8.61 | 5.28 | 25.34 | 22.32 |
| 17 | Olival | 2.32 | < 0.25 | 3.77 | 16.53 | 29.31 | 15807.16 | 160.80 | 9.48 | 4.68 | 26.93 | 21.26 |
| 18 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | < 0.25 | 14.57 | 23.89 | 10957.48 | 44.22 | 2.00 | 13.79 | 15.99 | 19.89 |
| 19 | Fruteira | 1.23 | < 0.25 | 3.52 | 19.76 | 31.11 | 16256.46 | 193.57 | 9.53 | 4.78 | 24.46 | 23.96 |
| 20 | Vinha | 10.59 | 0.41 | 1.26 | 27.20 | 41.18 | 22418.37 | 64.76 | 8.49 | 7.12 | 21.26 | 36.49 |
| 21 | Fruteira | 19.75 | 0.55 | 4.35 | 23.96 | 55.08 | 21618.61 | 146.01 | 11.49 | 6.76 | 42.48 | 30.39 |
| 22 | Fruteira | 3.63 | < 0.25 | 4.87 | 20.95 | 24.96 | 19608.76 | 267.89 | 12.58 | 7.82 | 38.38 | 26.89 |
| 23 | Olival | 10.62 | 0.27 | 3.54 | 24.56 | 31.40 | 26109.67 | 118.84 | 11.95 | 5.59 | 35.68 | 32.60 |
| 24 | Horta | 7.88 | < 0.25 | 5.62 | 21.28 | 34.88 | 23148.87 | 298.32 | 13.08 | 8.43 | 46.40 | 28.55 |
| 25 | Fruteira | 9.50 | 0.45 | 4.28 | 19.67 | 54.29 | 19244.19 | 362.55 | 11.67 | 19.74 | 82.78 | 24.58 |
| 26 | Horta | 14.45 | 0.54 | 3.91 | 16.48 | 42.81 | 18655.12 | 365.96 | 9.59 | 24.00 | 80.63 | 21.79 |
| 27 | Olival | < 1.00 | < 0.25 | 4.32 | 23.60 | 41.60 | 18273.94 | 203.22 | 11.27 | 4.22 | 29.09 | 24.81 |
| 28 | Fruteira | < 1.00 | < 0.25 | 4.07 | 18.73 | 28.43 | 17687.23 | 152.75 | 10.38 | 4.83 | 26.08 | 22.35 |
| 29 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 5.07 | 21.72 | 34.29 | 20991.21 | 225.77 | 12.72 | 5.03 | 33.93 | 24.85 |
| 30 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 5.34 | 21.14 | 21.77 | 17602.77 | 387.15 | 10.68 | 8.26 | 35.12 | 26.25 |

Anexo H. Teores dos metais(oide) nas amostras de solos, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, obtidos a partir do método de digestão parcial com aqua regia.

| n° | uso de | As | Cd | Со | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|---------|----------|--------|--------|-------|-------|-------|---------------------|--------|------|-------|-------|-------|
| amostra | solo | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 31 | Horta | < 1.00 | 1.37 | 7.97 | 8.61 | 96.81 | 17048.93 | 162.85 | 4.37 | 34.26 | 76.26 | 18.23 |
| 32 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 6.83 | 7.47 | 71.46 | 16041.82 | 150.81 | 4.25 | 14.34 | 69.67 | 16.91 |
| 33 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 8.24 | 7.90 | 61.39 | 18076.45 | 113.28 | 9.47 | 18.85 | 52.64 | 37.50 |
| 34 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 18.83 | 17.83 | 60.12 | 20464.83 | 198.88 | 8.65 | 15.35 | 65.13 | 27.06 |
| 35 | Horta | < 1.00 | < 0.25 | 10.75 | 11.39 | 39.62 | 17956.53 | 173.93 | 4.41 | 7.26 | 44.35 | 21.56 |
| 36 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 11.94 | 12.58 | 51.69 | 18641.81 | 168.91 | 4.80 | 8.04 | 46.57 | 23.19 |
| 37 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 11.96 | 10.01 | 36.06 | 18573.37 | 142.90 | 4.69 | 6.32 | 40.71 | 22.87 |
| 38 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 11.30 | 11.20 | 39.03 | 18345.84 | 166.70 | 4.43 | 9.13 | 42.68 | 22.21 |
| 39 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 12.15 | 12.79 | 51.50 | 18196.58 | 175.57 | 4.85 | 9.79 | 44.43 | 21.83 |
| 40 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 9.59 | 10.23 | 45.92 | 23271.67 | 276.35 | 4.39 | 17.33 | 58.97 | 29.13 |
| 41 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 12.29 | 12.93 | 41.01 | 23878.13 | 322.54 | 6.25 | 11.26 | 47.88 | 33.51 |
| 42 | Horta | < 1.00 | < 0.25 | 12.67 | 13.31 | 32.22 | 22310.36 | 202.27 | 6.06 | 10.14 | 46.21 | 28.22 |
| 43 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 7.51 | 6.87 | 44.41 | 21478.32 | 229.53 | 3.44 | 10.22 | 51.77 | 27.36 |
| 44 | Fruteira | 1.86 | < 0.25 | 11.56 | 10.73 | 69.90 | 21590.42 | 290.27 | 5.68 | 16.40 | 47.78 | 29.36 |
| 45 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 5.21 | 5.31 | 30.14 | 9666.57 | 180.82 | 2.31 | 11.99 | 35.27 | 10.69 |
| 46 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 13.72 | 14.36 | 44.02 | 24057.27 | 290.20 | 6.57 | 14.21 | 51.44 | 37.81 |
| 47 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 17.91 | 18.55 | 84.26 | 16525.03 | 128.66 | 7.76 | 19.45 | 56.69 | 16.03 |
| 48 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 7.03 | 7.67 | 34.33 | 15339.40 | 75.26 | 3.80 | 12.27 | 33.19 | 15.97 |
| 49 | Horta | < 1.00 | < 0.25 | 10.37 | 10.03 | 94.45 | 13706.83 | 209.90 | 4.42 | 22.63 | 75.98 | 14.53 |
| 50 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 5.75 | 6.39 | 52.19 | 11435.31 | 104.87 | 2.53 | 8.02 | 41.05 | 13.62 |
| 51 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 9.19 | 9.80 | 44.08 | 15051.62 | 145.29 | 3.22 | 4.60 | 45.00 | 17.04 |
| 52 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 10.18 | 10.82 | 39.02 | 16533.45 | 155.37 | 5.01 | 11.80 | 55.91 | 19.68 |
| 53 | Fruteira | < 1.00 | < 0.25 | 11.69 | 10.02 | 38.85 | 18923.05 | 144.61 | 4.93 | 6.98 | 60.42 | 22.16 |
| 54 | Forragem | < 1.00 | < 0.25 | 9.70 | 10.34 | 50.54 | 15019.77 | 149.94 | 4.29 | 10.00 | 49.31 | 19.45 |
| 55 | Forragem | 1.91 | < 0.25 | 13.04 | 12.19 | 48.06 | 18531.93 | 158.00 | 6.10 | 16.47 | 68.66 | 23.27 |
| 56 | Vinha | < 1.00 | < 0.25 | 14.99 | 15.63 | 77.11 | 18054.04 | 143.74 | 6.45 | 13.96 | 83.28 | 23.06 |
| 57 | Mato | < 1.00 | < 0.25 | 8.59 | 9.23 | 22.45 | 12088.58 | 62.04 | 3.55 | 7.36 | 31.11 | 18.54 |
| 58 | Fruteira | < 1.00 | < 0.25 | 6.30 | 6.94 | 43.05 | 16723.51 | 182.83 | 3.86 | 12.86 | 71.38 | 17.38 |
| 59 | Fruteira | < 1.00 | < 0.25 | 6.18 | 6.82 | 55.51 | 18397.47 | 158.83 | 3.55 | 12.64 | 85.77 | 16.14 |
| 60 | Horta | 3.52 | < 0.25 | 6.79 | 7.10 | 54.04 | 16996.93 | 141.33 | 5.08 | 16.17 | 87.96 | 18.00 |

Anexo I. Teores dos metais(oide) nas amostras de solos, bacia hidrográfica do Rio Vizela, obtidos a partir do método de digestão parcial com aqua regia.

| ano/ | n° | | As | Cd | Со | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|--------|---------|----------|--------|--------|-------|-------|-------|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| época | amostra | margem | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 2016 / | 62 | direita | < 1.00 | 1.10 | 19.39 | 19.39 | 33.14 | 16765.10 | 198.31 | 9.55 | 6.91 | 42.73 | 22.47 |
| ES | 63 | esquerda | < 0.25 | < 0.25 | 27.75 | 27.75 | 39.66 | 21222.26 | 230.14 | 13.72 | 11.05 | 57.51 | 33.51 |
| | 65 | direita | 12.89 | < 0.25 | 31.38 | 31.38 | 38.09 | 25914.70 | 364.01 | 15.65 | 13.55 | 68.80 | 36.94 |
| | 66 | esquerda | 7.43 | < 0.25 | 25.01 | 25.01 | 39.97 | 20464.54 | 283.98 | 12.31 | 9.77 | 66.62 | 30.76 |
| | 68 | direita | 5.58 | < 0.25 | 22.71 | 22.71 | 31.48 | 19922.69 | 304.67 | 11.72 | 9.18 | 54.71 | 27.22 |
| | 69 | esquerda | 7.74 | < 0.25 | 22.32 | 22.32 | 33.62 | 21965.16 | 910.10 | 12.01 | 11.90 | 40.14 | 28.27 |
| | 70 | direita | 7.60 | < 0.25 | 22.03 | 22.03 | 34.43 | 22030.90 | 819.96 | 11.38 | 11.14 | 46.89 | 29.25 |
| | 71 | esquerda | 6.43 | < 0.25 | 21.86 | 21.86 | 33.37 | 21861.42 | 812.35 | 11.11 | 11.21 | 47.09 | 29.28 |
| | 72 | direita | 7.48 | < 0.25 | 31.15 | 31.15 | 37.68 | 27896.70 | 323.91 | 14.76 | 13.06 | 58.30 | 40.25 |
| | 73 | esquerda | 9.55 | < 0.25 | 26.13 | 26.13 | 39.37 | 29469.57 | 335.04 | 14.97 | 15.39 | 61.97 | 37.22 |
| | 74 | direita | 12.95 | < 0.25 | 18.92 | 18.92 | 35.47 | 21132.05 | 587.20 | 10.85 | 14.23 | 55.82 | 26.41 |
| | 75 | esquerda | 6.54 | < 0.25 | 22.09 | 22.09 | 32.75 | 20135.07 | 445.26 | 10.79 | 10.81 | 59.94 | 29.20 |
| 2017 / | 132 | direita | 5.32 | 5.96 | 2.47 | 15.28 | 78.79 | 14349.31 | 293.19 | 9.26 | 6.87 | 45.39 | 18.06 |
| EH | 133 | esquerda | 10.19 | 4.94 | 4.51 | 21.83 | 77.31 | 18863.87 | 343.21 | 13.71 | 9.47 | 55.14 | 23.61 |
| | 134 | direita | 6.49 | 3.95 | 4.87 | 27.72 | 70.65 | 21723.96 | 309.06 | 15.69 | 12.45 | 66.62 | 30.08 |
| | 135 | esquerda | 7.87 | 3.37 | 3.29 | 17.54 | 54.11 | 15856.79 | 437.08 | 10.86 | 8.06 | 49.54 | 21.43 |
| | 137 | direita | 19.70 | 3.09 | 5.55 | 32.75 | 58.77 | 23208.90 | 620.66 | 17.26 | 13.69 | 82.53 | 33.02 |
| | 138 | esquerda | < 1.00 | 2.45 | 3.78 | 26.38 | 60.29 | 16171.09 | 234.07 | 13.53 | 8.90 | 61.75 | 28.37 |
| | 139 | direita | < 1.00 | 2.13 | 3.63 | 30.17 | 53.24 | 18268.91 | 448.60 | 13.63 | 8.84 | 53.67 | 33.23 |
| | 140 | esquerda | 8.39 | 1.95 | 3.96 | 24.59 | 49.93 | 21642.13 | 605.98 | 12.58 | 10.52 | 60.79 | 31.22 |
| | 141 | direita | 6.75 | 1.55 | 3.44 | 23.23 | 41.41 | 18538.32 | 457.83 | 11.95 | 9.99 | 63.20 | 29.23 |
| | 142 | esquerda | 6.97 | 1.49 | 6.46 | 27.99 | 48.55 | 22842.39 | 291.80 | 14.78 | 10.82 | 60.79 | 36.13 |
| | 143 | direita | 7.80 | 0.95 | 6.37 | 28.44 | 39.12 | 24379.89 | 274.35 | 14.77 | 11.13 | 61.85 | 38.92 |
| | 144 | esquerda | 11.33 | 1.46 | 6.27 | 25.05 | 44.21 | 21012.76 | 360.96 | 15.36 | 12.74 | 69.50 | 29.20 |

Anexo J. Teores dos metais(oide) nas amostras das margens para as duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, obtidos a partir do método de digestão parcial com *aqua regia*.

| ano/ | n° | morgom | As | Cd | Со | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|--------|---------|----------|--------|---------|-------|-------|--------|---------------------|--------|------|-------|--------|-------|
| época | amostra | margem | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 2016 / | 76 | esquerda | < 1.00 | < 0.250 | 8.04 | 8.04 | 32.14 | 16762.54 | 160.80 | 3.52 | 7.18 | 69.23 | 16.37 |
| ES | 77 | direita | < 1.00 | < 0.250 | 9.50 | 9.50 | 26.13 | 18121.03 | 201.76 | 3.26 | 6.21 | 51.02 | 18.23 |
| | 78 | esquerda | < 1.00 | < 0.250 | 10.62 | 10.62 | 30.35 | 17861.52 | 159.35 | 3.70 | 7.42 | 47.62 | 21.42 |
| | 80 | direita | < 1.00 | 65.42 | 2.78 | 13.29 | 217.08 | 20488.18 | 230.09 | 5.26 | 58.97 | 154.81 | 27.32 |
| | 81 | esquerda | < 1.00 | 33.23 | 2.05 | 9.83 | 159.13 | 16182.78 | 232.63 | 4.00 | 35.07 | 122.91 | 21.54 |
| | 83 | direita | < 1.00 | 17.69 | 2.06 | 12.63 | 134.60 | 17089.94 | 157.44 | 4.65 | 23.52 | 116.16 | 21.88 |
| | 84 | esquerda | < 1.00 | 14.86 | 1.87 | 10.59 | 110.58 | 16419.61 | 186.50 | 3.53 | 16.70 | 92.71 | 18.51 |
| | 85 | esquerda | < 1.00 | 13.66 | 1.55 | 7.45 | 100.53 | 12855.03 | 147.72 | 2.90 | 11.60 | 88.27 | 14.27 |
| | 86 | esquerda | < 1.00 | 13.03 | 3.11 | 14.58 | 130.06 | 19529.08 | 183.07 | 6.65 | 19.54 | 102.48 | 25.13 |
| | 88 | esquerda | < 1.00 | 16.03 | 3.05 | 12.51 | 205.27 | 20745.01 | 206.11 | 4.31 | 18.59 | 131.85 | 23.69 |
| 2017 / | 145 | esquerda | 2.52 | 0.60 | 3.52 | 16.09 | 49.04 | 18951.06 | 230.39 | 6.51 | 10.39 | 96.13 | 24.92 |
| EH | 147 | direita | < 1.00 | 0.30 | 2.41 | 11.91 | 33.92 | 15812.57 | 171.97 | 4.25 | 7.71 | 50.72 | 22.79 |
| | 148 | esquerda | < 1.00 | 0.25 | 2.26 | 11.09 | 27.64 | 16246.59 | 193.11 | 3.76 | 4.79 | 48.88 | 21.76 |
| | 149 | direita | 2.59 | 0.25 | 2.37 | 13.79 | 107.53 | 18028.23 | 167.55 | 6.57 | 10.54 | 113.17 | 24.89 |
| | 150 | esquerda | < 1.00 | 0.25 | 2.65 | 12.79 | 28.56 | 19697.93 | 220.90 | 4.90 | 3.96 | 64.31 | 21.35 |
| | 151 | esquerda | < 1.00 | < 0.250 | 2.03 | 12.56 | 48.32 | 16276.93 | 163.87 | 4.32 | 8.62 | 65.57 | 21.77 |
| | 153 | direita | < 1.00 | < 0.250 | 3.04 | 14.16 | 37.20 | 21375.26 | 250.01 | 4.26 | 6.67 | 96.02 | 24.10 |
| | 154 | esquerda | < 1.00 | < 0.250 | 2.50 | 11.62 | 31.93 | 18764.05 | 225.75 | 3.56 | 5.94 | 74.96 | 19.85 |

Anexo K. Teores dos metais(oide) nas amostras das margens para as duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela, obtidos a partir do método de digestão parcial com *aqua regia*.

| ano/ | n° | fração | adimentes | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|-------|-------|--------|---------------------|---------|-------|-------|--------|-------|
| época | amostra | Iração | seamentos | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 2016 / | 61 | 2 mm | banco | < 1.00 | 6.47 | 19.61 | 19.61 | 34.46 | 15704.70 | 266.19 | 9.94 | 9.45 | 43.12 | 21.49 |
| ES | 64 | | banco | 7.36 | < 0.25 | 14.41 | 14.41 | 30.93 | 13753.61 | 217.74 | 7.36 | 7.42 | 38.05 | 18.33 |
| | 67 | | banco | 6.08 | < 0.25 | 19.31 | 19.31 | 36.22 | 18140.69 | 315.76 | 9.92 | 9.07 | 52.26 | 23.90 |
| | 89 | | leito | 5.10 | 17.39 | 3.39 | 15.79 | 162.42 | 14179.43 | 196.46 | 10.35 | 16.62 | 111.48 | 16.97 |
| | 90 | | leito | 12.13 | 13.30 | 3.70 | 18.10 | 142.52 | 17323.11 | 418.71 | 12.31 | 18.95 | 108.80 | 20.59 |
| | 91 | | leito | 9.80 | 11.39 | 4.61 | 19.43 | 123.46 | 18044.22 | 480.18 | 14.00 | 15.88 | 100.19 | 21.31 |
| | 92 | | leito | 15.24 | 9.88 | 5.27 | 26.25 | 114.42 | 23203.63 | 518.01 | 15.62 | 16.95 | 86.56 | 30.48 |
| | 93 | | leito | 12.39 | 9.43 | 7.54 | 29.57 | 111.33 | 27058.02 | 499.31 | 21.42 | 26.56 | 119.03 | 34.57 |
| | 94 | | leito | 13.36 | 8.33 | 6.04 | 22.46 | 98.92 | 23114.11 | 969.09 | 15.39 | 20.25 | 105.08 | 29.35 |
| 2017 / | 131 | | banco | 2.84 | 7.50 | 3.35 | 15.47 | 90.07 | 13354.27 | 360.14 | 9.94 | 7.88 | 48.70 | 17.34 |
| EH | 136 | | banco | 2.49 | 2.82 | 2.64 | 16.17 | 50.08 | 13000.51 | 223.78 | 9.68 | 7.48 | 45.59 | 18.02 |
| | 155 | | leito | 5.12 | 0.26 | 2.49 | 14.81 | 35.26 | 13168.35 | 194.51 | 8.26 | 4.02 | 46.21 | 16.93 |
| | 156 | | leito | 8.70 | 0.25 | 3.78 | 21.69 | 36.31 | 17808.75 | 261.97 | 12.64 | 9.07 | 57.97 | 25.23 |
| | 157 | | leito | 3.38 | < 0.25 | 4.65 | 21.27 | 33.41 | 18388.34 | 325.25 | 13.61 | 10.09 | 61.13 | 24.24 |
| | 158 | | leito | 9.70 | 0.25 | 4.38 | 24.23 | 28.04 | 21615.95 | 321.11 | 14.69 | 8.38 | 54.18 | 26.33 |
| | 159 | | leito | 7.97 | < 0.25 | 6.74 | 25.87 | 28.85 | 25570.86 | 361.03 | 16.23 | 13.07 | 67.31 | 32.18 |
| | 160 | | leito | 10.13 | < 0.25 | 3.62 | 18.96 | 23.55 | 18866.48 | 413.97 | 11.38 | 12.20 | 57.29 | 23.17 |
| 2016 / | 113 | < 63 µm | banco | 5.30 | < 0.25 | 3.97 | 21.49 | 19.56 | 18611.60 | 165.33 | 12.67 | 5.56 | 38.85 | 22.30 |
| ES | 114 | | banco | 8.37 | < 0.25 | 4.68 | 23.55 | 22.52 | 21874.37 | 310.79 | 14.16 | 8.13 | 47.59 | 24.29 |
| | 115 | | banco | 8.87 | < 0.25 | 5.51 | 24.28 | 22.08 | 23478.67 | 321.06 | 14.44 | 9.46 | 51.01 | 26.26 |
| | 101 | | leito | 9.26 | 5.14 | 6.72 | 32.42 | 103.32 | 25516.39 | 324.30 | 20.59 | 23.89 | 106.70 | 33.38 |
| | 102 | | leito | 17.92 | 5.75 | 6.58 | 34.88 | 127.83 | 25602.97 | 561.59 | 22.11 | 31.77 | 118.76 | 37.36 |
| | 103 | | leito | 23.14 | 9.25 | 7.34 | 29.53 | 208.03 | 27310.93 | 1083.36 | 20.05 | 32.18 | 123.98 | 35.49 |
| | 104 | | leito | 19.52 | 9.35 | 7.49 | 31.92 | 340.64 | 28084.93 | 998.30 | 21.83 | 46.42 | 162.14 | 40.09 |
| | 105 | | leito | 18.54 | 8.53 | 12.02 | 38.23 | 235.13 | 31268.45 | 1596.31 | 27.06 | 46.57 | 159.86 | 49.15 |
| | 106 | | leito | 25.31 | 17.79 | 9.91 | 42.77 | 326.65 | 32259.99 | 598.28 | 27.32 | 55.21 | 241.47 | 45.43 |
| 2017 / | 167 | | banco | 4.02 | < 0.25 | 4.93 | 21.08 | 20.68 | 16596.04 | 218.89 | 13.50 | 5.26 | 52.84 | 20.29 |
| EH | 168 | | banco | 3.12 | < 0.25 | 5.26 | 29.43 | 31.10 | 20113.86 | 249.71 | 17.15 | 13.57 | 64.51 | 27.08 |
| | 119 | | leito | 12.15 | < 0.25 | 5.91 | 28.03 | 218.46 | 25093.41 | 318.25 | 17.30 | 31.25 | 103.32 | 28.06 |
| | 120 | | leito | 7.82 | 0.28 | 4.12 | 29.71 | 36.12 | 20394.93 | 223.66 | 14.87 | 10.55 | 60.00 | 29.29 |
| | 121 | | leito | 6.13 | < 0.25 | 5.53 | 29.29 | 35.07 | 24709.04 | 369.83 | 16.33 | 11.48 | 68.09 | 31.62 |
| | 122 | | leito | 8.20 | < 0.25 | 5.92 | 43.20 | 21.60 | 27286.03 | 368.27 | 24.00 | 41.87 | 54.28 | 35.13 |
| | 123 | | leito | 8.11 | < 0.25 | 8.79 | 43.11 | 27.38 | 30429.39 | 659.59 | 25.54 | 38.34 | 67.53 | 42.41 |
| | 124 | | leito | 9.25 | 0.25 | 5.62 | 34.67 | 26.17 | 25349.80 | 357.42 | 18.71 | 28.88 | 80.05 | 33.40 |

Anexo L. Teores dos metais(oide) nas amostras de sedimentos (< 2 mm; < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, obtidos a partir do método de digestão parcial com *aqua regia*.

| ano/ | n° | fue a õ a | | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | V |
|--------|---------|-----------|-----------|--------|--------|-------|--------|--------|---------------------|--------|-------|--------|--------|-------|
| época | amostra | Iração | seamentos | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | | |
| 2016 / | 79 | 2 mm | banco | < 1.00 | 174.34 | 1.71 | 9.18 | 309.11 | 18355.42 | 356.13 | 3.74 | 179.07 | 188.65 | 19.06 |
| ES | 82 | | banco | < 1.00 | 23.93 | 2.39 | 11.98 | 146.72 | 17159.69 | 220.22 | 3.85 | 22.27 | 121.28 | 20.45 |
| | 87 | | banco | < 1.00 | 17.10 | 2.83 | 10.67 | 159.91 | 18792.02 | 259.66 | 3.25 | 17.88 | 127.72 | 20.83 |
| | 95 | | leito | < 1.00 | 8.50 | 2.45 | 10.46 | 110.76 | 17730.25 | 209.65 | 4.94 | 12.46 | 122.73 | 17.96 |
| | 96 | | leito | < 1.00 | 7.67 | 2.62 | 11.83 | 94.32 | 18030.26 | 231.07 | 3.68 | 9.42 | 92.93 | 19.50 |
| | 97 | | leito | < 1.00 | 6.77 | 1.93 | 8.16 | 92.64 | 15320.03 | 242.89 | 3.45 | 9.64 | 87.86 | 15.13 |
| | 98 | | leito | < 1.00 | 6.67 | 1.86 | 8.82 | 90.00 | 14846.88 | 191.47 | 2.89 | 7.19 | 77.94 | 13.88 |
| | 99 | | leito | < 1.00 | 6.73 | 2.34 | 9.92 | 87.30 | 15945.15 | 170.20 | 3.79 | 7.51 | 88.63 | 17.25 |
| | 100 | | leito | < 1.00 | 6.02 | 2.37 | 8.32 | 83.05 | 17410.96 | 218.28 | 2.46 | 6.35 | 99.36 | 16.43 |
| 2017 / | 146 | | banco | < 1.00 | < 0.25 | 2.38 | 9.54 | 27.57 | 19332.17 | 197.83 | 3.43 | 2.30 | 69.49 | 17.30 |
| EH | 152 | | banco | < 1.00 | 0.44 | 1.99 | 9.63 | 26.92 | 14765.55 | 163.61 | 3.86 | 4.15 | 65.09 | 17.38 |
| | 161 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 2.04 | 9.72 | 20.05 | 15975.70 | 184.60 | 3.78 | 4.81 | 74.71 | 17.03 |
| | 162 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 1.63 | 8.95 | 9.07 | 13216.68 | 158.96 | 2.66 | 1.27 | 44.89 | 16.74 |
| | 163 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 1.43 | 7.69 | 10.59 | 11792.84 | 168.65 | 2.64 | 2.42 | 48.57 | 14.83 |
| | 164 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 1.41 | 8.35 | 8.95 | 12688.92 | 154.52 | 2.35 | 5.24 | 47.56 | 13.67 |
| | 165 | | leito | 2.31 | < 0.25 | 2.99 | 13.71 | 19.94 | 18655.08 | 196.62 | 5.14 | 5.59 | 86.22 | 21.20 |
| | 166 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 1.98 | 8.58 | 10.61 | 17236.96 | 187.01 | 2.79 | 1.90 | 60.57 | 15.80 |
| 2016 / | 116 | < 63 µm | banco | 4.09 | < 0.25 | 2.70 | 12.25 | 25.08 | 16664.32 | 185.11 | 5.46 | 11.69 | 63.58 | 22.69 |
| ES | 117 | | banco | < 1.00 | < 0.25 | 2.59 | 12.78 | 34.33 | 13833.84 | 248.43 | 4.51 | 10.58 | 76.71 | 16.68 |
| | 118 | | banco | < 1.00 | < 0.25 | 2.85 | 21.01 | 28.20 | 14456.08 | 390.68 | 4.29 | 10.82 | 79.50 | 15.56 |
| | 107 | | leito | 9.17 | 13.08 | 6.51 | 23.42 | 305.18 | 23707.44 | 391.23 | 12.85 | 43.63 | 395.59 | 27.34 |
| | 108 | | leito | < 1.00 | 25.60 | 6.16 | 16.65 | 356.46 | 19020.29 | 271.60 | 8.54 | 43.80 | 140.84 | 23.29 |
| | 109 | | leito | 32.44 | 38.22 | 10.29 | 23.28 | 444.34 | 24907.69 | 830.49 | 13.38 | 69.26 | 335.06 | 37.16 |
| | 110 | | leito | < 1.00 | 17.09 | 6.97 | 30.65 | 351.51 | 19227.85 | 428.71 | 11.90 | 63.04 | 351.08 | 26.83 |
| | 111 | | leito | 57.00 | 20.84 | 12.05 | 43.49 | 339.41 | 28733.43 | 565.83 | 22.14 | 74.30 | 800.91 | 47.33 |
| | 112 | | leito | < 1.00 | 43.79 | 14.63 | 104.29 | 266.72 | 32830.65 | 654.22 | 5.33 | 132.00 | 420.60 | 59.55 |
| 2017 / | 169 | | banco | 1.88 | < 0.25 | 2.66 | 11.42 | 24.88 | 12175.37 | 158.76 | 5.33 | 11.15 | 71.76 | 14.82 |
| EH | 170 | | banco | < 1.00 | < 0.25 | 2.43 | 18.43 | 30.56 | 12896.46 | 191.39 | 5.63 | 12.57 | 79.18 | 14.92 |
| | 125 | | leito | 5.74 | < 0.25 | 4.26 | 20.57 | 58.81 | 18632.50 | 314.90 | 9.10 | 27.96 | 163.72 | 21.64 |
| | 126 | | leito | < 1.00 | < 0.25 | 2.44 | 13.08 | 18.14 | 15893.85 | 214.61 | 5.42 | 20.00 | 35.82 | 18.84 |
| | 127 | | leito | 9.38 | 40.81 | 3.74 | 18.05 | 167.74 | 16087.43 | 324.17 | 8.55 | 41.64 | 114.41 | 21.25 |
| | 128 | | leito | < 1.00 | 20.10 | 3.21 | 19.73 | 157.40 | 14004.98 | 245.44 | 9.34 | 42.37 | 101.75 | 17.64 |
| | 129 | | leito | 11.26 | 11.69 | 3.83 | 20.88 | 149.55 | 17111.88 | 247.01 | 8.77 | 29.24 | 181.30 | 22.05 |
| | 130 | | leito | < 1.00 | 8.07 | 4.35 | 37.43 | 134.51 | 19327.80 | 455.40 | 9.60 | 33.25 | 147.38 | 21.77 |

Anexo M. Teores dos metais(oide) nas amostras de sedimentos (< 2 mm; < 63 µm) para as duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela, obtidos a partir do método de digestão parcial com *aqua regia*.

Anexo N. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de *Tessier* adaptado nas amostras de solos, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

| n° | uso de | | | As (m | ng kg ⁻¹) | | | | | | Cd (| mg kg ⁻¹) | | |
|---------|----------|--------|--------|-------------|-----------------------|---------|-------|---|---------|---------|---------|-----------------------|---------|-------|
| amostra | solo | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | - | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 1 | olival | < 0.10 | < 0.10 | 2.99 | < 0.10 | 0.15 | 3.14 | - | 0.78 | 0.31 | 1.86 | 1.65 | 0.64 | 5.24 |
| 3 | horta | < 0.10 | 0.13 | 3.50 | < 0.10 | 3.96 | 7.59 | | 0.23 | 0.64 | 0.22 | 0.42 | 0.12 | 1.63 |
| 8 | fruteira | < 0.10 | 0.58 | 3.72 | < 0.10 | 3.76 | 8.06 | | 0.15 | 0.71 | 0.16 | 0.26 | 0.14 | 1.43 |
| 9 | vinha | < 0.10 | 1.13 | 1.26 | < 0.10 | 1.16 | 3.55 | | 0.14 | 0.54 | 0.39 | 0.18 | 0.28 | 1.52 |
| 12 | horta | < 0.10 | 0.36 | 8.70 | < 0.10 | 9.44 | 18.50 | | 0.05 | 0.28 | 0.36 | 0.18 | 0.22 | 1.09 |
| 13 | mato | < 0.10 | < 0.10 | 3.54 | < 0.10 | 7.78 | 11.31 | | 0.03 | 0.21 | 0.88 | 0.12 | 0.36 | 1.61 |
| 18 | mato | < 0.10 | 0.38 | 4.93 | < 0.10 | 2.53 | 7.84 | | 0.12 | 0.45 | 0.55 | 0.15 | 0.42 | 1.69 |
| 20 | vinha | < 0.10 | < 0.10 | 4.46 | < 0.10 | 9.31 | 13.76 | | 0.02 | 0.22 | 0.26 | 0.11 | 0.33 | 0.93 |
| 21 | fruteira | < 0.10 | 0.16 | 11.67 | < 0.10 | 14.91 | 26.74 | | 0.12 | 0.11 | 0.37 | 0.08 | 0.26 | 0.94 |
| 22 | fruteira | < 0.10 | < 0.10 | 1.94 | < 0.10 | 3.63 | 5.57 | | < 0.025 | 0.10 | 0.28 | 0.06 | < 0.025 | 0.44 |
| 25 | fruteira | < 0.10 | 0.22 | 5.78 | < 0.10 | 5.47 | 11.46 | | 0.21 | 0.13 | 0.25 | 0.11 | 0.05 | 0.75 |
| 27 | olival | < 0.10 | < 0.10 | 1.79 | < 0.10 | < 0.100 | 1.79 | | < 0.025 | 0.07 | 0.11 | 0.06 | < 0.025 | 0.25 |
| | | | | | | | | - | | | | | | |
| | | | | Co (n | 19 kg ⁻¹) | | | | | | Cr (i | mg kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 1 | olival | 2.30 | 2.00 | 2.01 | 0.52 | 2.26 | 9.09 | | 0.87 | < 0.025 | 3.85 | 6.94 | 21.58 | 33.24 |
| 3 | horta | 1.30 | 1.13 | 1.01 | 0.22 | 2.83 | 6.49 | | 0.61 | 0.16 | 0.90 | 2.74 | 13.89 | 18.29 |
| 8 | fruteira | 0.42 | 1.03 | 0.60 | 0.33 | 2.44 | 4.82 | | 0.25 | < 0.025 | < 0.025 | 1.40 | 12.61 | 14.26 |
| 9 | vinha | 0.32 | 0.38 | 0.32 | 0.16 | 0.69 | 1.87 | | 0.18 | < 0.025 | < 0.025 | 0.60 | 2.73 | 3.51 |
| 12 | horta | 2.87 | 1.00 | 0.91 | 0.43 | 2.72 | 7.94 | | 0.29 | < 0.025 | 2.48 | 1.61 | 14.54 | 18.92 |
| 13 | mato | 1.48 | 0.83 | 0.49 | 0.19 | 2.09 | 5.08 | | 0.37 | < 0.025 | 0.97 | 2.03 | 10.78 | 14.15 |
| 18 | mato | 1.03 | 2.10 | 0.49 | 0.30 | 1.25 | 5.18 | | 0.42 | < 0.025 | 2.67 | 3.01 | 8.99 | 15.09 |
| 20 | vinha | 0.83 | 0.30 | < 0.025 | < 0.025 | < 0.025 | 1.13 | | 0.48 | 0.08 | 4.60 | 6.39 | 17.20 | 28.75 |
| 21 | fruteira | 2.01 | 0.82 | 0.60 | 0.24 | 2.06 | 5.74 | | 1.32 | 0.20 | 3.14 | 4.19 | 15.15 | 24.00 |
| 22 | fruteira | 1.09 | 2.43 | 1.12 | 0.35 | 1.90 | 6.89 | | 1.06 | < 0.025 | 1.31 | 2.42 | 15.27 | 20.06 |
| 25 | fruteira | 1.85 | 2.08 | 0.67 | 0.26 | 1.22 | 6.08 | | 0.92 | 0.17 | 1.78 | 3.16 | 12.60 | 18.63 |
| 27 | olival | 1.33 | 1.93 | 0.67 | 0.24 | 2.18 | 6.34 | | 0.35 | < 0.025 | 0.19 | 1.31 | 20.35 | 22.21 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | C_{11} (m | $a k a^{-1}$ | | | | | | Eq.(1 | $ma ka^{-1}$ | | |

| | | | | Cu (m | g kg ') | | | | | Fe (| mg kg ⁻¹) | | |
|----|----------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|--------|--------|---------|-----------------------|----------|----------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 1 | olival | 19.11 | 22.49 | 15.20 | 13.94 | 30.85 | 101.59 | 681.53 | 190.72 | 4740.44 | 1458.37 | 18541.60 | 25612.65 |
| 3 | horta | 12.88 | 15.50 | 9.15 | 8.00 | 17.16 | 62.69 | 732.20 | 199.91 | 3596.95 | 991.53 | 14719.72 | 20240.32 |
| 8 | fruteira | 9.01 | 9.41 | 4.59 | 7.70 | 10.47 | 41.17 | 371.37 | 133.19 | 1649.58 | 824.06 | 12775.65 | 15753.85 |
| 9 | vinha | 8.15 | 7.34 | 4.49 | 7.50 | 4.45 | 31.93 | 457.52 | 93.36 | 1246.25 | 486.44 | 6814.66 | 9098.23 |
| 12 | horta | 6.93 | 6.93 | 4.99 | 6.57 | 11.80 | 37.22 | 430.35 | 391.85 | 3219.27 | 1458.59 | 15306.54 | 20806.60 |
| 13 | mato | 6.26 | 4.55 | 4.01 | 5.66 | 10.85 | 31.33 | 304.70 | 236.42 | 2089.09 | 961.75 | 12641.73 | 16233.68 |

| 18 | mato | 8.80 | 9.42 | 4.09 | 7.55 | 8.73 | 38.59 | 511.51 | 175.83 | 1712.35 | 1343.59 | 12898.73 | 16642.00 |
|----|----------|-------|-------|-------|------|---------|-------|--------|--------|---------|---------|----------|----------|
| 20 | vinha | 12.64 | 11.78 | 11.62 | 5.51 | < 0.025 | 41.54 | 48.02 | 314.45 | 5950.88 | 1970.10 | 14944.63 | 23228.06 |
| 21 | fruteira | 14.05 | 16.31 | 10.57 | 4.51 | 12.71 | 58.14 | 311.94 | 305.27 | 2889.69 | 1204.26 | 16001.37 | 20712.53 |
| 22 | fruteira | 5.35 | 6.15 | 4.07 | 3.68 | 8.72 | 27.97 | 520.46 | 126.66 | 4029.94 | 969.64 | 14542.39 | 20189.09 |
| 25 | fruteira | 12.02 | 14.14 | 6.15 | 3.78 | 13.79 | 49.87 | 506.97 | 247.79 | 3121.68 | 881.17 | 14313.84 | 19071.46 |
| 27 | olival | 7.19 | 7.85 | 6.54 | 4.58 | 16.93 | 43.08 | 304.15 | 151.11 | 1507.80 | 590.54 | 16082.78 | 18636.39 |

| | | | | Mn (m | g kg ⁻¹) | | | | | Ni (| mg kg ⁻¹) | | |
|----|----------|--------|--------|--------|----------------------|-------|--------|------|------|------|-----------------------|-------|-------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 1 | olival | 158.67 | 128.64 | 112.67 | 8.84 | 72.00 | 480.82 | 1.90 | 2.02 | 2.16 | 1.90 | 17.73 | 25.71 |
| 3 | horta | 105.01 | 75.62 | 15.45 | 5.04 | 45.49 | 246.61 | 0.86 | 0.89 | 1.20 | 1.17 | 11.30 | 15.42 |
| 8 | fruteira | 36.66 | 37.90 | 24.30 | 3.88 | 58.98 | 161.72 | 0.18 | 0.40 | 0.36 | 0.82 | 8.83 | 10.58 |
| 9 | vinha | 34.27 | 27.59 | 16.81 | 2.17 | 36.68 | 117.51 | 0.02 | 0.23 | 0.30 | 0.41 | 2.49 | 3.45 |
| 12 | horta | 108.93 | 26.71 | 17.41 | 4.41 | 56.69 | 214.15 | 0.82 | 1.44 | 1.70 | 1.54 | 8.04 | 13.53 |
| 13 | mato | 64.36 | 10.84 | 9.85 | 2.69 | 40.01 | 127.75 | 0.48 | 0.60 | 0.91 | 0.76 | 5.52 | 8.26 |
| 18 | mato | 83.08 | 78.77 | 16.10 | 5.25 | 47.39 | 230.58 | 0.36 | 0.70 | 0.20 | 0.87 | 5.77 | 7.90 |
| 20 | vinha | 30.20 | 3.20 | 5.98 | 1.08 | 26.70 | 67.16 | 0.05 | 3.26 | 2.76 | 1.39 | 1.53 | 9.00 |
| 21 | fruteira | 83.00 | 19.16 | 11.23 | 3.54 | 40.20 | 157.13 | 1.19 | 1.29 | 1.08 | 1.25 | 10.09 | 14.91 |
| 22 | fruteira | 73.97 | 86.76 | 69.18 | 5.48 | 30.33 | 265.71 | 0.97 | 1.13 | 1.99 | 1.17 | 10.83 | 16.09 |
| 25 | fruteira | 151.83 | 91.80 | 39.03 | 4.78 | 60.69 | 348.13 | 0.80 | 0.59 | 0.52 | 1.21 | 6.75 | 9.86 |
| 27 | olival | 54.12 | 25.22 | 16.55 | 2.64 | 96.19 | 194.73 | 0.49 | 0.49 | 0.55 | 1.04 | 12.14 | 14.70 |

| | | | | T 1 / | • 1s | | | | | - | 1 | | |
|----|----------|------|------|--------------|-----------------------|------|-------|-------|------|------|--------------|-------|-----|
| | | | | Pb (m | lg kg ⁻¹) | | | | | Zn (| $mg kg^{-1}$ | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | to |
| 1 | olival | 3.89 | 2.97 | 3.97 | 2.00 | 2.19 | 15.03 | 7.73 | 3.16 | 4.27 | 8.07 | 32.68 | 55. |
| 3 | horta | 3.24 | 2.14 | 2.06 | 0.70 | 2.44 | 10.59 | 7.01 | 3.40 | 3.77 | 6.64 | 32.71 | 53. |
| 8 | fruteira | 1.08 | 1.24 | 1.14 | 0.50 | 2.13 | 6.09 | 5.07 | 1.90 | 1.55 | 5.37 | 23.66 | 37 |
| 9 | vinha | 1.54 | 1.58 | 2.19 | 0.62 | 1.21 | 7.14 | 7.68 | 2.59 | 2.25 | 4.96 | 20.72 | 38 |
| 12 | horta | 2.26 | 2.06 | 2.47 | 0.59 | 2.15 | 9.53 | 4.19 | 2.56 | 3.29 | 3.46 | 22.45 | 35 |
| 13 | mato | 2.60 | 0.72 | 1.92 | 0.22 | 6.22 | 11.69 | 3.36 | 1.56 | 2.61 | 2.55 | 17.27 | 27 |
| 18 | mato | 2.90 | 3.56 | 2.26 | 0.33 | 1.87 | 10.92 | 10.02 | 5.44 | 1.85 | 6.92 | 25.82 | 50 |
| 20 | vinha | 2.24 | 0.97 | 2.51 | 0.32 | 3.01 | 9.05 | 5.87 | 2.68 | 3.80 | 4.10 | 2.55 | 19 |
| 21 | fruteira | 2.04 | 0.84 | 1.87 | 0.15 | 3.95 | 8.85 | 12.34 | 5.52 | 3.23 | 2.13 | 22.50 | 45 |
| 22 | fruteira | 1.08 | 1.37 | 5.32 | 0.13 | 3.11 | 11.02 | 4.13 | 3.22 | 4.67 | 2.42 | 22.56 | 37 |
| 25 | fruteira | 6.53 | 5.58 | 2.34 | 0.18 | 6.22 | 20.85 | 8.91 | 5.91 | 5.76 | 6.36 | 55.87 | 82 |
| 27 | olival | 1.63 | 0.99 | 1.20 | 0.14 | 1.43 | 5.40 | 2.32 | 1.66 | 1.92 | 1.80 | 25.74 | 33 |

| | | | | V (m | g kg ⁻¹) | | |
|---|--------|------|------|------|----------------------|-------|-------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 1 | olival | 0.24 | 0.84 | 9.77 | 3.94 | 22.82 | 37.61 |

| 3 | horta | 0.26 | 0.96 | 5.07 | 2.61 | 15.60 | 24.50 |
|----|----------|------|------|------|------|-------|-------|
| 8 | fruteira | 0.19 | 0.75 | 1.96 | 1.35 | 11.85 | 16.09 |
| 9 | vinha | 0.28 | 0.66 | 0.96 | 0.51 | 4.07 | 6.47 |
| 12 | horta | 0.37 | 1.52 | 3.62 | 2.08 | 14.89 | 22.49 |
| 13 | mato | 0.56 | 1.10 | 2.79 | 1.81 | 13.57 | 19.83 |
| 18 | mato | 0.33 | 1.34 | 1.84 | 2.66 | 13.10 | 19.26 |
| 20 | vinha | 0.07 | 1.33 | 8.44 | 4.64 | 20.69 | 35.16 |
| 21 | fruteira | 0.63 | 2.11 | 4.10 | 2.31 | 19.11 | 28.26 |
| 22 | fruteira | 0.24 | 0.93 | 5.44 | 2.09 | 16.80 | 25.51 |
| 25 | fruteira | 0.25 | 1.72 | 4.99 | 2.47 | 15.50 | 24.93 |
| 27 | olival | 0.33 | 2.14 | 3.51 | 2.17 | 19.51 | 27.65 |

Anexo N

Anexo O

| n° | uso de | | | As (m | g kg ⁻¹) | | | | | Cd | (mg kg ⁻¹) | | |
|---------|----------|--------|--------|--------|----------------------|--------|-------|---------|---------|------|------------------------|---------|-------|
| amostra | solo | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 33 | mato | < 0.10 | < 0.10 | 1.28 | < 0.10 | < 0.10 | 1.28 | 0.03 | 0.09 | 0.15 | 0.07 | 0.04 | 0.38 |
| 34 | forragem | < 0.10 | < 0.10 | 2.04 | < 0.10 | < 0.10 | 2.04 | 0.06 | 0.06 | 0.18 | 0.08 | < 0.025 | 0.39 |
| 37 | mato | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 0.00 | < 0.025 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | < 0.025 | 0.15 |
| 38 | forragem | < 0.10 | < 0.10 | 0.64 | < 0.10 | < 0.10 | 0.64 | < 0.025 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | < 0.025 | 0.14 |
| 43 | forragem | < 0.10 | < 0.10 | 1.24 | < 0.10 | < 0.10 | 1.24 | 0.03 | 0.01 | 0.10 | 0.04 | < 0.025 | 0.18 |
| 44 | fruteira | < 0.10 | < 0.10 | 3.72 | < 0.10 | < 0.10 | 3.72 | 0.05 | 0.05 | 0.38 | 0.08 | < 0.025 | 0.56 |
| 45 | vinha | < 0.10 | < 0.10 | 1.35 | < 0.10 | 1.79 | 3.14 | < 0.025 | 0.03 | 0.22 | 0.07 | < 0.025 | 0.33 |
| 49 | horta | < 0.10 | 0.29 | 2.82 | < 0.10 | < 0.10 | 3.11 | 0.13 | 0.08 | 0.21 | 0.07 | < 0.025 | 0.50 |
| 51 | vinha | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.22 | 0.04 | < 0.025 | 0.30 |
| 53 | fruteira | < 0.10 | < 0.10 | 0.19 | < 0.10 | < 0.10 | 0.19 | 0.03 | 0.02 | 0.12 | 0.05 | < 0.025 | 0.22 |
| 55 | forragem | < 0.10 | < 0.10 | 3.66 | < 0.10 | 0.70 | 4.36 | 0.11 | 0.05 | 0.23 | 0.07 | < 0.025 | 0.46 |
| 60 | horta | < 0.10 | 1.38 | 2.61 | < 0.10 | 1.22 | 5.22 | 0.06 | 0.23 | 0.18 | 0.10 | < 0.025 | 0.56 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Co (m | g kg ⁻¹) | | | | | Cr (| mg kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 33 | mato | 2.02 | 1.22 | 0.84 | 0.45 | 2.68 | 7.21 | 0.41 | < 0.025 | 0.82 | 1.86 | 4.80 | 7.90 |
| 34 | forragem | 6.08 | 5.35 | 2.45 | 1.23 | 3.09 | 18.19 | 0.97 | 0.13 | 2.50 | 5.00 | 9.23 | 17.83 |
| 37 | mato | 1.13 | 3.03 | 1.20 | 2.23 | 4.42 | 12.01 | 0.43 | 0.09 | 0.40 | 2.88 | 6.22 | 10.01 |
| 38 | forragem | 1.57 | 1.26 | 0.66 | 1.60 | 5.09 | 10.18 | 0.34 | < 0.025 | 0.10 | 1.46 | 9.31 | 11.20 |
| 43 | forragem | 1.23 | 0.95 | 0.35 | 0.49 | 3.76 | 6.80 | 0.11 | < 0.025 | 0.18 | 0.96 | 5.63 | 6.87 |
| 44 | fruteira | 1.96 | 1.17 | 1.16 | 0.63 | 5.23 | 10.15 | 0.46 | < 0.025 | 0.56 | 1.62 | 8.55 | 11.20 |
| 45 | vinha | 1.55 | 2.43 | 0.95 | 0.35 | 0.53 | 5.81 | 0.23 | < 0.025 | 0.13 | 1.02 | 3.94 | 5.31 |
| 49 | horta | 2.76 | 2.74 | 1.02 | 0.83 | 2.68 | 10.03 | 0.74 | < 0.025 | 0.72 | 3.03 | 5.54 | 10.03 |
| 51 | vinha | 2.54 | 1.85 | 0.74 | 0.54 | 2.35 | 8.02 | 0.42 | < 0.025 | 0.08 | 3.27 | 6.03 | 9.80 |
| 53 | fruteira | 3.67 | 2.08 | 1.04 | 0.80 | 3.33 | 10.92 | 0.56 | < 0.025 | 0.28 | 2.92 | 6.26 | 10.01 |
| 55 | forragem | 1.95 | 2.17 | 0.81 | 0.93 | 6.04 | 11.90 | 0.30 | < 0.025 | 0.06 | 2.58 | 9.71 | 12.64 |
| 60 | horta | 0.38 | 2.00 | 1.02 | 0.57 | 4.12 | 8.08 | < 0.02 | < 0.025 | 0.94 | 1.92 | 4.24 | 7.10 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Cu (m | g kg ⁻¹) | | | | | Fe (| mg kg ⁻¹) | | |

Anexo O. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de Tessier adaptado nas amostras de solos, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| | • | | | Cu (m | o ko -1) | | | - | | | Fe (1 | mg kg ⁻¹) | | |
|----|----------|---|---|-------|---------------------|------------|-------|---|---------|--------|---------|-----------------------|----------|----------|
| | | #1 | #2 | #3 | <u>= #6 /</u> #1 | #5 | total | - | #1 | #2 | #3 | #/ | #5 | total |
| 22 | mata | π1 0 <u></u> | π <i>2</i> <u> </u> <u> </u> | 19.07 | 7 10 | πJ 6.02 | 50.17 | - | 641.65 | 520.99 | 1006 52 | 1020.20 | 12516.07 | 17806.45 |
| 33 | mato | 0.00 | 8.40 | 10.97 | 1.19 | 0.95 | 30.17 | | 041.03 | 329.00 | 2000.33 | 1232.32 | 12310.07 | 1/800.43 |
| 34 | forragem | 10.94 | 14.30 | 20.69 | 7.39 | 5.51 | 58.83 | | 1363.37 | 397.39 | 5890.88 | 1737.17 | 10866.71 | 20255.52 |
| 37 | mato | 8.62 | 9.56 | 7.96 | 7.31 | 0.24 | 33.69 | | 1182.59 | 944.87 | 3249.66 | 1047.32 | 11327.32 | 17751.76 |
| 38 | forragem | 6.60 | 8.19 | 10.75 | 5.27 | 6.47 | 37.28 | | 889.06 | 359.09 | 1471.46 | 493.27 | 14235.86 | 17448.75 |
| 43 | forragem | 8.86 | 12.32 | 12.57 | 5.07 | 5.38 | 44.21 | | 849.07 | 413.95 | 2237.90 | 529.59 | 16473.68 | 20504.19 |
| 44 | fruteira | 18.23 | 19.29 | 21.05 | 4.77 | 4.56 | 67.91 | | 958.76 | 240.42 | 3296.86 | 572.42 | 16319.74 | 21388.20 |
| 45 | vinha | 11.94 | 10.42 | 3.51 | 3.39 | 0.06 | 29.32 | | 333.27 | 269.27 | 742.52 | 651.16 | 7414.20 | 9410.42 |

| 49 | horta | 16.78 | 14.99 | 51.90 | 6.67 | 4.36 | 94.70 | 609.36 | 261.15 | 3897.78 | 558.66 | 7697.61 | 13024.56 |
|----|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|--------|--------|---------|--------|----------|----------|
| 51 | vinha | 12.77 | 14.08 | 11.85 | 2.43 | 0.84 | 41.98 | 485.68 | 375.10 | 2205.24 | 370.60 | 11328.16 | 14764.78 |
| 53 | fruteira | 12.04 | 9.50 | 7.93 | 2.49 | 2.22 | 34.18 | 997.74 | 754.16 | 1563.73 | 862.65 | 13729.08 | 17907.35 |
| 55 | forragem | 7.28 | 6.05 | 28.77 | 4.57 | 0.05 | 46.72 | 700.76 | 185.16 | 2805.96 | 470.70 | 13461.51 | 17624.09 |
| 60 | horta | 3.79 | 7.76 | 34.01 | 4.60 | 5.76 | 55.92 | 22.42 | 816.71 | 2457.36 | 866.14 | 13240.84 | 17403.46 |

| | | | | Mn (m | g kg ⁻¹) | | | | | Ni (1 | mg kg ⁻¹) | | |
|----|----------|--------|-------|-------|----------------------|--------|--------|--------|---------|-------|-----------------------|------|-------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 33 | mato | 20.67 | 17.43 | 8.87 | 5.42 | 58.30 | 110.69 | 0.80 | 1.49 | 0.57 | 1.23 | 3.64 | 7.72 |
| 34 | forragem | 87.80 | 45.32 | 31.13 | 5.27 | 29.25 | 198.78 | 0.80 | 0.95 | 0.76 | 1.45 | 4.05 | 8.01 |
| 37 | mato | 28.26 | 13.24 | 12.59 | 12.07 | 70.52 | 136.69 | < 0.02 | 0.28 | 0.14 | 1.37 | 2.35 | 4.13 |
| 38 | forragem | 53.42 | 13.92 | 10.34 | 6.01 | 81.44 | 165.12 | < 0.02 | 0.16 | 0.17 | 0.41 | 3.58 | 4.32 |
| 43 | forragem | 76.89 | 15.77 | 10.23 | 7.51 | 118.21 | 228.62 | < 0.02 | < 0.025 | 0.19 | 0.37 | 2.36 | 2.93 |
| 44 | fruteira | 106.23 | 38.67 | 34.04 | 7.62 | 96.23 | 282.80 | < 0.02 | 0.11 | 0.46 | 0.47 | 3.74 | 4.77 |
| 45 | vinha | 53.17 | 50.26 | 11.15 | 4.11 | 55.92 | 174.60 | < 0.02 | < 0.025 | 0.33 | 0.81 | 1.52 | 2.66 |
| 49 | horta | 97.47 | 40.17 | 29.86 | 5.09 | 27.10 | 199.70 | 0.25 | 0.35 | 0.35 | 0.46 | 2.59 | 4.00 |
| 51 | vinha | 69.53 | 24.60 | 11.24 | 3.27 | 40.26 | 148.90 | < 0.02 | 0.09 | 0.17 | 0.57 | 2.24 | 3.07 |
| 53 | fruteira | 53.81 | 14.87 | 4.65 | 5.20 | 56.05 | 134.59 | 0.07 | 0.16 | 0.15 | 0.88 | 2.81 | 4.07 |
| 55 | forragem | 64.96 | 21.24 | 13.68 | 4.57 | 55.87 | 160.33 | 0.13 | 0.68 | 0.69 | 0.83 | 3.81 | 6.15 |
| 60 | horta | 39.10 | 23.31 | 9.55 | 4.77 | 60.61 | 137.35 | < 0.02 | 0.90 | 1.36 | 0.73 | 3.59 | 6.58 |

| | - | | | Pb (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Zn (1 | ng kg ⁻¹) | | |
|----|----------|------|------|--------|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 33 | mato | 9.59 | 1.29 | 4.64 | 0.51 | 4.83 | 20.86 | 7.56 | 4.64 | 2.26 | 3.88 | 29.60 | 47.94 |
| 34 | forragem | 8.26 | 2.22 | 2.76 | 0.17 | 0.86 | 14.27 | 13.33 | 9.02 | 8.92 | 5.90 | 24.93 | 62.11 |
| 37 | mato | 1.96 | 0.48 | 1.83 | 0.07 | 1.21 | 5.56 | 6.02 | 4.28 | 3.18 | 4.22 | 19.48 | 37.17 |
| 38 | forragem | 4.83 | 0.49 | 0.47 | 0.02 | 3.35 | 9.16 | 4.80 | 3.50 | 1.86 | 2.67 | 34.41 | 47.25 |
| 43 | forragem | 3.84 | 1.03 | 3.60 | 0.04 | 2.97 | 11.48 | 8.14 | 5.19 | 5.51 | 2.67 | 29.41 | 50.91 |
| 44 | fruteira | 5.80 | 1.26 | 4.40 | 0.15 | 5.47 | 17.07 | 7.93 | 4.09 | 3.30 | 2.89 | 33.71 | 51.91 |
| 45 | vinha | 5.20 | 3.50 | 1.34 | 0.45 | 2.89 | 13.39 | 7.27 | 4.03 | 3.60 | 2.85 | 16.65 | 34.40 |
| 49 | horta | 7.93 | 1.32 | 10.06 | 0.35 | 3.72 | 23.37 | 29.78 | 16.22 | 10.64 | 4.78 | 23.07 | 84.50 |
| 51 | vinha | 1.78 | 0.48 | 1.56 | 0.01 | 0.26 | 4.10 | 9.67 | 5.55 | 3.42 | 2.81 | 22.60 | 44.05 |
| 53 | fruteira | 2.07 | 0.21 | 1.10 | 0.09 | 4.11 | 7.59 | 12.46 | 7.49 | 2.95 | 4.18 | 30.18 | 57.26 |
| 55 | forragem | 4.87 | 0.41 | 4.92 | 0.13 | 6.14 | 16.47 | 12.57 | 10.35 | 6.20 | 4.27 | 38.38 | 71.77 |
| 60 | horta | 2.82 | 2.22 | 0.89 | 1.86 | 7.21 | 15.00 | 14.72 | 24.04 | 12.15 | 4.14 | 40.43 | 95.48 |

| | | | | V (mg kg ⁻¹) | | | | | | |
|----|----------|------|------|--------------------------|------|-------|-------|--|--|--|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | | | |
| 33 | mato | 4.97 | 4.39 | 8.55 | 5.03 | 11.79 | 34.73 | | | |
| 34 | forragem | 1.14 | 3.63 | 7.88 | 4.81 | 7.50 | 24.97 | | | |

| Allexo U | А | nexo | 0 |
|----------|---|------|---|
|----------|---|------|---|

| 37 | mato | 1.02 | 1.33 | 3.05 | 4.56 | 11.23 | 21.19 |
|----|----------|------|------|------|------|-------|-------|
| 38 | forragem | 0.65 | 0.74 | 2.29 | 2.62 | 17.80 | 24.11 |
| 43 | forragem | 1.08 | 1.79 | 3.46 | 2.99 | 21.85 | 31.17 |
| 44 | fruteira | 0.45 | 1.54 | 4.97 | 2.81 | 20.74 | 30.51 |
| 45 | vinha | 0.22 | 0.83 | 0.79 | 1.30 | 6.47 | 9.60 |
| 49 | horta | 0.54 | 0.87 | 3.46 | 1.75 | 6.61 | 13.23 |
| 51 | vinha | 0.46 | 1.21 | 1.75 | 1.93 | 10.49 | 15.84 |
| 53 | fruteira | 1.41 | 1.68 | 1.61 | 3.56 | 12.99 | 21.25 |
| 55 | forragem | 0.51 | 0.64 | 2.92 | 2.60 | 15.38 | 22.05 |
| 60 | horta | 0.21 | 1.03 | 4.70 | 1.78 | 10.73 | 18.45 |

| n° | épocas | | | As (mg | (kg ⁻¹) | | | | | Cd (1 | mg kg ⁻¹) | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|----------------------|--------|--------|---------|---------|---------|-----------------------|----------|----------|
| amostra | amost. | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 89 | ES | < 0.10 | 0.49 | 3.07 | < 0.10 | 1.02 | 4.58 | 4.02 | 5.01 | 8.10 | 0.11 | 0.28 | 17.51 |
| 90 | | < 0.10 | 1.00 | 4.87 | < 0.10 | 8.01 | 13.88 | 5.04 | 3.01 | < 0.025 | 5.08 | 0.79 | 13.91 |
| 91 | | < 0.10 | 1.21 | 5.15 | < 0.10 | 3.26 | 9.62 | 4.06 | 3.01 | 1.11 | 1.89 | 0.83 | 10.89 |
| 92 | | < 0.10 | < 0.10 | 8.75 | < 0.10 | 6.87 | 15.62 | 4.81 | 2.02 | 1.04 | 0.82 | 0.77 | 9.45 |
| 93 | | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 12.57 | 12.57 | 3.01 | 3.03 | 1.04 | 1.08 | 0.70 | 8.85 |
| 94 | | < 0.10 | 0.82 | 9.39 | < 0.10 | 5.32 | 15.53 | 3.07 | 2.02 | 1.13 | 1.10 | 0.12 | 7.44 |
| 155 | EH | < 0.10 | 0.36 | 2.79 | < 0.10 | 1.08 | 4.23 | < 0.025 | < 0.025 | < 0.025 | 0.09 | < 0.025 | 0.09 |
| 156 | | < 0.10 | 3.32 | 4.63 | < 0.10 | < 0.10 | 7.94 | 0.15 | 0.00 | 0.07 | 0.10 | < 0.025 | 0.33 |
| 157 | | < 0.10 | 1.53 | 3.10 | < 0.10 | 0.27 | 4.90 | 0.10 | 0.27 | < 0.025 | 0.08 | < 0.025 | 0.44 |
| 158 | | < 0.10 | 0.10 | 6.85 | < 0.10 | 2.79 | 9.74 | < 0.025 | 0.06 | 0.12 | 0.10 | < 0.025 | 0.28 |
| 159 | | < 0.10 | 0.04 | 5.67 | < 0.10 | 1.71 | 7.42 | 0.01 | < 0.025 | < 0.025 | 0.08 | < 0.025 | 0.10 |
| 160 | | < 0.10 | 6.75 | 2.23 | < 0.10 | 1.88 | 10.86 | 0.03 | < 0.025 | < 0.025 | 0.11 | < 0.025 | 0.14 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Co (mg | ; kg ⁻¹) | | | | | Cr (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 89 | ES | 0.71 | 0.67 | 0.47 | 0.23 | 1.68 | 3.76 | 0.43 | < 0.025 | 0.32 | 3.51 | 10.03 | 14.29 |
| 90 | | 0.87 | 0.86 | 0.35 | 0.14 | 1.77 | 3.99 | 0.88 | 0.13 | 0.35 | 3.11 | 12.63 | 17.11 |
| 91 | | 1.07 | 1.18 | 0.53 | 0.34 | 1.53 | 4.64 | 0.42 | 0.10 | 0.45 | 4.25 | 12.88 | 18.10 |
| 92 | | 1.62 | 1.23 | 0.67 | 0.14 | 2.54 | 6.20 | 0.73 | 0.18 | 1.84 | 5.25 | 16.33 | 24.32 |
| 93 | | 1.07 | 2.47 | 1.19 | 0.28 | 3.88 | 8.89 | 0.57 | 0.19 | 1.88 | 7.40 | 18.18 | 28.22 |
| 94 | | 1.52 | 1.59 | 0.95 | 0.32 | 2.90 | 7.29 | 0.65 | 0.34 | 1.81 | 3.89 | 15.33 | 22.02 |
| 155 | EH | 0.66 | 0.79 | 0.37 | 0.18 | 0.84 | 2.85 | 1.08 | 0.45 | 0.42 | 3.29 | 7.42 | 12.66 |
| 156 | | 1.21 | 0.66 | 0.37 | 0.73 | 2.19 | 5.15 | 0.17 | < 0.025 | 0.99 | 4.77 | 14.62 | 20.54 |
| 157 | | 1.87 | 1.07 | 0.53 | 0.50 | 1.99 | 5.96 | 0.13 | < 0.025 | 1.44 | 4.24 | 14.28 | 20.09 |
| 158 | | 0.94 | 1.40 | 0.54 | 0.18 | 2.16 | 5.21 | 0.69 | 0.42 | 1.73 | 3.90 | 16.98 | 23.73 |
| 159 | | 1.10 | 1.87 | 1.13 | 0.39 | 3.87 | 8.36 | 0.40 | 0.32 | 2.51 | 5.02 | 13.84 | 22.09 |
| 160 | | 0.68 | 1.25 | 0.73 | 0.21 | 1.58 | 4.46 | 0.57 | 0.24 | 1.63 | 3.74 | 12.86 | 19.03 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Cu (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Fe (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 89 | ES | 39.97 | 67.54 | 25.75 | 20.34 | 22.51 | 176.11 | 641.25 | 810.36 | 1393.46 | 1300.69 | 10714.42 | 14860.19 |
| 90 | | 55.92 | 42.61 | 14.65 | 10.84 | 18.08 | 142.09 | 1221.27 | 1423.13 | 793.40 | 1036.67 | 12715.08 | 17189.54 |
| 91 | | 29.55 | 38.10 | 18.62 | 12.00 | 20.14 | 118.40 | 797.74 | 1146.19 | 951.72 | 1990.25 | 10292.32 | 15178.22 |
| 92 | | 23.05 | 31.09 | 14.52 | 8.72 | 29.22 | 106.60 | 986.54 | 1223.62 | 2472.96 | 2499.33 | 16216.54 | 23398.99 |

94

26.34

19.50

25.89

19.74

15.43

18.83

7.42

6.92

32.90

19.28

107.98

84.27

837.85

1165.37

1351.89

1408.41

2672.01

3792.97

2326.96

1627.17

21001.52

15846.79

Anexo P. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de *Tessier* adaptado nas amostras de sedimentos (< 2 mm), bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

28190.22

23840.71

| 155 | EH | 15.29 | 7.68 | 6.12 | 2.37 | 1.00 | 32.45 | 1084.76 | 1577.73 | 1553.69 | 1607.57 | 6751.35 | 12575.10 |
|-----|----|--------------|--------------|-------------|--------------------|--------------|----------|---------|---------|---------|-----------------------|----------|----------|
| 156 | | 5.72 | 2.40 | 14.13 | 6.82 | 6.26 5.16 | 35.32 | 523.17 | 2284.86 | 2239.83 | 1211.46 | 12314.21 | 185/3.53 |
| 15/ | | 5.40 | 5.12 2.45 | 15.97 | 3.07 | 5.10 | 31.37 | 499.13 | 2050.20 | 2041.14 | 1212.71 | 10900.89 | 10729.05 |
| 150 | | 4.20 | 5.45 2.59 | 4.01 | 2.29 | 11.22 | 20.05 | 550.85 | 13/3.34 | 2005.20 | 1957.70 | 15202.75 | 19728.03 |
| 159 | | 5.19 4 20 | 2.38 | 5.01 | 2.14 | 6.06 | 23.04 | 629.92 | 1004.23 | 3073.19 | 2290.09 | 13391.70 | 25512.88 |
| 100 | | 4.20 | 5.01 | 5.29 | 2.41 | 0.90 | 22.40 | 038.85 | 1427.93 | 1907.82 | 1307.42 | 11055.81 | 10375.85 |
| | | | | Mn (mg | kg ⁻¹) | | | | | Ni (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 89 | ES | 44.49 | 15.42 | 8.24 | 8.15 | 105.17 | 181.47 | 0.33 | 1.70 | 1.10 | 1.21 | 7.64 | 11.97 |
| 90 | | 203.52 | 45.40 | 10.65 | 9.85 | 149.50 | 418.92 | 0.88 | 5.95 | 1.20 | 0.80 | 6.97 | 15.80 |
| 91 | | 265.40 | 57.62 | 12.77 | 12.32 | 77.57 | 425.67 | 0.65 | 1.37 | 1.02 | 1.81 | 6.64 | 11.51 |
| 92 | | 202.68 | 70.55 | 34.36 | 11.28 | 178.05 | 496.92 | 0.92 | 2.63 | 1.72 | 1.44 | 11.06 | 17.78 |
| 93 | | 190.88 | 129.80 | 29.93 | 6.05 | 112.72 | 469.39 | 1.10 | 2.93 | 2.65 | 1.51 | 14.44 | 22.63 |
| 94 | | 372.06 | 99.30 | 44.88 | 27.25 | 398.90 | 942.39 | 0.67 | 5.97 | 2.20 | 0.92 | 6.14 | 15.90 |
| 155 | EH | 70.34 | 25.58 | 11.56 | 10.83 | 73.38 | 191.70 | 0.59 | 1.79 | 1.50 | 1.10 | 3.75 | 8.72 |
| 156 | | 92.16 | 19.45 | 9.32 | 14.57 | 98.32 | 233.82 | 1.14 | 2.04 | 2.74 | 1.89 | 8.74 | 16.55 |
| 157 | | 183.71 | 29.57 | 11.44 | 12.86 | 92.30 | 329.87 | 0.85 | 1.19 | 1.26 | 1.51 | 8.02 | 12.82 |
| 158 | | 107.05 | 34.63 | 21.97 | 10.71 | 136.66 | 311.02 | 0.24 | 1.26 | 2.39 | 1.47 | 10.08 | 15.44 |
| 159 | | 161.69 | 60.60 | 29.83 | 8.72 | 96.56 | 357.40 | 0.50 | 3.17 | 3.89 | 2.68 | 9.75 | 19.99 |
| 160 | | 126.19 | 52.54 | 30.94 | 15.80 | 168.88 | 394.35 | 0.32 | 1.90 | 6.59 | 1.66 | 5.47 | 15.93 |
| | | | | Pb (mg | kg ⁻¹) | | | | | Zn (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | <u> </u> | #5 | total |
| 89 | ES | 6.07 | 4.03 | 2.45 | 0.92 | 3.61 | 17.08 | 10.78 | 8.94 | 9.40 | 8.03 | 67.78 | 104.94 |
| 90 | | 8.12 | 4.41 | 0.08 | 0.34 | 6.47 | 19.42 | 21.96 | 12.73 | 5.79 | 5.05 | 65.17 | 110.69 |
| 91 | | 5.62 | 4.03 | 1.59 | 0.40 | 3.80 | 15.43 | 14.02 | 11.47 | 7.72 | 7.80 | 57.11 | 98.12 |
| 92 | | 4.83 | 4.59 | 0.42 | 0.65 | 3.77 | 14.26 | 7.79 | 7.26 | 7.44 | 3.58 | 49.48 | 75.55 |
| 93 | | 6.82 | 10.62 | 1.69 | 0.41 | 4.83 | 24.37 | 9.96 | 9.09 | 9.39 | 4.43 | 82.76 | 115.64 |
| 94 | | 9.11 | 5.09 | 2.89 | 0.68 | 2.84 | 20.61 | 12.08 | 10.49 | 11.20 | 5.21 | 64.98 | 103.96 |
| 155 | EH | 1.81 | 1.11 | < 0.03 | 0.17 | 1.06 | 4.15 | 8.11 | 7.99 | 4.84 | 2.93 | 19.78 | 43.65 |
| 156 | | 2.78 | 1.34 | 2.46 | 0.36 | 0.69 | 7.63 | 10.43 | 6.94 | 4.77 | 4.50 | 31.80 | 58.43 |
| 157 | | 5.91 | 3.08 | 1.69 | 0.57 | 1.31 | 12.57 | 9.86 | 8.92 | 7.45 | 4.76 | 37.42 | 68.40 |
| 158 | | 3.52 | 3.12 | 1.81 | 0.37 | 0.68 | 9.50 | 7.19 | 6.43 | 4.99 | 4.75 | 35.37 | 58.72 |
| 159 | | 5.98 | 5.88 | < 0.025 | 0.35 | 2.15 | 14.37 | 4.52 | 6.18 | 6.85 | 3.45 | 45.84 | 66.84 |
| 160 | | 6.23 | 5.07 | < 0.025 | 0.57 | 2.04 | 13.91 | 6.40 | 7.90 | 7.60 | 4.47 | 34.57 | 60.94 |
| | | | | V (m | Ira -1) | | <u> </u> | | | | | | |
| | | #1 | #2 | v (mg #2 | <u>kg ')</u> #1 | #5 | total | | | | | | |
| 20 | EC | #1 | #2 | #3 | #4 | #3 | 17.24 | | | | | | |
| 89 | ES | 0.44 | 1./3 | 1.51 | 2.03 | 11.55 | 17.24 | | | | | | |

ES

17.24 11.53

| 90 | | 0.91 | 2.86 | 1.34 | 1.94 | 12.50 | 19.55 |
|-----|----|------|------|------|------|-------|-------|
| 91 | | 0.32 | 2.62 | 1.52 | 3.62 | 11.44 | 19.52 |
| 92 | | 0.24 | 3.89 | 4.01 | 3.90 | 17.61 | 29.65 |
| 93 | | 0.18 | 3.27 | 3.53 | 4.60 | 22.32 | 33.90 |
| 94 | | 0.49 | 2.17 | 4.07 | 2.93 | 16.47 | 26.13 |
| 155 | EH | 0.68 | 3.57 | 1.99 | 2.69 | 8.38 | 17.31 |
| 156 | | 0.86 | 3.26 | 3.33 | 3.14 | 13.79 | 24.38 |
| 157 | | 0.51 | 3.34 | 3.22 | 3.29 | 13.54 | 23.89 |
| 158 | | 0.27 | 3.64 | 3.75 | 3.11 | 14.45 | 25.23 |
| 159 | | 0.22 | 4.70 | 0.06 | 6.65 | 21.48 | 33.11 |
| 160 | | 0.36 | 3.32 | 3.76 | 3.81 | 10.92 | 22.16 |

Anexo P

| n° | épocas | | | As (n | ng kg ⁻¹) | | | | | Cd (r | ng kg ⁻¹) | | |
|---------|--------|--------|------|-------|-----------------------|-------|-------|---------|---------|---------|-----------------------|---------|-------|
| amostra | amost. | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 101 | ES | < 0.10 | 2.11 | 4.39 | < 0.10 | 5.53 | 12.03 | 2.22 | 1.11 | 0.91 | 0.39 | < 0.025 | 4.63 |
| 102 | | < 0.10 | 5.43 | 6.78 | < 0.10 | 8.31 | 20.52 | 1.40 | 3.15 | 0.16 | 1.14 | < 0.025 | 5.85 |
| 103 | | < 0.10 | 2.99 | 14.71 | < 0.10 | 8.19 | 25.90 | 5.37 | 2.06 | 0.51 | 1.14 | < 0.025 | 9.09 |
| 104 | | < 0.10 | 3.29 | 8.30 | < 0.10 | 12.12 | 23.70 | 4.49 | 2.13 | 1.28 | 0.92 | < 0.025 | 8.82 |
| 105 | | < 0.10 | 0.88 | 5.65 | < 0.10 | 9.86 | 16.38 | 3.25 | 2.02 | 1.11 | 2.07 | 0.17 | 8.62 |
| 106 | | < 0.10 | 1.94 | 7.98 | < 0.10 | 15.51 | 25.43 | 7.42 | 5.12 | 1.10 | 2.10 | 0.75 | 16.49 |
| 119 | EH | < 0.10 | 2.06 | 3.28 | < 0.10 | 10.61 | 15.95 | 0.21 | 0.27 | 0.08 | 0.09 | < 0.025 | 0.64 |
| 120 | | < 0.10 | 4.31 | 1.93 | < 0.10 | 2.83 | 9.08 | 0.22 | 0.10 | 0.03 | 0.09 | < 0.025 | 0.44 |
| 121 | | < 0.10 | 2.27 | 1.23 | < 0.10 | 4.26 | 7.77 | 0.18 | 0.02 | < 0.025 | 0.09 | < 0.025 | 0.28 |
| 122 | | < 0.10 | 1.78 | 4.04 | < 0.10 | 6.47 | 12.30 | 0.14 | < 0.025 | 0.12 | 0.08 | < 0.025 | 0.35 |
| 123 | | < 0.10 | 1.24 | 5.13 | < 0.10 | 6.83 | 13.20 | 0.15 | < 0.025 | 0.06 | 0.08 | < 0.025 | 0.29 |
| 124 | | < 0.10 | 3.52 | 5.15 | < 0.10 | 1.35 | 10.02 | 0.34 | 0.15 | 0.05 | 0.13 | < 0.025 | 0.67 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Co (n | ng kg ⁻¹) | | | | | Cr (n | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 101 | ES | 1.70 | 1.59 | 0.73 | 0.67 | 3.58 | 8.27 | 1.06 | 0.28 | 1.21 | 7.41 | 20.34 | 30.30 |
| 102 | | 1.88 | 1.15 | 0.73 | 0.86 | 2.73 | 7.35 | 0.82 | 0.76 | 1.96 | 6.25 | 23.18 | 32.98 |
| 103 | | 2.06 | 1.71 | 0.87 | 0.75 | 3.09 | 8.48 | 0.20 | 0.10 | 1.28 | 4.57 | 19.81 | 25.96 |
| 104 | | 3.11 | 3.65 | 0.71 | 0.76 | 4.10 | 12.33 | < 0.02 | 0.11 | 1.74 | 5.61 | 23.13 | 30.58 |
| 105 | | 2.67 | 4.05 | 1.73 | 1.24 | 3.30 | 12.98 | < 0.02 | 0.20 | 2.93 | 6.88 | 22.08 | 32.09 |
| 106 | | 2.82 | 3.61 | 0.99 | 0.79 | 4.28 | 12.50 | 1.57 | 0.25 | 2.92 | 6.70 | 30.18 | 41.62 |
| 119 | EH | 1.88 | 1.85 | 0.52 | 0.80 | 2.73 | 7.78 | 0.10 | 0.24 | 0.76 | 6.76 | 18.87 | 26.73 |
| 120 | | 1.64 | 0.80 | 0.26 | 0.92 | 4.15 | 7.77 | < 0.025 | < 0.025 | 0.11 | 5.06 | 22.78 | 27.95 |
| 121 | | 2.54 | 1.38 | 0.35 | 0.83 | 3.60 | 8.70 | < 0.025 | < 0.025 | 0.08 | 5.60 | 19.70 | 25.38 |
| 122 | | 2.11 | 1.66 | 0.57 | 0.71 | 3.00 | 8.06 | 1.89 | 1.68 | 4.00 | 12.68 | 24.13 | 44.37 |
| 123 | | 1.73 | 2.31 | 0.93 | 0.92 | 4.16 | 10.05 | 0.54 | 0.98 | 3.98 | 10.81 | 25.50 | 41.81 |
| 124 | | 1.44 | 2.86 | 0.91 | 0.37 | 0.41 | 6.00 | 0.99 | 1.35 | 4.06 | 9.97 | 17.08 | 33.44 |
| | | | | Cuin | ng kg -1) | | | | | Fe (n | ng kg -1) | | |
| | | | "0 | | | | 1 | | "2 | 10 (1 | | | 1 |

Anexo Q. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de *Tessier* adaptado nas amostras de sedimentos (< 63 µm), bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

| | | | | Cu (m | ıg kg ⁻¹) | | | | | Fe (1 | ng kg ⁻¹) | | |
|-----|----|--------|-------|--------|-----------------------|-------|--------|---------|---------|---------|-----------------------|----------|----------|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 101 | ES | 20.57 | 22.05 | 40.76 | 6.97 | 7.99 | 98.34 | 284.30 | 2133.52 | 2347.68 | 1866.62 | 19664.90 | 26297.01 |
| 102 | | 32.27 | 14.16 | 50.25 | 15.73 | 8.18 | 120.59 | 1257.66 | 2771.72 | 3200.72 | 1488.46 | 17519.01 | 26237.58 |
| 103 | | 46.31 | 18.15 | 97.72 | 17.39 | 25.81 | 205.38 | 349.42 | 1771.48 | 4220.43 | 2313.14 | 19501.24 | 28155.72 |
| 104 | | 106.49 | 65.75 | 122.73 | 12.88 | 36.37 | 344.23 | 74.29 | 2649.34 | 3187.52 | 2096.46 | 19057.69 | 27065.29 |
| 105 | | 63.65 | 42.15 | 86.68 | 14.67 | 20.94 | 228.08 | 219.87 | 3282.40 | 4539.57 | 2695.38 | 21318.03 | 32055.24 |
| 106 | | 71.94 | 60.72 | 96.62 | 17.58 | 68.69 | 315.56 | 354.01 | 2605.34 | 2977.74 | 2149.95 | 23816.39 | 31903.42 |

| 119 120 121 | EH | 62.92 5.77 5.40 | 99.16 3.10 2.80 | 35.95 9.23 8.53 | 14.81 5.92 3.86 | 12.26 9.16 9.59 | 225.10 33.18 30.18 | 345.25 244.54 312.54 | 2703.08 2171.38 2292.83 | 1348.58 992.18 1210.14 | 1855.12 1159.36 1963.68 | 18824.38 14177.52 17642.01 | 25076.40 18744.98 23421.20 |
|-------------------|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 122 | | 3.08 | 1.85 | 6.98 | 1.68 | 10.25 | 23.84 | 583.34 | 2351.25 | 3020.62 | 2893.31 | 17457.61 | 26306.13 |
| 123 | | 2.53 | 2.11 | 12.08 | 3.38 | 12.62 | 32.73 | 486.55 | 2788.00 | 3287.70 | 2322.79 | 21042.91 | 29927.95 |
| 124 | | 2.95 | 2.78 | 15.63 | 2.77 | 1.76 | 25.89 | 214.59 | 7077.38 | 6298.37 | 3060.92 | 6343.46 | 22994.72 |
| | | | | Mn (m | 19 kg ⁻¹) | | | | | Ni (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 101 | ES | 173.44 | 27.44 | 7.88 | 9.35 | 103.57 | 321.69 | 0.94 | 1.34 | 1.09 | 2.24 | 15.52 | 21.14 |
| 102 | | 371.59 | 74.55 | 18.54 | 9.57 | 99.24 | 573.49 | 3.04 | 2.59 | 1.67 | 1.90 | 13.36 | 22.56 |
| 103 | | 693.58 | 168.55 | 78.81 | 26.60 | 159.15 | 1126.69 | 2.92 | 1.26 | 1.92 | 2.59 | 16.14 | 24.83 |
| 104 | | 619.42 | 304.69 | 52.70 | 24.49 | 164.18 | 1165.49 | 3.32 | 2.28 | 1.60 | 2.60 | 14.80 | 24.61 |
| 105 | | 782.13 | 460.09 | 134.12 | 37.51 | 178.01 | 1591.87 | 3.04 | 3.07 | 1.86 | 3.24 | 15.05 | 26.26 |
| 106 | | 352.19 | 85.83 | 22.63 | 15.61 | 154.30 | 630.57 | 1.84 | 2.05 | 1.47 | 2.87 | 18.62 | 26.85 |
| 119 | EH | 180.17 | 35.03 | 5.55 | 10.51 | 92.27 | 323.53 | 1.22 | 1.34 | 0.65 | 2.62 | 14.61 | 20.44 |
| 120 | | 84.19 | 17.06 | 3.90 | 7.92 | 99.17 | 212.24 | 1.76 | 1.57 | 0.39 | 2.23 | 13.55 | 19.49 |
| 121 | | 199.66 | 34.01 | 4.81 | 10.04 | 85.58 | 334.10 | 1.45 | 1.39 | 0.41 | 2.31 | 13.38 | 18.95 |
| 122 | | 228.79 | 38.85 | 12.67 | 13.82 | 92.43 | 386.55 | 1.56 | 1.18 | 1.24 | 4.09 | 13.82 | 21.89 |
| 123 | | 456.06 | 9.01 | 36.65 | 23.61 | 174.00 | 699.33 | 1.44 | 2.11 | 2.72 | 3.94 | 18.53 | 28.73 |
| 124 | | 227.16 | 70.38 | 23.08 | 8.42 | 23.05 | 352.09 | 2.49 | 4.07 | 4.69 | 3.07 | 5.17 | 19.49 |
| | | | | Ph (m | o ko ⁻¹) | | | | | Zn (i | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | <u>8 ~ 6)</u> #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 101 | ES | 6.06 | 6.60 | 5.17 | 0.54 | 8.70 | 27.07 | 16.26 | 14.21 | 8.73 | 4.80 | 63.10 | 107.10 |
| 102 | _~ | 14.23 | 3.74 | 1.49 | 2.07 | 11.41 | 32.95 | 31.99 | 16.56 | 10.41 | 5.73 | 60.59 | 125.28 |
| 103 | | 6.21 | 4.96 | 11.09 | 2.42 | 8.70 | 33.38 | 31.34 | 15.68 | 11.50 | 6.97 | 63.35 | 128.85 |
| 104 | | 8.57 | 10.02 | 9.58 | 2.53 | 21.13 | 51.83 | 48.74 | 30.48 | 11.19 | 5.93 | 66.62 | 162.95 |
| 105 | | 8.61 | 14.27 | 4.91 | 1.76 | 9.27 | 38.82 | 31.85 | 22.63 | 13.11 | 7.02 | 70.02 | 144.63 |
| 106 | | 15.64 | 14.37 | 2.50 | 1.68 | 16.33 | 50.53 | 35.38 | 26.24 | 16.38 | 9.73 | 129.02 | 216.75 |
| 119 | EH | 12.05 | 10.59 | 3.69 | 0.76 | 8.83 | 35.93 | 40.74 | 23.23 | 5.29 | 4.53 | 35.56 | 109.35 |
| 120 | | 1.58 | 1.79 | 0.76 | 0.66 | 5.37 | 10.15 | 10.31 | 6.86 | 1.95 | 2.74 | 33.31 | 55.17 |
| 121 | | 2.60 | 2.25 | 0.25 | 0.71 | 6.70 | 12.51 | 13.74 | 9.37 | 2.87 | 4.11 | 41.01 | 71.11 |
| 122 | | 18.49 | 12.83 | 7.70 | 1.35 | 9.08 | 49.44 | 7.26 | 5.81 | 4.40 | 3.75 | 33.68 | 54.89 |
| 123 | | 9.57 | 11.07 | 5.13 | 1.42 | 13.71 | 40.89 | 4.58 | 6.03 | 5.97 | 4.24 | 52.91 | 73.72 |
| 124 | | 12.45 | 10.12 | 1.38 | 2.74 | 2.74 | 29.44 | 15.18 | 21.01 | 14.09 | 6.38 | 16.87 | 73.54 |
| | | | | V (m | o ko -1) | | | | | | | | |
| | | | | v | ~ ~ ~ / | | | | | | | | |
| | | #1 | #2 | #3 | <u>= **5 /</u> #4 | #5 | total | | | | | | |

| 101 | | 0.53 | 4.53 | 3.05 | 2.97 | 17.23 | 28.30 |
|-----|----|--------|------|------|------|-------|-------|
| 102 | | 2.43 | 4.76 | 5.60 | 3.44 | 19.41 | 35.64 |
| 103 | | 0.75 | 2.41 | 5.11 | 3.58 | 19.38 | 31.23 |
| 104 | | 0.42 | 5.58 | 6.24 | 3.98 | 22.19 | 38.40 |
| 105 | | < 0.02 | 5.35 | 8.25 | 4.68 | 24.06 | 42.34 |
| 119 | EH | 0.77 | 3.99 | 1.56 | 2.51 | 15.48 | 24.31 |
| 120 | | 0.91 | 3.78 | 1.65 | 2.35 | 15.47 | 24.16 |
| 121 | | 0.85 | 3.75 | 2.08 | 3.43 | 19.05 | 29.16 |
| 122 | | 1.28 | 5.29 | 4.79 | 4.31 | 19.11 | 34.78 |
| 123 | | 0.59 | 6.17 | 7.00 | 4.61 | 27.40 | 45.78 |
| 124 | | 0.80 | 8.20 | 9.25 | 4.44 | 5.65 | 28.34 |

Anexo Q

Anexo R

Anexo R. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de *Tessier* adaptado nas amostras de sedimentos (< 2 mm), bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| n° | épocas | | | As (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Cd (| mg kg ⁻¹) | | |
|---------|--------|---------|---------|---------|----------------------|---------|--------|---------|---------|--------------|--|----------|----------|
| amostra | amost. | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 95 | ES | < 0.100 | 0.15 | 0.56 | < 0.100 | < 0.100 | 0.71 | 3.21 | 2.83 | < 0.025 | 2.08 | < 0.025 | 8.12 |
| 96 | | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.00 | 3.68 | 2.67 | < 0.025 | 1.07 | < 0.025 | 7.42 |
| 97 | | < 0.100 | < 0.100 | 0.64 | < 0.100 | < 0.100 | 0.64 | 4.01 | 1.87 | < 0.025 | 0.98 | < 0.025 | 6.86 |
| 98 | | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.00 | 1.88 | 2.88 | < 0.025 | 1.07 | < 0.025 | 5.83 |
| 99 | | < 0.100 | 0.54 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.54 | 1.71 | 1.85 | 0.43 | 3.07 | 0.41 | 7.47 |
| 100 | | < 0.100 | 0.17 | 0.31 | < 0.100 | < 0.100 | 0.47 | 3.56 | 0.92 | < 0.025 | 0.86 | < 0.025 | 5.35 |
| 161 | EH | < 0.100 | 0.37 | 0.33 | < 0.100 | < 0.100 | 0.70 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.025 | 0.07 | < 0.025 | 0.07 |
| 162 | | < 0.100 | 0.69 | 0.07 | < 0.100 | < 0.100 | 0.76 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.025 | 0.07 | < 0.025 | 0.07 |
| 163 | | < 0.100 | 0.48 | 1.10 | < 0.100 | < 0.100 | 1.58 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.025 | 0.08 | < 0.025 | 0.08 |
| 164 | | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.00 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.025 | 0.06 | < 0.025 | 0.06 |
| 165 | | < 0.100 | 1.53 | 0.97 | < 0.100 | < 0.100 | 2.50 | 0.05 | < 0.02 | < 0.025 | 0.07 | < 0.025 | 0.12 |
| 166 | | < 0.100 | 0.37 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.37 | < 0.02 | < 0.02 | < 0.025 | 0.07 | < 0.025 | 0.07 |
| | | | | | . 1 | | | | | | 1 | | |
| | | | | Co (mg | g kg ⁻¹) | | | | | <u>Cr (1</u> | $\operatorname{mg} \operatorname{kg}^{-1}$) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 95 | ES | 0.51 | 0.35 | 0.33 | 0.23 | 0.82 | 2.24 | 0.52 | < 0.025 | 0.88 | 1.80 | 6.03 | 9.24 |
| 96 | | 0.19 | 0.26 | 0.24 | 0.08 | 0.48 | 1.25 | 0.37 | < 0.025 | 0.18 | 1.96 | 8.09 | 10.61 |
| 97 | | 0.41 | 0.42 | 0.34 | 0.17 | 0.84 | 2.18 | 0.38 | < 0.025 | 0.14 | 1.84 | 4.95 | 7.31 |
| 98 | | 0.22 | 0.32 | 0.30 | 0.07 | 0.78 | 1.69 | 0.35 | < 0.025 | 0.10 | 2.42 | 5.27 | 8.14 |
| 99 | | 0.41 | 0.36 | 0.33 | 0.17 | 0.98 | 2.24 | 0.49 | < 0.025 | 0.30 | 1.73 | 6.41 | 8.93 |
| 100 | | 0.37 | 0.39 | 0.34 | 0.16 | 0.75 | 2.01 | 1.08 | 0.21 | 0.98 | 1.98 | 3.61 | 7.86 |
| 161 | EH | 0.39 | 0.39 | 0.17 | 0.10 | 0.46 | 1.50 | 0.19 | 0.10 | 0.87 | 2.21 | 5.10 | 8.48 |
| 162 | | 0.09 | 0.27 | 0.17 | 0.11 | 0.41 | 1.05 | 0.03 | 0.99 | 0.79 | 2.01 | 5.32 | 9.13 |
| 163 | | 0.30 | 0.38 | 0.26 | 0.12 | 0.41 | 1.46 | 0.03 | 0.29 | 0.68 | 2.19 | 4.47 | 7.64 |
| 164 | | 0.07 | 0.23 | 0.21 | 0.08 | 0.71 | 1.31 | 0.12 | 0.09 | 0.67 | 1.88 | 5.19 | 7.96 |
| 165 | | 0.68 | 0.75 | 0.27 | 0.29 | 0.55 | 2.55 | 0.53 | 0.15 | 0.23 | 3.57 | 8.63 | 13.11 |
| 166 | | 0.44 | 0.48 | 0.35 | 0.16 | 0.57 | 1.99 | 0.99 | 0.40 | 0.17 | 2.37 | 4.01 | 7.93 |
| | | | | Cu (mg | σ kσ ⁻¹) | | | | | Fe (1 | mo ko ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 95 | ES | 36.49 | 42.12 | 19.50 | 11.85 | 1.57 | 111.53 | 1301.84 | 1291.00 | 1272.39 | 1073.64 | 12153.86 | 17092.73 |
| 96 | | 24.31 | 33.03 | 22.60 | 10.86 | 0.18 | 90.98 | 2026.49 | 2504.31 | 1945.47 | 2382.16 | 20364.45 | 29222.88 |
| 97 | | 23.34 | 40.39 | 15.84 | 9.39 | 0.53 | 89.50 | 1305.90 | 1470.36 | 1562.79 | 1832.35 | 8921.68 | 15093.08 |
| 98 | | 24.02 | 39.00 | 12.23 | 8.77 | 0.33 | 84.35 | 964.99 | 1192.53 | 926.41 | 1134.36 | 9697.36 | 13915.65 |
| 99 | | 25.96 | 36.20 | 18.68 | 8.36 | 0.12 | 89.33 | 846.45 | 1312.34 | 731.74 | 1267.01 | 12223.89 | 16381.43 |
| 100 | | 26.44 | 34.58 | 15.18 | 6.16 | 0.11 | 82.47 | 980.14 | 1600.61 | 1410.44 | 1162.69 | 11937.48 | 17091.35 |

| 1.61 | | 6.60 | 5 50 | 4.04 | 1.01 | 0.00 | 10.17 | 001 67 | 1000 71 | 1115.06 | 1000.05 | 0000 10 | 12004 40 |
|------|----|--------|-------|---------|--------------------|---------|--------|---------|---------|---------|-----------------------|----------|----------|
| 161 | EH | 6.69 | 5.50 | 4.04 | 1.91 | 0.02 | 18.17 | 801.67 | 1809.71 | 1115.36 | 1328.25 | 8939.42 | 13994.40 |
| 162 | | 2.47 | 1.78 | 4.18 | 0.84 | 0.05 | 9.32 | 675.18 | 1719.86 | 1667.82 | 1440.65 | 8070.52 | 13574.04 |
| 163 | | 3.04 | 2.52 | 3.16 | 0.99 | < 0.025 | 9.71 | 479.42 | 1138.60 | 1381.34 | 1329.13 | 6561.11 | 10889.59 |
| 164 | | 2.98 | 2.60 | 2.83 | 0.80 | < 0.025 | 9.21 | 472.92 | 1095.08 | 481.40 | 996.95 | 9959.66 | 13006.01 |
| 165 | | 7.00 | 4.04 | 4.18 | 2.03 | 0.18 | 17.43 | 1196.80 | 2527.94 | 1124.52 | 2283.14 | 10139.81 | 17272.21 |
| 166 | | 3.69 | 2.96 | 2.60 | 0.92 | < 0.025 | 10.17 | 1205.43 | 2689.65 | 301.56 | 2499.76 | 10403.11 | 17099.51 |
| | | | | Mn (mg | kg ⁻¹) | | | | | Ni (1 | ng kg -1) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | <u>#4</u> | #5 | total | #1 | #2 | #3 | <u>#4</u> | #5 | total |
| 95 | ES | 48 46 | 16.27 | 5 73 | 8.06 | 115.09 | 193.60 | 0.21 | 0.51 | 0.50 | 0.32 | 2.11 | 3 65 |
| 96 | 25 | 47.69 | 26.72 | 13 43 | 14 59 | 112.03 | 215.17 | < 0.021 | 0.23 | 1.01 | 0.44 | 1.26 | 2 94 |
| 97 | | 71 75 | 22.76 | 12.86 | 19.03 | 110.59 | 237.00 | < 0.02 | 1 10 | 2.04 | 0.40 | 1.18 | 4 72 |
| 98 | | 28.90 | 16.48 | 7 19 | 11.96 | 119.63 | 184 16 | < 0.02 | 1.28 | 0.58 | 0.60 | 1 35 | 3.80 |
| 99 | | 38 38 | 16.10 | 6 94 | 6 14 | 104 77 | 173 17 | 0.04 | 0.60 | 0.56 | 0.35 | 1.33 | 3 23 |
| 100 | | 113.89 | 25.13 | 8 74 | 4 68 | 61 70 | 214 15 | < 0.02 | 0.21 | 0.39 | 0.22 | 1.80 | 2.61 |
| 161 | EH | 72.11 | 23.86 | 5.67 | 10.77 | 70.89 | 183.31 | < 0.02 | 0.23 | 0.17 | 0.52 | 1.30 | 2.22 |
| 162 | | 45.96 | 25.77 | 13.50 | 11.36 | 61.47 | 158.06 | < 0.02 | 0.06 | 0.37 | 1.05 | 0.89 | 2.38 |
| 163 | | 61.01 | 21.41 | 10.51 | 8.56 | 55.14 | 156.63 | < 0.02 | 0.06 | 0.69 | 0.48 | 1.03 | 2.27 |
| 164 | | 27.35 | 15.34 | 7.23 | 7.81 | 98.69 | 156.42 | < 0.02 | < 0.025 | 0.40 | 0.51 | 1.45 | 2.36 |
| 165 | | 97.45 | 30.41 | 3.88 | 13.38 | 39.97 | 185.09 | 0.05 | 0.44 | 0.35 | 0.72 | 2.94 | 4.51 |
| 166 | | 88.57 | 33.14 | 9.88 | 7.69 | 41.55 | 180.83 | < 0.02 | < 0.025 | 0.19 | 0.30 | 0.59 | 1.08 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Pb (mg | kg ⁻¹) | | | | | Zn (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 95 | ES | 3.47 | 1.96 | 1.22 | 0.41 | 4.09 | 11.15 | 29.48 | 15.61 | 8.22 | 6.74 | 52.83 | 112.88 |
| 96 | | 3.74 | 1.60 | 1.61 | 0.61 | 0.59 | 8.15 | 16.77 | 10.47 | 8.68 | 7.75 | 41.78 | 85.45 |
| 97 | | 3.08 | 2.27 | 0.12 | 0.77 | 3.26 | 9.50 | 20.33 | 11.53 | 9.07 | 8.39 | 36.71 | 86.03 |
| 98 | | 2.46 | 1.62 | 0.95 | 0.59 | 0.66 | 6.27 | 13.66 | 9.09 | 6.19 | 6.24 | 40.41 | 75.60 |
| 99 | | 2.61 | 1.29 | 0.10 | 0.51 | 2.82 | 7.34 | 17.78 | 11.10 | 8.53 | 5.48 | 46.40 | 89.29 |
| 100 | | 3.84 | 2.09 | 0.05 | 0.51 | 1.08 | 7.58 | 18.54 | 12.07 | 8.13 | 5.57 | 40.62 | 84.93 |
| 161 | EH | 2.88 | 2.10 | < 0.025 | 0.28 | 0.18 | 5.45 | 18.54 | 17.17 | 5.29 | 5.11 | 31.00 | 77.12 |
| 162 | | 0.56 | 0.32 | 0.45 | 0.15 | 0.17 | 1.65 | 7.68 | 7.06 | 5.92 | 5.45 | 18.38 | 44.49 |
| 163 | | 1.14 | 0.69 | 0.45 | 0.18 | 0.58 | 3.04 | 7.72 | 7.60 | 5.70 | 4.19 | 16.83 | 42.03 |
| 164 | | 1.31 | 1.25 | < 0.025 | 0.28 | 1.96 | 4.80 | 5.85 | 5.46 | 4.34 | 3.38 | 25.71 | 44.74 |
| 165 | | 3.62 | 1.26 | 0.35 | 0.30 | 0.53 | 6.07 | 25.91 | 23.46 | 3.89 | 6.96 | 22.65 | 82.87 |
| 166 | | 0.99 | 0.50 | < 0.025 | 0.17 | 0.64 | 2.30 | 13.81 | 12.53 | 7.10 | 5.68 | 23.04 | 62.16 |
| | | | | V (mg | kσ ⁻¹) | | | | | | | | |

| | | v (ing kg) | | | | | | | | | | |
|----|----|-------------|------|------|------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | | | | | |
| 95 | ES | 0.83 | 1.67 | 1.06 | 1.60 | 12.25 | 17.41 | | | | | |

| 96 | | 1.04 | 2.04 | 1.71 | 2.55 | 10.87 | 18.22 |
|-----|----|------|------|------|------|-------|-------|
| 97 | | 0.96 | 2.32 | 1.71 | 2.25 | 8.71 | 15.95 |
| 98 | | 0.84 | 1.59 | 1.00 | 1.66 | 9.35 | 14.45 |
| 99 | | 0.75 | 1.68 | 1.23 | 1.93 | 13.10 | 18.69 |
| 100 | | 0.51 | 1.78 | 1.07 | 1.58 | 10.87 | 15.80 |
| 161 | EH | 0.55 | 3.34 | 1.30 | 3.53 | 6.84 | 15.56 |
| 162 | | 0.41 | 2.21 | 1.96 | 2.66 | 8.89 | 16.12 |
| 163 | | 0.26 | 1.87 | 1.60 | 2.61 | 8.17 | 14.52 |
| 164 | | 0.22 | 1.06 | 0.53 | 1.34 | 8.49 | 11.63 |
| 165 | | 0.69 | 2.95 | 1.02 | 4.75 | 8.56 | 17.96 |
| 166 | | 0.54 | 3.14 | 0.85 | 3.34 | 9.06 | 16.93 |

Anexo S. Teores dos metais(oide) para cada fração geoquímica extraída pelo método de *Tessier* adaptado nas amostras de sedimentos (< 63 µm), bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| n° | épocas | | | As (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Cd (1 | mg kg ⁻¹) | | |
|---------|--------|---------|---------|----------|----------------------|---------|--------|---------|---------|----------|---------------------------------|----------|----------|
| amostra | amost. | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 108 | ES | < 0.100 | < 0.100 | 1.69 | < 0.100 | < 0.100 | 1.69 | 10.04 | 9.10 | 2.90 | 3.06 | 1.87 | 26.97 |
| 107 | | < 0.100 | < 0.100 | 2.73 | < 0.100 | 6.32 | 9.05 | 4.39 | 4.07 | 1.82 | 1.13 | 0.50 | 11.92 |
| 109 | | < 0.100 | 1.94 | 21.18 | < 0.100 | 7.48 | 30.60 | 11.37 | 8.14 | 4.25 | 5.11 | 3.78 | 32.65 |
| 110 | | < 0.100 | 0.26 | 0.67 | < 0.100 | < 0.100 | 0.93 | 10.06 | 5.67 | 2.80 | 4.05 | 1.02 | 23.61 |
| 111 | | < 0.100 | 0.10 | 29.78 | < 0.100 | 26.87 | 56.74 | 9.29 | 3.13 | 2.23 | 4.11 | 1.64 | 20.40 |
| 112 | | < 0.100 | < 0.100 | 2.11 | < 0.100 | < 0.100 | 2.11 | 5.35 | 3.06 | 1.02 | 2.08 | 0.78 | 12.29 |
| 125 | EH | < 0.100 | 0.90 | 6.25 | < 0.100 | < 0.100 | 7.15 | 0.30 | 0.06 | 0.12 | 0.11 | < 0.025 | 0.58 |
| 126 | | < 0.100 | < 0.100 | 1.38 | < 0.100 | < 0.100 | 1.38 | 0.03 | < 0.025 | 0.05 | 0.09 | < 0.025 | 0.17 |
| 127 | | < 0.100 | 0.88 | 6.20 | < 0.100 | 4.14 | 11.23 | 0.20 | 0.05 | 0.19 | 0.13 | < 0.025 | 0.57 |
| 128 | | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | < 0.100 | 0.00 | 8.05 | 6.75 | 2.90 | 3.09 | 1.75 | 22.53 |
| 129 | | < 0.100 | 1.55 | 10.87 | < 0.100 | < 0.100 | 12.42 | 4.24 | 5.05 | 1.21 | 1.13 | < 0.025 | 11.63 |
| 130 | | < 0.100 | < 0.100 | 3.88 | < 0.100 | < 0.100 | 3.88 | 3.21 | 2.14 | 1.03 | 0.96 | 0.83 | 8.16 |
| | | | | <u> </u> | 1 1 | | | | | <u> </u> | 1 1 | | |
| | | | "0 | Co (mg | g kg ⁻¹) | | 1 | | "2 | <u> </u> | $\frac{\text{mg kg}^{-1}}{\mu}$ | | 1 |
| 100 | - | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 108 | ES | 1.22 | 1.20 | 0.49 | 0.48 | 3.08 | 6.46 | < 0.025 | < 0.025 | < 0.025 | 2.63 | 14.46 | 17.10 |
| 107 | | 1.85 | 1.33 | 1.15 | 0.47 | 2.37 | 7.17 | 1.34 | < 0.025 | 4.66 | 7.23 | 12.22 | 25.44 |
| 109 | | 2.79 | 2.38 | 0.72 | 0.59 | 2.36 | 8.84 | < 0.02 | 0.07 | 2.05 | 7.50 | 12.73 | 22.34 |
| 110 | | 0.82 | 0.98 | 0.26 | 0.24 | 1.48 | 3.77 | 0.39 | 0.23 | 0.87 | 6.73 | 16.18 | 24.40 |
| 111 | | 1.60 | 1.43 | 0.69 | 0.46 | 2.04 | 6.22 | 1.75 | 0.81 | 6.97 | 10.37 | 21.95 | 41.85 |
| 112 | | 8.26 | 4.00 | 2.15 | 2.05 | 5.70 | 22.15 | 8.89 | 5.39 | 34.80 | 48.24 | 61.67 | 158.99 |
| 125 | EH | 2.10 | 1.43 | 0.73 | 0.50 | 2.17 | 6.93 | 0.52 | < 0.025 | 2.33 | 6.19 | 13.28 | 22.33 |
| 126 | | 0.71 | 0.89 | 0.37 | 0.53 | 1.73 | 4.21 | < 0.025 | < 0.025 | 0.18 | 4.14 | 8.20 | 12.52 |
| 127 | | 1.26 | 1.16 | 0.61 | 0.60 | 2.10 | 5.73 | 0.17 | < 0.025 | 1.42 | 4.74 | 12.44 | 18.77 |
| 128 | | 0.67 | 0.98 | 0.87 | 0.29 | 1.63 | 4.44 | < 0.025 | < 0.025 | 1.72 | 6.09 | 9.68 | 17.49 |
| 129 | | 0.65 | 1.12 | 0.76 | 0.46 | 1.70 | 4.68 | 0.38 | 0.06 | 4.31 | 6.42 | 10.73 | 21.91 |
| 130 | | 1.01 | 1.58 | 1.34 | 0.49 | 1.99 | 6.42 | 2.25 | 1.09 | 14.76 | 8.82 | 12.62 | 39.54 |
| | | | | Cu (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Fe (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | <u>, 8 /</u> #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | <u> </u> | #5 | total |
| 108 | ES | 36.08 | 29.31 | 241.39 | 28.87 | 48.76 | 384.41 | 369.64 | 1314.60 | 2361.67 | 762.59 | 15741.31 | 20549.82 |
| 107 | | 48.63 | 17.19 | 169.43 | 30.19 | 30.17 | 295.61 | 1082.88 | 1539.88 | 1842.33 | 1018.21 | 15694.71 | 21178.02 |
| 109 | | 84.04 | 64.65 | 190.58 | 34.49 | 31.54 | 405.29 | 503.06 | 2465.29 | 3823.74 | 1762.91 | 17172.33 | 25727.33 |
| 110 | | 123.22 | 75.55 | 221.29 | 24.88 | 26.71 | 471.65 | 197.61 | 1436.33 | 1637.44 | 995.03 | 15696.05 | 19962.47 |
| 111 | | 27.63 | 14.20 | 156.48 | 14.51 | 15.00 | 227.81 | 285.00 | 2024.10 | 3710.18 | 1323.40 | 21523.48 | 28866.16 |
| 112 | | 43.15 | 11.01 | 143.46 | 20.64 | 21.99 | 240.25 | 956.85 | 3275.01 | 8161.44 | 2433.28 | 37719.15 | 52545.73 |

| 125 | EH | 5.84 | 2.40 | 31.93 | 7.38 | 14.34 | 61.89 | 317.47 | 1025.45 | 2185.48 | 854.71 | 13002.11 | 17385.22 |
|-----|----|-----------|------------|--------|----------------------|-------|----------------|--------|----------------|-----------|--------------------------------|----------------|-----------------|
| 126 | | 1.00 | 0.86 | 11.16 | 1.45 | 4.48 | 18.95 | 183.68 | 1007.91 | 3682.32 | 1138.68 | 9140.42 | 15153.01 |
| 127 | | 14.53 | 6.24 | 90.63 | 14.68 | 37.59 | 163.67 | 282.62 | 901.63 | 1755.59 | 940.79 | 11425.56 | 15306.19 |
| 128 | | 10.88 | 5.33 | 118.00 | 15.59 | 18.34 | 168.14 | 155.25 | 1091.28 | 795.27 | 866.22 | 10286.75 | 13194.77 |
| 129 | | 10.10 | 4.53 | 102.85 | 14.95 | 16.44 | 148.87 | 202.63 | 1350.37 | 2263.55 | 1165.42 | 12436.92 | 17418.88 |
| 130 | | 8.17 | 3.89 | 103.99 | 11.26 | 15.25 | 142.57 | 60.10 | 1138.46 | 3342.32 | 1057.39 | 13204.19 | 18802.46 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Mn (mg | g kg ⁻¹) | | | | | Ni (1 | ng kg ⁻¹) | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total |
| 108 | ES | 133.42 | 33.10 | 12.67 | 5.94 | 72.73 | 257.85 | < 0.02 | 1.13 | 1.49 | 0.95 | 6.72 | 10.29 |
| 107 | | 234.25 | 55.60 | 16.14 | 10.46 | 87.15 | 403.61 | 2.07 | 3.12 | 2.88 | 1.91 | 6.85 | 16.84 |
| 109 | | 620.48 | 151.04 | 26.49 | 19.97 | 68.24 | 886.22 | 0.89 | 1.43 | 1.49 | 2.46 | 6.44 | 12.71 |
| 110 | | 260.95 | 84.09 | 10.14 | 8.33 | 73.59 | 437.11 | 0.31 | 0.85 | 0.54 | 1.98 | 7.76 | 11.44 |
| 111 | | 358.32 | 95.31 | 21.57 | 14.20 | 96.08 | 585.47 | 1.49 | 2.70 | 2.79 | 2.44 | 13.11 | 22.53 |
| 112 | | 649.63 | 89.43 | 22.32 | 19.22 | 56.36 | 836.96 | 3.48 | 1.74 | 3.11 | 5.87 | 12.79 | 26.99 |
| 125 | EH | 225.09 | 36.35 | 9.89 | 6.58 | 62.25 | 340.16 | 0.70 | 0.85 | 1.10 | 1.53 | 6.12 | 10.30 |
| 126 | | 131.12 | 33.10 | 19.41 | 8.05 | 43.14 | 234.82 | < 0.02 | 0.12 | 1.24 | 1.54 | 3.84 | 6.73 |
| 127 | | 215.88 | 39.04 | 10.21 | 8.21 | 65.61 | 338.94 | 0.40 | 0.67 | 0.90 | 1.63 | 6.05 | 9.65 |
| 128 | | 144.91 | 32.61 | 14.79 | 7.26 | 48.97 | 248.54 | 0.17 | 1.65 | 3.07 | 2.21 | 3.97 | 11.07 |
| 129 | | 154.14 | 36.66 | 11.07 | 9.15 | 58.58 | 269.60 | 0.26 | 1.15 | 1.90 | 1.95 | 4.70 | 9.97 |
| 130 | | 259.38 | 71.89 | 34.04 | 12.33 | 54.07 | 431.72 | 0.44 | 1.34 | 3.89 | 2.46 | 4.49 | 12.62 |
| | | | | Dl. (| 1 | | | | | 7 | | | |
| | | <u>#1</u> | щ <u>о</u> | Pb (mg | Kg ') | μг | 4.4.4.1 | #1 | щ <u>о</u> | <u></u> 2 | $\frac{\text{ng kg}}{\mu_{4}}$ | ШЕ | 4.54.51 |
| 100 | EC | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 10.25 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 120.56 |
| 108 | ES | 13.79 | 2.83 | 14.12 | 3.06 | 8.33 | 42.35 | 16.06 | 24.02 | 14.33 | 5.49 | /9.65 | 139.56 |
| 107 | | 14.54 | 1.25 | 0.28 | 2.20 | 21.05 | 39.38 50.85 | 163.78 | 102.86 | 50.61 | 15.25 | 99.94 | 432.45 |
| 109 | | 21.10 | 15.58 | 10.82 | 4.47 | 4.02 | 59.85 | 94.98 | 85.42 | 27.27 | 15.50 | /0./1 | 289.89 |
| 110 | | 24.02 | 11.21 | 11.57 | 2.08 | 9.13 | 58.41 | 81.29 | 80.23 | 25.51 | 16.49 | 130.04 | 340.10 |
| 111 | | 9.07 | 4.92 | 1.33 | 0.14 | 42.09 | 04.// | 203.00 | 255.99 | 95.05 | 29.01 | 218.32 | 801.41 |
| 112 | EH | 29.50 | 10.05 | 17.25 | 22.90 274 | 45.57 | 134.30 | 159.00 | 84.08 29.96 | 41.25 | 18.39 | 107.85 | 411.83 |
| 123 | ЕП | 9.14 | 2.82 | 7.74 | 2.74 | 2.70 | 25.14 | 30.70 | 30.00 | 10.27 | 3.12 | 59.04 10.20 | 138.07 |
| 120 | | 2.81 | 0.29 | /.12 | 1.01 | 9.70 | 21.52 | 2.92 | 4.51 | 4.03 | 2.20 | 19.20 | 55.45 101.12 |
| 127 | | 12.55 | 5.49 | 11.49 | 5.11 | 10.85 | 41.48 | 29.30 | 29.34 | 12.01 | 5.45 | 44.45 | 121.13 |
| 128 | | 19.57 | 4.45 | 1.// | 5.00 | 10.81 | 42.06 | 12.70 | 20.33 | 10.84 | /.02 | 44.05 | 10/.// |
| 129 | | 14.66 | 3.09 | 1.51 | 6.55 | 2.36 | 28.16 | 57.98 | 5/.48 | 23.91 | 8.45 | 43.86 | 191.68 |
| 130 | | 9.68 | 2.51 | 0.21 | 6.48 | 13.71 | 32.59 | 26.90 | 40.47 | 29.19 | 8.06 | 53.43 | 158.04 |
| | | | | V (mg | kg ⁻¹) | | | | | | | | |
| | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | total | | | | | | |
| 108 | ES | 0.26 | 0.37 | 2.80 | 2.60 | 19.91 | 25.94 | | | | | | |

| 107 | | 0.76 | 0.84 | 4.80 | 3.27 | 20.29 | 29.95 |
|-----|----|------|------|------|------|-------|-------|
| 109 | | 0.38 | 2.18 | 4.23 | 4.25 | 19.00 | 30.04 |
| 110 | | 0.07 | 0.92 | 1.75 | 3.14 | 18.22 | 24.11 |
| 111 | | 0.60 | 1.58 | 6.09 | 5.43 | 33.03 | 46.73 |
| 112 | | 0.27 | 0.98 | 3.70 | 3.36 | 16.14 | 24.44 |
| 125 | EH | 0.23 | 0.65 | 2.77 | 2.39 | 16.35 | 22.40 |
| 126 | | 0.10 | 0.11 | 3.69 | 2.82 | 11.24 | 17.96 |
| 127 | | 0.27 | 0.60 | 3.02 | 2.72 | 16.06 | 22.67 |
| 128 | | 0.07 | 0.41 | 2.92 | 2.27 | 11.90 | 17.57 |
| 129 | | 0.14 | 0.68 | 3.42 | 2.57 | 12.48 | 19.29 |
| 130 | | 0.06 | 0.58 | 5.20 | 2.26 | 13.29 | 21.39 |

| Dagia | Época / | Ponto | n° | Al | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Pb | Zn | As | Cd | Cr |
|----------|----------------------------|-------------|----|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|---------|
| Dacia | cia Ano amostragem amostra | | | | | | | | | n | ng/L | | | | | |
| Vilariça | ES / 2016 | (i) | 1 | 0.10 | 3.65 | 0.004 | 0.29 | 1.510 | 6.30 | 0.031 | 55.50 | n.i | 0.008 | 0.003 | 0.00001 | 0.00004 |
| | | (ii) | 2 | 0.01 | 8.30 | 0.003 | 0.12 | 2.53 | 9.10 | 0.013 | 65.90 | n.i | 0.004 | 0.007 | 0.00002 | 0.00002 |
| | | (iii) | 3 | 0.05 | 9.90 | 0.001 | 0.17 | 3.10 | 10.60 | 0.031 | 70.50 | n.i | 0.003 | 0.004 | 0.00001 | 0.00014 |
| | | (iv) | 4 | 0.01 | 16.80 | 0.002 | 0.01 | 2.47 | 15.50 | 0.011 | 83.00 | n.i | 0.002 | 0.000 | 0.00002 | 0.00003 |
| | | (v) | 5 | 0.01 | 10.90 | 0.001 | 0.06 | 1.52 | 13.60 | 0.009 | 66.90 | n.i | 0.003 | 0.003 | 0.00003 | n.i. |
| | | (vi) | 6 | 0.06 | 14.70 | 0.001 | 0.22 | 2.35 | 14.40 | 0.032 | 83.90 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.00009 | 0.00012 |
| | FH / 2017 | (i) | 13 | 0 39 | 8 10 | 0.000 | 0.07 | 3 30 | 6 30 | 0.024 | 10 50 | ni | 0.016 | 0.004 | 0.00110 | 0.02920 |
| | 2017 | (i) (ii) | 14 | 0.39 | 5 90 | 0.003 | 0.07 | 3.20 | 4 90 | 0.039 | 33 30 | 0.0002 | 0.017 | 0.009 | 0.00075 | 0.02540 |
| | | (iii) | 15 | 0.32 | 1.70 | 0.000 | 0.26 | 3.80 | 6.80 | 0.063 | 37.50 | n.i | 0.014 | 0.009 | 0.00094 | 0.03730 |
| | | (iv) | 16 | 0.33 | 9.00 | | 0.23 | 2.40 | 9.30 | 0.032 | 28.40 | n.i | 0.014 | 0.007 | 0.00075 | 0.02380 |
| | | (v) | 17 | 0.29 | 7.40 | 0.001 | 0.36 | 2.10 | 9.40 | 0.035 | 23.70 | 0.056 | 0.017 | 0.004 | 0.00085 | 0.07560 |
| | | (vi) | 18 | 0.18 | 9.30 | | 0.18 | 2.60 | 9.40 | 0.002 | 34.90 | n.i | 0.016 | 0.006 | 0.00075 | 0.02060 |
| Vizela | ES / 2016 | (a) | 7 | 0.02 | 0.25 | 0.001 | 0.03 | 0.90 | 3 80 | 0.005 | 42 00 | 0.002 | 0.007 | 0.003 | 0.00002 | ni |
| v izeiu | LB / 2010 | (h) | 8 | 0.02 | 2 72 | 0.001 | 0.03 | 3 36 | 1.90 | 0.005 | 103 10 | n i | 0.007 | 0.005 | 0.00002 | 0 00009 |
| | | (c) | 9 | 0.10 | 2.31 | 0.002 | 0.15 | 4.42 | 2.10 | 0.015 | 97.80 | n.i | 0.009 | 0.006 | n.i | 0.00120 |
| | | (d) | 10 | 0.08 | 3.33 | 0.003 | 0.15 | 4.74 | 3.10 | 0.013 | 57.90 | n.i | 0.006 | 0.003 | n.i | 0.00112 |
| | | (e) | 11 | 0.15 | 2.39 | 0.004 | 0.21 | 5.68 | 2.30 | 0.021 | 113.80 | 0.000 | 0.017 | 0.001 | 0.00001 | 0.00138 |
| | | (f) | 12 | 0.28 | 2.53 | 0.007 | 0.30 | 7.49 | 2.40 | 0.026 | 130.90 | n.i | 0.013 | 0.006 | 0.00009 | 0.00394 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | EH / 2017 | (a) | 19 | 0.25 | 0.91 | n.i. | 0.02 | 6.00 | 2.40 | 0.026 | 34.40 | 0.0003 | 0.028 | 0.003 | 0.00028 | 0.02390 |
| | | (b) | 20 | 0.18 | n.i. | n.i. | 0.02 | 1.00 | 0.50 | 0.006 | 5.30 | n.i | 0.044 | 0.002 | 0.00037 | 0.00390 |
| | | (c) | 21 | 0.17 | 6.00 | 0.004 | 0.06 | 3.70 | 1.20 | 0.015 | 33.30 | 0.003 | 0.053 | 0.003 | 0.00075 | 0.00890 |
| | | (d) | 22 | 1.32 | 0.50 | 0.003 | 0.05 | 3.00 | 1.80 | n.i | 21.50 | 0.0002 | 0.026 | 0.002 | 0.00037 | 0.00460 |
| | | (e) | 23 | 0.16 | 3.00 | 0.001 | 0.09 | 5.50 | 2.70 | 0.016 | 25.20 | n.i | 17.000 | 0.002 | 0.00066 | 0.00470 |
| | | (f) | 24 | 0.30 | 0.80 | 0.001 | 0.00 | 6.00 | 1.60 | 0.027 | 46.80 | 0.0001 | 0.047 | 0.004 | 0.00066 | 0.01760 |

Anexo T. Teores de metais(oide) nas amostras de águas fluviais nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

n.i. não identificado

| Bacia | Época / | Ponto | n° | Al | Ca | Cu | Fe | Κ | Mg | Mn | Na |
|----------|-----------|------------|---------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|
| Dacia | Ano | amostragem | amostra | | | | mg | /L | | | |
| Vilariça | ES / 2016 | (i) | 25 | < 0.01 | 18.91 | < 0.01 | < 0.01 | 2.026 | 6.39 | < 0.01 | 12.52 |
| | | (ii) | 26 | < 0.01 | 36.66 | < 0.01 | < 0.01 | 7.30 | 16.59 | 1.175 | 31.50 |
| | | (iii) | 27 | < 0.01 | 25.34 | < 0.01 | < 0.01 | 4.54 | 13.47 | 1.042 | 24.06 |
| | | (iv) | 28 | < 0.01 | 34.12 | < 0.01 | < 0.01 | 2.68 | 15.77 | < 0.01 | 35.95 |
| | | (v) | 29 | < 0.01 | 22.73 | 0.012 | < 0.01 | 1.83 | 11.04 | < 0.01 | 19.01 |
| | | (vi) | 30 | < 0.01 | 27.66 | 0.026 | < 0.01 | 3.02 | 12.07 | < 0.01 | 26.61 |
| | | | | | | | | | | | |
| | EH / 2017 | (i) | 37 | < 0.01 | 37.38 | 0.061 | < 0.01 | 2.37 | 7.51 | < 0.01 | 9.98 |
| | | (ii) | 38 | < 0.01 | 21.75 | 0.089 | 0.03 | 4.51 | 8.19 | < 0.01 | 24.47 |
| | | (iii) | 39 | < 0.01 | 31.04 | 0.143 | < 0.01 | 4.47 | 11.14 | < 0.01 | 32.18 |
| | | (iv) | 40 | 0.01 | 47.25 | 0.100 | < 0.01 | 3.70 | 18.59 | < 0.01 | 34.00 |
| | | (v) | 41 | 0.01 | 26.07 | 0.061 | < 0.01 | 2.05 | 11.11 | 0.139 | 19.13 |
| | | (vi) | 42 | < 0.01 | 39.12 | 0.090 | < 0.01 | 4.63 | 14.45 | < 0.01 | 31.02 |
| | | | | | | | | | | | |
| Vizela | ES / 2016 | (a) | 31 | 0.02 | 5.33 | 0.025 | < 0.01 | 4.69 | 1.89 | < 0.01 | 44.80 |
| | | (b) | 32 | < 0.01 | 2.01 | 0.025 | < 0.01 | 1.02 | 1.03 | < 0.01 | 5.86 |
| | | (c) | 33 | 0.03 | 15.05 | 0.041 | < 0.01 | 5.67 | 5.55 | < 0.01 | 51.29 |
| | | (d) | 34 | 0.01 | 5.92 | 0.040 | < 0.01 | 2.90 | 2.28 | < 0.01 | 53.23 |
| | | (e) | 35 | 0.02 | 15.27 | 0.055 | 0.02 | 7.77 | 4.53 | 0.139 | 80.00 |
| | | (f) | 36 | 0.02 | 21.06 | 0.051 | < 0.01 | 5.38 | 7.15 | 0.994 | 22.10 |
| | | | | | | | | | | | |
| | EH / 2017 | (a) | 43 | < 0.01 | 9.96 | 0.072 | < 0.01 | 4.91 | 3.60 | < 0.01 | 40.36 |
| | | (b) | 44 | < 0.01 | 3.46 | 0.064 | < 0.01 | 0.96 | 1.34 | < 0.01 | 5.32 |
| | | (c) | 45 | 0.01 | 11.87 | 0.069 | 0.01 | 4.42 | 4.54 | 0.235 | 34.28 |
| | | (d) | 46 | < 0.01 | 6.48 | 0.088 | 0.01 | 2.60 | 2.32 | < 0.01 | 14.54 |
| | | (e) | 47 | 0.03 | 7.41 | 0.096 | 0.03 | 7.81 | 2.20 | < 0.01 | 55.33 |
| | | (f) | 48 | 0.02 | 31.81 | 0.094 | < 0.01 | 5.19 | 6.84 | < 0.01 | 16.93 |

Anexo U. Teores de metais(oide) nas amostras de águas intersticiais nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

Ni, Pb e Zn abaixo dos limites de deteção

_

| | | Vilariça | | | | | | Vizela | | |
|---------|----------|----------|-----------------------|--------|---|---------|----------|---------|-----------------------|--------|
| n° | uso do | Pt | Pi | Po | - | n° | uso do | Pt | Pi | Po |
| amostra | solo | | mg P kg ⁻¹ | | _ | amostra | solo | | mg P kg ⁻¹ | |
| 1 | olival | 482.38 | 258.63 | 223.74 | - | 33 | mato | 1840.85 | 1325.18 | 515.66 |
| 3 | horta | 614.29 | 381.03 | 233.25 | | 34 | forragem | 1082.12 | 568.23 | 513.88 |
| 8 | fruteira | 671.37 | 514.08 | 157.28 | | 37 | mato | 622.38 | 319.34 | 303.04 |
| 9 | vinha | 1489.45 | 1131.65 | 357.80 | | 38 | forragem | 963.55 | 365.28 | 598.26 |
| 12 | horta | 627.08 | 486.26 | 140.83 | | 43 | forragem | 962.00 | 563.39 | 398.61 |
| 13 | mato | 502.70 | 230.51 | 272.19 | | 44 | fruteira | 1367.00 | 734.57 | 632.43 |
| 18 | mato | 314.85 | 58.81 | 256.04 | | 45 | vinha | 167.85 | 164.28 | 3.56 |
| 20 | vinha | 322.15 | 170.37 | 151.77 | | 49 | horta | 2298.76 | 1832.88 | 465.88 |
| 21 | fruteira | 854.18 | 527.36 | 326.82 | | 51 | vinha | 816.33 | 586.43 | 229.90 |
| 22 | fruteira | 746.01 | 601.24 | 144.77 | | 53 | fruteira | 779.16 | 710.38 | 68.77 |
| 25 | fruteira | 457.43 | 301.34 | 156.09 | | 55 | forragem | 1468.33 | 863.37 | 604.96 |
| 27 | olival | 568.17 | 498.68 | 69.49 | | 60 | horta | 2114.16 | 1733.63 | 380.53 |

Anexo V. Teores de P_t , P_i e P_o nas amostras de solos, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, pelo método da ignição.

Anexo W. Teores de P_t , P_i e P_o nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, pelo método da ignição.

| 2016 - ES | | | | | | 2017 – EH | | | | | | |
|-----------|----------|--------|-----------------------|--------|--|-----------|----------|-----------------------|--------|--------|--|--|
| n° | | Pt | Pi | Po | | n° | | Pt | Pi | Po | | |
| amostra | margem | | mg P kg ⁻¹ | | | amostra | tra | mg P kg ⁻¹ | | | | |
| 62 | direita | 414.35 | 326.85 | 87.50 | | 132 | direita | 353.38 | 321.10 | 32.27 | | |
| 63 | esquerda | 510.46 | 313.62 | 196.84 | | 133 | esquerda | 533.68 | 331.15 | 202.53 | | |
| 65 | direita | 531.80 | 405.83 | 125.96 | | 134 | direita | 723.99 | 447.39 | 276.60 | | |
| 66 | esquerda | 638.30 | 384.18 | 254.11 | | 135 | esquerda | 631.39 | 371.45 | 259.94 | | |
| 68 | direita | 501.32 | 426.88 | 74.44 | | 137 | direita | 558.65 | 419.29 | 139.36 | | |
| 69 | esquerda | 440.76 | 244.63 | 196.13 | | 138 | esquerda | 429.93 | 293.94 | 135.99 | | |
| 70 | direita | 415.16 | 391.27 | 34.61 | | 139 | direita | 510.46 | 320.46 | 190.00 | | |
| 71 | esquerda | 328.96 | 208.96 | 120.00 | | 140 | esquerda | 494.96 | 352.85 | 142.11 | | |
| 72 | direita | 531.32 | 360.62 | 170.70 | | 141 | direita | 531.60 | 416.93 | 114.66 | | |
| 73 | esquerda | 324.30 | 184.78 | 139.51 | | 142 | esquerda | 396.30 | 303.92 | 92.38 | | |
| 74 | direita | 503.53 | 335.58 | 167.94 | | 143 | direita | 403.50 | 334.17 | 69.33 | | |
| 75 | esquerda | 469.70 | 460.08 | 12.453 | | 144 | esquerda | 473.50 | 388.87 | 84.63 | | |

Os valores apresentados correspondem à média de três repetições.

Anexo X. Teores de P_t, P_i e P_o nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela, pelo método da ignição.

| 2016 – ES | | | | | 2017 – EH | | | | | |
|-----------|----------|--------|-----------------------|--------|-----------|----------|-----------------------|--------|--------|--|
| n° | | Pt | Pi | Po | n° | | Pt | Pi | Po | |
| amostra | mostra | | mg P kg ⁻¹ | | | margem | mg P kg ⁻¹ | | | |
| 76 | esquerda | 500.34 | 370.56 | 129.78 | 145 | esquerda | 1038.17 | 793.91 | 244.26 | |
| 77 | direita | 676.44 | 519.35 | 157.09 | 147 | direita | 851.02 | 646.27 | 204.75 | |
| 78 | esquerda | 739.90 | 560.72 | 179.18 | 148 | esquerda | 756.17 | 573.57 | 182.60 | |
| 80 | direita | 397.08 | 311.82 | 85.25 | 149 | direita | 621.55 | 334.83 | 286.71 | |
| 81 | esquerda | 446.95 | 319.30 | 127.65 | 150 | esquerda | 438.63 | 279.67 | 158.96 | |
| 84 | esquerda | 614.64 | 474.19 | 140.45 | 151 | esquerda | 831.62 | 555.14 | 276.48 | |
| 88 | esquerda | 725.93 | 644.58 | 81.35 | 154 | esquerda | 662.97 | 555.46 | 107.51 | |

| 2016 - ES | | | | | 2017 – EH | | | | | |
|-----------|-----------|--------|--------|---------|-----------|-----------|-----------------------|--------|--------|--|
| n° | adimantas | Pt | Pi | Po | n° | adimentes | Pt | Pi | Po | |
| amostra | seumentos | | | amostra | amostra | | mg P kg ⁻¹ | | | |
| 61 | banco | 410.60 | 320.07 | 90.53 | 131 | banco | 409.59 | 274.75 | 134.84 | |
| 67 | banco | 442.31 | 273.33 | 168.98 | 136 | banco | 259.57 | 200.24 | 59.33 | |
| 89 | leito | 275.86 | 263.53 | 12.34 | 155 | leito | 355.79 | 224.79 | 131.00 | |
| 90 | leito | 351.61 | 241.89 | 109.72 | 156 | leito | 837.55 | 528.23 | 309.33 | |
| 91 | leito | 344.50 | 306.64 | 37.86 | 157 | leito | 544.68 | 375.65 | 169.03 | |
| 92 | leito | 279.00 | 234.44 | 44.56 | 158 | leito | 215.45 | 156.67 | 58.79 | |
| 93 | leito | 253.90 | 168.89 | 85.01 | 159 | leito | 295.19 | 225.73 | 69.46 | |
| 94 | leito | 376.45 | 320.10 | 56.35 | 160 | leito | 358.14 | 274.67 | 83.48 | |

Anexo Y. Teores de P_t , P_i e P_o nas amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça, pelo método da ignição.

Anexo Z. Teores de P_t, P_i e P_o nas amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela, pelo método da ignição.

| 2016 - ES | | | | | | 2017 – EH | | | | | |
|-----------|------------|-----------------------|---------------------------|--------|---|-----------|------------|-----------------------|--------|--------|--|
| n° | adimentes | Pt | $\mathbf{P}_{\mathbf{i}}$ | Po | - | n° | andimentes | Pt | P_i | Po | |
| amostra | seannentos | mg P kg ⁻¹ | | | | amostra | seamentos | mg P kg ⁻¹ | | | |
| 87 | banco | 658.30 | 566.34 | 91.96 | - | 152 | banco | 471.57 | 452.51 | 19.06 | |
| 95 | leito | 480.48 | 335.66 | 144.81 | | 161 | leito | 425.22 | 364.22 | 61.00 | |
| 96 | leito | 410.93 | 363.80 | 47.13 | | 162 | leito | 339.88 | 315.14 | 24.74 | |
| 97 | leito | 199.43 | 152.70 | 46.72 | | 163 | leito | 251.15 | 223.23 | 27.93 | |
| 98 | leito | 290.58 | 222.85 | 67.72 | | 164 | leito | 337.05 | 269.88 | 67.17 | |
| 99 | leito | 433.02 | 420.34 | 12.67 | | 165 | leito | 899.47 | 670.07 | 229.40 | |
| 100 | leito | 393.10 | 262.38 | 130.72 | | 166 | leito | 784.23 | 551.86 | 232.37 | |
| | Vilariç | a | | | | Vizela | L | |
|---------|----------|--------------------|------------------|---|---------|----------|--------------------|--------------------|
| n° | uso do | P-H ₂ O | MTA | | n° | uso de | P-H ₂ O | MTA |
| amostra | solo | mg P | kg ⁻¹ | ; | amostra | solo | mg | P kg ⁻¹ |
| 1 | olival | 2.17 | 15.66 | | 31 | horta | 11.50 | 74.60 |
| 2 | mato | 1.95 | 8.04 | | 32 | forragem | 1.84 | 33.82 |
| 3 | horta | 2.88 | 14.85 | | 33 | mato | 3.92 | 81.94 |
| 4 | vinha | 4.86 | 25.98 | | 34 | forragem | 0.57 | 12.61 |
| 5 | mato | 4.11 | 19.05 | | 35 | horta | 9.01 | 84.38 |
| 6 | vinha | 13.29 | 68.24 | | 36 | forragem | 0.53 | 13.21 |
| 7 | olival | 3.91 | 21.08 | | 37 | mato | 0.32 | 5.07 |
| 8 | fruteira | 4.84 | 25.19 | | 38 | forragem | 0.17 | 6.68 |
| 9 | vinha | 7.73 | 43.92 | | 39 | vinha | 0.44 | 12.69 |
| 10 | olival | 2.46 | 6.53 | | 40 | forragem | 0.23 | 5.80 |
| 11 | vinha | 3.08 | 11.14 | | 41 | forragem | 0.42 | 8.81 |
| 12 | horta | 10.63 | 39.22 | | 42 | horta | 0.83 | 17.65 |
| 13 | mato | 4.36 | 11.93 | | 43 | forragem | 5.37 | 41.23 |
| 14 | horta | 8.04 | 33.75 | | 44 | fruteira | 4.14 | 68.17 |
| 15 | fruteira | 1.03 | 8.67 | | 45 | vinha | 1.76 | 10.65 |
| 16 | fruteira | 2.70 | 9.42 | | 46 | mato | 0.95 | 10.67 |
| 17 | olival | 2.46 | 9.56 | | 47 | forragem | 1.60 | 33.39 |
| 18 | mato | 2.64 | 5.49 | | 48 | mato | 0.23 | 3.86 |
| 19 | fruteira | 0.97 | 5.19 | | 49 | horta | 20.93 | 144.64 |
| 20 | vinha | 0.72 | 14.19 | | 50 | forragem | 0.86 | 6.87 |
| 21 | fruteira | 16.81 | 72.98 | | 51 | vinha | 3.78 | 26.44 |
| 22 | fruteira | 11.69 | 42.95 | | 52 | forragem | 2.48 | 29.72 |
| 23 | olival | 3.04 | 14.13 | | 53 | fruteira | 2.04 | 17.25 |
| 24 | horta | 8.37 | 38.83 | | 54 | forragem | 2.44 | 25.10 |
| 25 | fruteira | 5.07 | 24.52 | | 55 | forragem | 1.20 | 23.93 |
| 26 | horta | 18.64 | 63.83 | | 56 | vinha | 3.71 | 46.71 |
| 27 | olival | 6.43 | 26.44 | | 57 | mato | 0.40 | 1.34 |
| 28 | fruteira | 1.00 | 4.95 | | 58 | fruteira | 2.11 | 45.45 |
| 29 | vinha | 15.69 | 50.93 | | 59 | fruteira | 9.97 | 73.83 |
| 30 | mato | 3.48 | 12.55 | | 60 | horta | 18.61 | 129.52 |

Anexo AA. Teores de P-H₂O e P-MTA nas amostras de solos, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

| | Vilariça | | | | | | | Vizela | | | | | | | | | | |
|---------|----------|--------------------|------------------|---------|----------|--------------------|------------------|---------|----------|--------------------|------------------|---------|----------|--------------------|------------------|--|--|--|
| | 2016 | 5 | | | 2017 | 1 | | | 2016 | 5 | | | 2017 | 7 | | | | |
| n° | morgom | P-H ₂ O | MTA | n° | morgom | P-H ₂ O | MTA | n° | morgom | P-H ₂ O | MTA | n° | morgom | P-H ₂ O | MTA | | | |
| amostra | margem | mg P | kg ⁻¹ | amostra | margem | mg P | kg ⁻¹ | amostra | margem | mg P | kg ⁻¹ | amostra | margem | mg P | kg ⁻¹ | | | |
| 62 | direita | 0.44 | 5.07 | 132 | direita | 2.09 | 14.85 | 76 | esquerda | 3.19 | 15.30 | 145 | esquerda | 1.54 | 37.00 | | | |
| 63 | esquerda | 1.68 | 14.16 | 133 | esquerda | 5.10 | 42.59 | 77 | direita | 0.55 | 4.57 | 147 | direita | 0.81 | 21.75 | | | |
| 65 | direita | 1.72 | 13.61 | 134 | direita | 8.92 | 93.39 | 78 | esquerda | 0.62 | 6.93 | 148 | esquerda | 1.50 | 17.19 | | | |
| 66 | esquerda | 3.23 | 20.53 | 135 | esquerda | 14.80 | 93.22 | 80 | direita | 0.50 | 5.81 | 149 | direita | 1.81 | 17.40 | | | |
| 68 | direita | 4.06 | 21.55 | 137 | direita | 3.46 | 42.55 | 81 | esquerda | 2.42 | 7.78 | 150 | esquerda | 2.89 | 14.05 | | | |
| 69 | esquerda | 0.63 | 6.92 | 138 | esquerda | 2.69 | 27.10 | 83 | direita | 2.00 | 22.54 | 151 | esquerda | 3.03 | 27.67 | | | |
| 70 | direita | 2.02 | 8.36 | 139 | direita | 4.72 | 33.20 | 84 | esquerda | 1.10 | 10.79 | 153 | direita | 3.96 | 34.13 | | | |
| 71 | esquerda | 2.26 | 8.80 | 140 | esquerda | 4.58 | 35.47 | 85 | esquerda | 1.59 | 6.95 | 154 | esquerda | 6.28 | 26.58 | | | |
| 72 | direita | 1.19 | 14.43 | 141 | direita | 3.89 | 24.07 | 86 | esquerda | 0.36 | 12.61 | | | | | | | |
| 73 | esquerda | 1.06 | 5.40 | 142 | esquerda | 0.70 | 9.29 | 88 | esquerda | 2.68 | 22.32 | | | | | | | |
| 74 | direita | 1.75 | 6.05 | 143 | direita | 0.75 | 7.32 | | | | | | | | | | | |
| 75 | esquerda | 3.22 | 12.76 | 144 | esquerda | 2.89 | 23.58 | | | | | | | | | | | |

Anexo BB. Teores de P-H₂O e P-MTA nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

| Anexo CC. Teores de P-H ₂ O e P-MTA nas amostras de sedimentos nas duas épocas α | le amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da | Vilariça e do Rio Vizela. |
|--|---|---------------------------|
|--|---|---------------------------|

| | Vilariça | | | | | | | Vizela | | | | | | | | |
|---------|------------|--------------------|------------------|---------|-------|--------------------|------------------|---------|------------|--------------------|------------------|---------|-------|--------------------|------------------|--|
| | 2016 | | | | 2017 | | | | 2016 | | | | 20 | 017 | | |
| n° | andimentes | P-H ₂ O | MTA | n° | | P-H ₂ O | MTA | n° | sedimentos | P-H ₂ O | MTA | n° | | P-H ₂ O | MTA | |
| amostra | seamentos | mg l | kg ⁻¹ | amostra | | mg | kg ⁻¹ | amostra | | mg | kg ⁻¹ | amostra | | mg | kg ⁻¹ | |
| 61 | banco | 0.20 | 3.49 | 131 | banco | 0.85 | 8.75 | 79 | banco | 3.08 | 14.20 | 146 | banco | 2.27 | 20.32 | |
| 64 | banco | 2.36 | 9.15 | 136 | banco | 1.34 | 11.18 | 82 | banco | 2.88 | 14.31 | 152 | banco | 7.64 | 31.67 | |
| 67 | banco | 2.13 | 12.71 | 155 | leito | 2.97 | 12.10 | 87 | banco | 4.22 | 21.72 | 161 | leito | 5.98 | 23.57 | |
| 89 | leito | 0.76 | 3.82 | 156 | leito | 36.18 | 111.33 | 95 | leito | 1.90 | 10.79 | 162 | leito | 1.40 | 6.27 | |
| 90 | leito | 1.77 | 7.69 | 157 | leito | 6.23 | 38.45 | 96 | leito | 0.62 | 4.38 | 163 | leito | 3.32 | 137.91 | |
| 91 | leito | 2.83 | 11.67 | 158 | leito | 1.36 | 63.67 | 97 | leito | 1.40 | 4.55 | 164 | leito | 1.92 | 7.57 | |
| 92 | leito | 1.15 | 4.35 | 159 | leito | 1.94 | 105.57 | 98 | leito | 1.12 | 3.66 | 165 | leito | 4.32 | 259.91 | |
| 93 | leito | 0.92 | 5.29 | 160 | leito | 1.85 | 7.95 | 99 | leito | 2.33 | 12.64 | 166 | leito | 6.44 | 27.24 | |
| 94 | leito | 1.05 | 6.79 | | | | | 100 | leito | 2.54 | 10.77 | | | | | |

| n° | uso do | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P _T |
|---------|----------|--------------------|-------------------|--------|-----------------------|-----------|-------------------|----------------|
| amostra | solo | | | | mg P kg ⁻¹ | | | |
| 1 | olival | 1.18 | 13.42 | 100.08 | 87.55 | 49.90 | 232.52 | 484.65 |
| 3 | horta | 0.28 | 18.02 | 109.58 | 88.70 | 164.80 | 168.07 | 549.44 |
| 8 | fruteira | 3.85 | 52.72 | 140.03 | 63.95 | 175.25 | 188.49 | 624.29 |
| 9 | vinha | 13.45 | 68.62 | 85.93 | 50.20 | 698.05 | 258.52 | 1174.77 |
| 12 | horta | 9.80 | 41.32 | 133.73 | 78.65 | 169.60 | 236.67 | 669.77 |
| 13 | mato | 3.40 | 11.82 | 31.88 | 31.80 | 149.75 | 200.07 | 428.72 |
| 18 | mato | 1.60 | 8.07 | 39.28 | 40.23 | 6.13 | 246.79 | 342.11 |
| 20 | vinha | 0.75 | 29.57 | 120.08 | 61.35 | 9.15 | 253.97 | 474.87 |
| 21 | fruteira | 29.88 | 165.03 | 69.22 | 106.30 | 130.60 | 332.88 | 833.90 |
| 22 | fruteira | 13.33 | 77.38 | 159.53 | 138.93 | 147.35 | 371.80 | 908.33 |
| 25 | fruteira | 3.62 | 34.73 | 94.67 | 68.00 | 71.20 | 168.05 | 440.27 |
| 27 | olival | 5.93 | 31.90 | 70.23 | 39.67 | 287.70 | 121.17 | 556.59 |

Anexo DD. Teores de P para cada fração extraída nas amostras de solos, pelo método de Chang e Jackson, na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

Anexo EE. Teores de P para cada fração extraída nas amostras de solos, pelo método de Chang e Jackson, na bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| n° | uso do | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P_{T} |
|---------|----------|--------------------|-------------------|--------|-----------------------|-----------|-------------------|---------|
| amostra | solo | | | | mg P kg ⁻¹ | | | |
| 33 | mato | 10.13 | 746.28 | 226.10 | 27.43 | 222.45 | 262.03 | 1494.42 |
| 34 | forragem | 0.83 | 136.58 | 168.22 | 29.50 | 189.00 | 288.70 | 812.83 |
| 37 | mato | 0.70 | 103.73 | 96.97 | 15.17 | 80.90 | 217.70 | 515.17 |
| 38 | forragem | 0.38 | 88.38 | 107.52 | 16.55 | 125.40 | 274.38 | 612.61 |
| 43 | forragem | 1.57 | 219.58 | 209.17 | 34.63 | 40.45 | 326.62 | 832.02 |
| 44 | fruteira | 1.92 | 297.08 | 265.00 | 47.43 | 61.00 | 314.19 | 986.63 |
| 45 | vinha | 0.78 | 44.28 | 31.95 | 25.50 | 19.13 | 117.74 | 239.38 |
| 49 | horta | 10.85 | 1179.33 | 352.20 | 65.12 | 233.35 | 259.07 | 2099.92 |
| 51 | vinha | 1.60 | 301.13 | 170.10 | 30.22 | 72.90 | 212.12 | 788.07 |
| 53 | fruteira | 0.52 | 263.18 | 128.93 | 20.12 | 133.35 | 231.94 | 778.04 |
| 55 | forragem | 0.30 | 556.83 | 237.70 | 21.63 | 152.70 | 276.87 | 1246.03 |
| 60 | horta | 48.98 | 1061.83 | 342.65 | 164.57 | 202.80 | 340.97 | 2161.79 |

| ano/ | n° | margam | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P _T |
|--------|---------|----------|--------------------|-------------------|--------|---------|-----------|-------------------|----------------|
| época | amostra | margem | | | | mg P kg | -1 | | |
| 2016 / | 62 | direita | 0.00 | 3.53 | 68.70 | 22.53 | 126.45 | 105.71 | 326.93 |
| ES | 63 | esquerda | 1.00 | 8.42 | 60.33 | 42.60 | 144.40 | 132.28 | 389.03 |
| | 65 | direita | 0.67 | 11.73 | 96.87 | 95.57 | 132.50 | 159.53 | 496.87 |
| | 66 | esquerda | 2.23 | 18.52 | 112.55 | 68.32 | 142.93 | 169.21 | 513.75 |
| | 68 | direita | 2.25 | 16.70 | 112.40 | 53.53 | 140.55 | 171.66 | 497.09 |
| | 69 | esquerda | 0.72 | 4.27 | 55.27 | 23.90 | 143.30 | 122.78 | 350.23 |
| | 70 | direita | 0.81 | 4.52 | 48.72 | 19.77 | 145.93 | 197.00 | 416.74 |
| | 71 | esquerda | 1.78 | 5.93 | 35.03 | 25.40 | 97.58 | 171.85 | 337.58 |
| | 72 | direita | 1.10 | 13.62 | 163.73 | 83.95 | 80.87 | 194.13 | 537.40 |
| | 73 | esquerda | 0.53 | 4.72 | 65.67 | 25.17 | 54.58 | 265.12 | 415.78 |
| | 74 | direita | 0.27 | 5.17 | 51.73 | 25.90 | 188.58 | 206.10 | 477.75 |
| | 75 | esquerda | 2.18 | 8.43 | 50.17 | 35.50 | 259.13 | 181.23 | 536.65 |
| | | | | | | | | | |
| 2017 / | 132 | direita | 0.29 | 6.62 | 79.93 | 23.33 | 174.28 | 151.07 | 435.53 |
| EH | 133 | esquerda | 2.60 | 15.77 | 104.70 | 56.80 | 192.68 | 218.29 | 590.84 |
| | 134 | direita | 11.59 | 55.02 | 175.98 | 88.00 | 145.93 | 276.07 | 752.59 |
| | 135 | esquerda | 23.27 | 41.52 | 106.73 | 56.65 | 147.88 | 326.54 | 702.59 |
| | 137 | direita | 2.63 | 16.22 | 123.75 | 97.58 | 116.73 | 157.93 | 514.85 |
| | 138 | esquerda | 2.78 | 20.02 | 70.50 | 29.43 | 170.98 | 92.40 | 386.12 |
| | 139 | direita | 5.91 | 22.33 | 102.40 | 29.48 | 127.23 | 122.53 | 409.88 |
| | 140 | esquerda | 5.63 | 11.82 | 92.00 | 33.97 | 185.33 | 169.88 | 498.63 |
| | 141 | direita | 3.40 | 7.23 | 44.63 | 26.08 | 295.53 | 129.33 | 506.21 |
| | 142 | esquerda | 0.07 | 5.73 | 80.00 | 42.43 | 187.43 | 106.35 | 422.02 |
| | 143 | direita | 0.10 | 6.22 | 89.55 | 32.08 | 169.33 | 160.90 | 458.18 |
| | 144 | esquerda | 1.87 | 10.93 | 76.25 | 38.43 | 238.78 | 97.28 | 463.54 |

Anexo FF. Teores de P para cada fração extraída nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, pelo método de Chang e Jackson, na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

Anexo GG. Teores de P para cada fração extraída nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, pelo método de Chang e Jackson, na bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| ano/ | n° | | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P _T |
|--------|---------|----------|--------------------|-------------------|--------|----------------------|-----------|-------------------|----------------|
| época | amostra | margem | | | | mg P kg ⁻ | 1 | | |
| 2016 / | 76 | esquerda | 0.78 | 96.57 | 79.47 | 16.85 | 148.13 | 195.10 | 536.90 |
| ES | 77 | direita | 0.01 | 73.62 | 52.72 | 8.40 | 208.13 | 213.12 | 555.99 |
| | 78 | esquerda | 0.00 | 103.78 | 52.53 | 6.20 | 261.27 | 238.61 | 662.39 |
| | 80 | direita | 0.00 | 49.83 | 65.37 | 15.23 | 117.62 | 235.01 | 483.06 |
| | 81 | esquerda | 0.38 | 42.50 | 47.67 | 12.62 | 140.77 | 279.83 | 523.77 |
| | 84 | esquerda | 0.05 | 110.87 | 75.77 | 10.83 | 179.07 | 246.21 | 622.79 |
| | 88 | esquerda | 0.63 | 187.38 | 169.87 | 25.97 | 158.22 | 263.76 | 805.83 |
| 2017 / | 145 | esquerda | 0.16 | 236.03 | 206.87 | 25.78 | 312.83 | 313.07 | 1094.74 |
| EH | 147 | direita | 0.08 | 244.83 | 116.62 | 12.07 | 261.28 | 235.82 | 870.70 |
| | 148 | esquerda | 0.00 | 150.18 | 77.20 | 10.58 | 262.93 | 180.19 | 681.09 |
| | 149 | direita | 0.00 | 74.98 | 106.92 | 20.77 | 100.13 | 311.22 | 614.02 |
| | 150 | esquerda | 0.00 | 79.60 | 78.60 | 16.00 | 139.08 | 171.57 | 484.85 |
| | 151 | esquerda | 0.00 | 229.43 | 108.92 | 13.90 | 191.58 | 192.39 | 736.23 |
| | 154 | esquerda | 1.37 | 139.73 | 149.32 | 23.43 | 154.13 | 226.14 | 694.13 |

| ano/ | n° | adimentes | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P_{T} |
|--------|---------|------------|--------------------|-------------------|--------|--------|-----------------|-------------------|---------|
| época | amostra | seannentos | | | | mg P k | g ⁻¹ | | |
| 2016 / | 61 | banco | 0.00 | 5.72 | 46.03 | 16.73 | 159.97 | 145.71 | 374.16 |
| ES | 67 | banco | 1.38 | 9.52 | 75.90 | 35.40 | 104.20 | 214.38 | 440.78 |
| | 89 | leito | 0.32 | 7.58 | 55.97 | 21.37 | 148.67 | 104.88 | 338.78 |
| | 90 | leito | 1.08 | 8.53 | 60.92 | 22.02 | 125.62 | 183.43 | 401.60 |
| | 91 | leito | 1.13 | 7.32 | 73.40 | 20.23 | 142.80 | 99.00 | 343.88 |
| | 92 | leito | 0.25 | 2.50 | 42.45 | 12.17 | 106.85 | 171.90 | 336.12 |
| | 93 | leito | 0.44 | 3.57 | 56.10 | 18.88 | 49.80 | 165.65 | 294.44 |
| | 94 | leito | 0.53 | 5.22 | 59.80 | 23.57 | 193.97 | 132.43 | 415.51 |
| | | | | | | | | | |
| 2017 / | 131 | banco | 0.47 | 9.17 | 55.80 | 19.15 | 194.93 | 166.04 | 445.56 |
| EH | 136 | banco | 1.47 | 6.80 | 49.83 | 22.93 | 145.43 | 103.94 | 330.41 |
| | 155 | leito | 1.18 | 6.55 | 47.80 | 12.83 | 162.17 | 88.88 | 319.42 |
| | 156 | leito | 30.10 | 73.05 | 322.42 | 33.27 | 143.00 | 207.53 | 809.37 |
| | 157 | leito | 5.55 | 30.70 | 171.07 | 36.00 | 177.52 | 142.33 | 563.17 |
| | 158 | leito | 0.60 | 6.63 | 66.27 | 17.73 | 109.87 | 194.31 | 395.41 |
| | 159 | leito | 0.86 | 6.93 | 80.47 | 25.13 | 89.82 | 189.48 | 392.69 |
| | 160 | leito | 0.38 | 5.90 | 60.47 | 17.43 | 177.42 | 187.66 | 449.26 |

Anexo HH. Teores de P para cada fração extraída nas amostras de sedimentos duas épocas de amostragem, pelo método de Chang e Jackson, na bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

| Anexo II. | Teores de P | para cada f | fração extraída | nas amostras | de sedimentos | duas épo | ocas de a | mostragem, | pelo mé | étodo |
|-----------|--------------|-------------|-----------------|--------------|---------------|----------|-----------|------------|---------|-------|
| de Chang | e Jackson, n | a bacia hid | rográfica do R | io Vizela. | | | | | | |

| ano/ | n° | adimentes | NH ₄ Cl | NH ₄ F | NaOH | CBD | H_2SO_4 | HClO ₄ | P _T |
|--------|---------|-----------|--------------------|-------------------|--------|----------|-----------|-------------------|----------------|
| época | amostra | seamentos | | | | mg P kg- | l | | |
| 2016 / | 87 | banco | 1.03 | 121.38 | 107.02 | 19.12 | 149.47 | 214.26 | 612.28 |
| ES | 95 | leito | 0.18 | 68.12 | 86.80 | 11.70 | 143.40 | 137.15 | 447.35 |
| | 96 | leito | 0.04 | 48.82 | 41.65 | 3.57 | 174.60 | 130.83 | 399.51 |
| | 97 | leito | 0.18 | 25.90 | 40.95 | 5.10 | 72.10 | 86.38 | 230.61 |
| | 98 | leito | 0.03 | 43.87 | 36.80 | 3.33 | 126.00 | 73.58 | 283.60 |
| | 99 | leito | 1.12 | 70.37 | 72.28 | 9.77 | 145.16 | 157.73 | 456.42 |
| | 100 | leito | 0.57 | 52.02 | 72.28 | 7.80 | 118.53 | 151.27 | 402.47 |
| 2017 / | 152 | banco | 8.07 | 106.13 | 87.03 | 23.43 | 209.93 | 220.55 | 655.15 |
| EH | 161 | leito | 1.05 | 122.35 | 100.27 | 11.90 | 155.27 | 150.06 | 540.89 |
| | 162 | leito | 0.30 | 80.00 | 58.97 | 5.27 | 110.17 | 94.83 | 349.53 |
| | 163 | leito | 0.38 | 49.53 | 62.50 | 7.20 | 105.13 | 134.85 | 359.60 |
| | 164 | leito | 0.07 | 52.20 | 51.33 | 6.70 | 141.60 | 80.73 | 332.63 |
| | 165 | leito | 0.92 | 161.55 | 170.00 | 19.93 | 342.23 | 199.90 | 894.53 |
| | 166 | leito | 3.00 | 89.30 | 101.55 | 20.17 | 333.63 | 244.07 | 791.72 |

| | | | Vilariça | | | | | | | | Vizela | | | |
|---------|----------|--------|---------------------|--------|-----------------------|-------|---|---------|----------|---------|---------------------|------------------|-----------------------|-------|
| n° | uso do | Pox | F _{ox} | Alox | CMRP | GSP | - | n° | uso de | Pox | Feox | Al _{ox} | CMRP | GSP |
| amostra | solo | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % | | amostra | solo | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % |
| 1 | olival | 187.42 | 2013.20 | 535.32 | 27.94 | 21.68 | - | 33 | mato | 1018.91 | 2424.21 | 3866.66 | 93.36 | 35.24 |
| 3 | horta | 226.55 | 1593.17 | 450.51 | 22.61 | 32.35 | | 34 | forragem | 520.97 | 2646.05 | 2874.46 | 76.96 | 21.85 |
| 8 | fruteira | 269.35 | 1348.34 | 425.53 | 19.96 | 43.62 | | 37 | mato | 252.94 | 1888.59 | 4046.11 | 91.89 | 8.90 |
| 9 | vinha | 310.53 | 608.35 | 260.23 | 10.27 | 97.61 | | 38 | forragem | 460.21 | 2736.10 | 3732.98 | 93.67 | 15.86 |
| 12 | horta | 278.79 | 1088.34 | 278.99 | 14.91 | 60.34 | | 43 | forragem | 453.19 | 1809.27 | 1632.23 | 46.45 | 31.50 |
| 13 | mato | 128.10 | 535.17 | 382.54 | 11.88 | 34.86 | | 44 | fruteira | 803.65 | 3799.69 | 2799.93 | 85.91 | 30.23 |
| 18 | mato | 85.61 | 550.05 | 368.00 | 11.74 | 23.51 | | 45 | vinha | 76.87 | 155.92 | 552.73 | 11.64 | 21.40 |
| 20 | vinha | 99.99 | 985.82 | 608.79 | 20.11 | 16.05 | | 49 | horta | 1633.58 | 2540.39 | 3708.96 | 91.48 | 57.66 |
| 21 | fruteira | 354.31 | 616.69 | 338.57 | 11.80 | 97.01 | | 51 | vinha | 421.10 | 756.39 | 2007.40 | 43.97 | 30.93 |
| 22 | fruteira | 377.24 | 1246.91 | 483.17 | 20.12 | 60.57 | | 53 | fruteira | 355.96 | 562.25 | 2753.39 | 56.06 | 20.51 |
| 25 | fruteira | 179.28 | 1779.77 | 359.33 | 22.59 | 25.64 | | 55 | forragem | 930.26 | 2522.27 | 5439.16 | 123.38 | 24.34 |
| 27 | olival | 175.07 | 851.89 | 284.00 | 12.89 | 43.86 | | 60 | horta | 1328.82 | 1464.94 | 2597.41 | 61.25 | 70.05 |

Anexo JJ. Teores de P, Fe e Al extraídos pelo método do oxalato de amónio, e índices CMRP e GSP determinados, nas amostras de solos da bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela.

Anexo KK. Teores de P, Fe e Al extraídos pelo método do oxalato de amónio, e índices CMRP e GSP determinados, nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

| | 2016 – ES | | | | | | | | 2 | 2017 – EH | | | |
|---------|-----------|--------|---------------------|--------|-----------------------|-------|---------|----------|----------------------------|---------------------|--------|-----------------------|-------|
| n° | | Pox | Feox | Alox | CMRP | GSP | n° | | \mathbf{P}_{ox} | Feox | Alox | CMRP | GSP |
| amostra | margem | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % | amostra | margem | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % |
| 62 | direita | 108.66 | 2794.95 | 229.26 | 29.27 | 11.98 | 132 | direita | 136.42 | 1892.93 | 193.13 | 20.53 | 21.46 |
| 63 | esquerda | 148.36 | 2868.58 | 395.86 | 33.02 | 14.51 | 133 | esquerda | 220.88 | 2216.08 | 289.23 | 25.20 | 28.31 |
| 65 | direita | 183.07 | 2716.19 | 380.15 | 31.36 | 18.86 | 134 | direita | 373.68 | 3454.75 | 436.94 | 39.03 | 31.00 |
| 66 | esquerda | 188.20 | 2018.52 | 286.56 | 23.38 | 25.99 | 135 | esquerda | 275.88 | 2563.60 | 269.12 | 27.94 | 32.01 |
| 68 | direita | 188.03 | 2213.80 | 258.51 | 24.61 | 24.73 | 137 | direita | 276.79 | 3296.88 | 358.48 | 36.16 | 24.70 |
| 69 | esquerda | 140.53 | 3366.63 | 413.04 | 37.80 | 12.01 | 138 | esquerda | 168.26 | 2112.35 | 412.16 | 26.55 | 20.47 |
| 70 | direita | 101.27 | 2921.01 | 205.08 | 29.95 | 10.92 | 139 | direita | 207.26 | 3463.43 | 297.80 | 36.53 | 18.33 |
| 71 | esquerda | 87.79 | 2267.88 | 207.24 | 24.15 | 11.77 | 140 | esquerda | 167.99 | 4298.77 | 226.69 | 42.69 | 12.73 |
| 72 | direita | 256.42 | 7255.02 | 512.34 | 74.45 | 11.12 | 141 | direita | 120.73 | 2499.30 | 242.33 | 26.87 | 14.52 |
| 73 | esquerda | 93.09 | 2065.26 | 221.14 | 22.59 | 13.31 | 142 | esquerda | 141.52 | 4238.42 | 341.29 | 44.27 | 10.32 |
| 74 | direita | 92.60 | 1574.42 | 183.02 | 17.49 | 17.09 | 143 | direita | 147.86 | 4266.25 | 326.38 | 44.25 | 10.82 |
| 75 | esquerda | 122.44 | 2086.40 | 206.32 | 22.50 | 17.59 | 144 | esquerda | 154.47 | 2579.81 | 237.38 | 27.50 | 18.13 |

| | | | 2016 - ES | | | | | | 2 | 2017 – EH | | | MRP GSP 101 kg ⁻¹ % | | | | | | |
|---------|----------|--------|---------------------|------------------|-----------------------|-------|---------|----------|--------|---------------------|------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| n° | | Pox | Feox | Al _{ox} | CMRP | GSP | n° | | Pox | Feox | Al _{ox} | CMRP | GSP | | | | | | |
| amostra | margem | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % | amostra | margem | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % | | | | | | |
| 76 | esquerda | 240.63 | 707.97 | 948.06 | 23.91 | 32.53 | 145 | esquerda | 648.96 | 2338.35 | 2949.19 | 75.59 | 27.73 | | | | | | |
| 77 | direita | 192.42 | 678.77 | 1297.07 | 30.11 | 20.66 | 147 | direita | 479.58 | 1523.91 | 3248.13 | 73.83 | 20.97 | | | | | | |
| 78 | esquerda | 287.47 | 669.38 | 1850.01 | 40.28 | 23.07 | 148 | esquerda | 329.44 | 1082.04 | 2238.96 | 51.18 | 20.80 | | | | | | |
| 80 | direita | 134.25 | 1050.81 | 868.17 | 25.50 | 17.03 | 149 | direita | 323.80 | 1939.96 | 1907.32 | 52.71 | 19.84 | | | | | | |
| 81 | esquerda | 108.96 | 680.34 | 610.53 | 17.40 | 20.23 | 150 | esquerda | 199.00 | 856.45 | 961.86 | 25.49 | 25.21 | | | | | | |
| 84 | esquerda | 217.91 | 756.23 | 1363.46 | 32.04 | 21.96 | 151 | esquerda | 480.83 | 973.29 | 2194.21 | 49.37 | 31.44 | | | | | | |
| 88 | esquerda | 342.60 | 1281.18 | 1365.01 | 36.77 | 30.07 | 154 | esquerda | 310.86 | 964.21 | 1039.80 | 27.90 | 36.04 | | | | | | |

Anexo LL. Teores de P, Fe e Al extraídos pelo método do oxalato de amónio, e índices CMRP e GSP determinados, nas amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

Anexo MM. Teores de P, Fe e Al extraídos pelo método do oxalato de amónio, e índices CMRP e GSP determinados, nas amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

| | | 2 | 016 ES | | | | | | | 2 | 017 EU | | | |
|---------|-----------|--------|---------------------|--------|-----------------------|-------|---|---------|-----------|--------|---------------------|--------|-----------------------|-------|
| | | Δ | 010 - ES | | | | - | | | 2 | 017 - LII | | | |
| n° | adimantas | Pox | Feox | Alox | CMRP | GSP | | n° | adimantas | Pox | Feox | Alox | CMRP | GSP |
| amostra | seamentos | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % | | amostra | seamentos | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % |
| 61 | banco | 75.26 | 1263.43 | 230.57 | 15.58 | 15.62 | | 131 | banco | 103.72 | 1079.52 | 167.17 | 12.76 | 26.25 |
| 67 | banco | 122.24 | 1942.81 | 174.60 | 20.63 | 19.14 | | 136 | banco | 80.25 | 1032.33 | 184.62 | 12.66 | 20.45 |
| 89 | leito | 58.16 | 845.97 | 103.08 | 9.48 | 20.00 | | 155 | leito | 75.42 | 763.37 | 110.15 | 8.88 | 27.40 |
| 90 | leito | 83.15 | 1003.03 | 93.98 | 10.72 | 25.13 | | 156 | leito | 491.69 | 3433.21 | 334.61 | 36.94 | 43.04 |
| 91 | leito | 90.47 | 1037.25 | 84.03 | 10.84 | 27.10 | | 157 | leito | 270.36 | 2786.65 | 298.29 | 30.48 | 28.63 |
| 92 | leito | 46.78 | 874.99 | 96.48 | 9.62 | 15.71 | | 158 | leito | 84.19 | 1602.69 | 144.97 | 17.04 | 15.95 |
| 93 | leito | 55.87 | 1348.27 | 126.12 | 14.41 | 12.53 | | 159 | leito | 118.51 | 2464.01 | 214.09 | 26.03 | 14.74 |
| 94 | leito | 105.35 | 1885.68 | 137.77 | 19.44 | 17.49 | | 160 | leito | 95.41 | 1607.89 | 134.46 | 16.89 | 18.27 |

| | | 20 | 16 – ES | | | | | | 2 | 017 – EH | | | |
|---------|-----------------------|--------|---------------------|------------------|-------------------------|-------|---------|-----------|--------|---------------------|------------------|-----------------------|-------|
| n° | n° sedimentos amostra | | Feox | Al _{ox} | CMRP | GSP | n° | adimentes | Pox | Feox | Al _{ox} | CMRP | GSP |
| amostra | | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ % | | amostra | seumentos | | mg kg ⁻¹ | | mmol kg ⁻¹ | % |
| 87 | banco | 203.00 | 680.77 | 754.13 | 20.07 | 32.70 | 152 | banco | 229.25 | 744.69 | 841.68 | 22.26 | 33.26 |
| 95 | leito | 243.16 | 831.92 | 701.20 | 20.44 | 38.38 | 161 | leito | 231.46 | 618.26 | 881.45 | 21.87 | 34.25 |
| 96 | leito | 118.68 | 340.06 | 622.69 | 14.58 | 26.26 | 162 | leito | 174.07 | 615.73 | 1195.83 | 27.67 | 20.33 |
| 97 | leito | 101.35 | 332.67 | 331.10 | 9.11 | 35.89 | 163 | leito | 154.04 | 559.90 | 638.69 | 16.85 | 29.50 |
| 98 | leito | 107.54 | 204.88 | 421.66 | 9.65 | 35.98 | 164 | leito | 148.50 | 453.00 | 721.08 | 17.42 | 27.54 |
| 99 | leito | 188.17 | 375.28 | 632.31 | 15.08 | 40.29 | 165 | leito | 507.83 | 1257.54 | 1959.43 | 47.57 | 34.50 |
| 100 | leito | 144.59 | 370.15 | 455.07 | 11.75 | 39.72 | 166 | leito | 219.83 | 710.34 | 836.45 | 21.86 | 32.46 |

Anexo NN. Teores de P, Fe e Al extraídos pelo método do oxalato de amónio, e índices CMRP e GSP determinados, nas amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| n° | uso do | | | EPC_0 | | |
|---------|----------|-----------------------------|------|----------------|-------|--------------------|
| amostra | solo | $\mathbf{S}_{\mathrm{máx}}$ | k | \mathbf{S}_0 | r^2 | mg L ⁻¹ |
| 1 | olival | 109.04 | 0.52 | 3.82 | 0.996 | 0.07 |
| 3 | horta | 58.10 | 1.48 | 1.74 | 0.996 | 0.02 |
| 8 | fruteira | 34.49 | 0.75 | 3.61 | 0.987 | 0.16 |
| 12 | horta | 48.98 | 1.81 | 29.01 | 0.991 | 0.80 |
| 13 | mato | 69.02 | 0.45 | 6.80 | 0.999 | 0.24 |
| 18 | mato | 62.44 | 0.54 | 8.40 | 0.993 | 0.29 |
| 20 | vinha | 289.27 | 1.61 | 10.81 | 0.976 | 0.02 |
| 22 | fruteira | 65.94 | 0.81 | 24.66 | 0.988 | 0.74 |
| 25 | fruteira | 100.59 | 0.21 | 2.76 | 0.998 | 0.13 |
| 27 | olival | 68.63 | 0.62 | 16.37 | 0.999 | 0.50 |

Anexo OO. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras de solos, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

Anexo PP. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras de solos, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| n° | uso do | | Langmuir r | nodificado | | EPC_0 |
|---------|----------|------------------|------------|----------------|-------|--------------------|
| amostra | solo | S _{máx} | k | \mathbf{S}_0 | r^2 | mg L ⁻¹ |
| 34 | forragem | 648.59 | 0.33 | 5.38 | 0.966 | 0.03 |
| 37 | mato | 809.87 | 1.65 | 17.40 | 0.970 | 0.01 |
| 38 | forragem | 973.80 | 0.43 | 6.67 | 0.963 | 0.02 |
| 43 | forragem | 301.18 | 0.20 | 9.50 | 0.994 | 0.16 |
| 44 | fruteira | 407.19 | 0.58 | 9.40 | 0.990 | 0.04 |
| 45 | vinha | 61.19 | 2.57 | 1.19 | 0.996 | 0.01 |
| 51 | vinha | 261.00 | 0.29 | 4.32 | 0.992 | 0.06 |
| 53 | fruteira | 851.94 | 0.07 | 0.48 | 0.979 | 0.01 |
| 55 | forragem | 851.55 | 0.21 | 17.30 | 0.976 | 0.10 |
| 60 | horta | 428.23 | 0.04 | 34.99 | 0.979 | 2.18 |

| ano / | n° | uso do | L | angmuir n | nodificado | | EPC_0 |
|--------|---------|----------|------------------|-----------|------------|-------|--------------------|
| época | amostra | solo | S _{máx} | k | S_0 | r^2 | mg L ⁻¹ |
| 2016 / | 62 | direita | 181.82 | 0.96 | 3.08 | 0.976 | 0.02 |
| ES | 63 | esquerda | 179.88 | 0.48 | 4.55 | 0.994 | 0.05 |
| | 65 | direita | 133.94 | 0.42 | 2.63 | 0.985 | 0.05 |
| | 66 | esquerda | 170.75 | 0.12 | 3.64 | 0.985 | 0.19 |
| | 68 | direita | 215.68 | 0.16 | 3.93 | 0.988 | 0.12 |
| | 69 | esquerda | 319.11 | 0.19 | 1.87 | 0.981 | 0.03 |
| | 70 | direita | 121.19 | 0.37 | 1.08 | 0.989 | 0.02 |
| | 71 | esquerda | 108.55 | 0.36 | 1.96 | 0.991 | 0.05 |
| | 72 | direita | 218.64 | 0.71 | 6.22 | 0.971 | 0.04 |
| | 73 | esquerda | 112.52 | 0.41 | 0.71 | 0.980 | 0.02 |
| | 74 | direita | 61.00 | 1.38 | 2.83 | 0.980 | 0.04 |
| | 75 | esquerda | 146.78 | 0.13 | 1.10 | 0.966 | 0.06 |
| 2017 / | 132 | direita | 93.44 | 0.63 | 0.87 | 0.983 | 0.02 |
| EH | 133 | esquerda | 107.14 | 0.34 | 6.39 | 0.990 | 0.19 |
| | 134 | direita | 176.29 | 0.31 | 27.63 | 0.996 | 0.60 |
| | 135 | esquerda | 181.64 | 0.16 | 29.57 | 0.996 | 1.22 |
| | 137 | direita | 164.92 | 0.33 | 3.32 | 0.993 | 0.06 |
| | 138 | esquerda | 138.36 | 0.53 | 7.29 | 0.995 | 0.10 |
| | 139 | direita | 352.84 | 0.08 | 5.09 | 0.983 | 0.19 |
| | 140 | esquerda | 139.89 | 0.42 | 1.98 | 0.992 | 0.03 |
| | 141 | direita | 199.75 | 0.13 | 1.78 | 0.987 | 0.07 |
| | 142 | esquerda | 189.33 | 1.06 | 2.78 | 0.976 | 0.01 |
| | 143 | direita | 174.55 | 1.49 | 9.94 | 0.971 | 0.04 |
| | 144 | esquerda | 127.76 | 0.45 | 1.36 | 0.988 | 0.02 |

Anexo QQ. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

Anexo RR. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras das margens nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| ano / | n° | uso do | • | Langmuir r | nodificado | | EPC_0 |
|--------|---------|----------|-----------------------------|------------|----------------|-------|--------------------|
| época | amostra | solo | $\mathbf{S}_{\mathrm{máx}}$ | k | \mathbf{S}_0 | r^2 | mg L ⁻¹ |
| 2016 / | 76 | esquerda | 106.76 | 0.49 | 1.36 | 0.982 | 0.03 |
| ES | 77 | direita | 256.86 | 0.42 | 1.59 | 0.973 | 0.01 |
| | 78 | esquerda | 329.21 | 0.43 | 4.34 | 0.976 | 0.03 |
| | 80 | direita | 158.55 | 1.08 | 3.63 | 0.976 | 0.02 |
| | 81 | esquerda | 118.82 | 0.44 | 0.74 | 0.974 | 0.01 |
| | 84 | esquerda | 285.39 | 0.66 | 2.98 | 0.976 | 0.02 |
| | 88 | esquerda | 265.26 | 0.34 | 3.57 | 0.982 | 0.04 |
| 2017 / | 145 | esquerda | 423.16 | 0.91 | 6.61 | 0.980 | 0.02 |
| EH | 147 | direita | 603.79 | 0.96 | 11.71 | 0.982 | 0.02 |
| | 148 | esquerda | 424.07 | 0.60 | 4.41 | 0.976 | 0.02 |
| | 149 | direita | 319.97 | 0.89 | 10.17 | 0.986 | 0.04 |
| | 150 | esquerda | 178.87 | 0.23 | 1.80 | 0.975 | 0.04 |
| | 151 | esquerda | 276.59 | 1.36 | 9.45 | 0.984 | 0.03 |
| | 154 | esquerda | 113.33 | 0.70 | 7.27 | 0.983 | 0.10 |

| ano / | n° | uso do | | | EPC_0 | | |
|--------|---------|--------|-----------------------------|------|---------|----------------|--------------------|
| época | amostra | solo | $\mathbf{S}_{\mathrm{máx}}$ | k | S_0 | \mathbf{r}^2 | mg L ⁻¹ |
| 2016 / | 61 | banco | 90.28 | 1.46 | 2.47 | 0.987 | 0.02 |
| ES | 67 | banco | 64.38 | 0.74 | 0.56 | 0.975 | 0.01 |
| | 89 | leito | 37.28 | 3.51 | 3.82 | 0.993 | 0.03 |
| | 90 | leito | 49.79 | 1.00 | 1.33 | 0.989 | 0.03 |
| | 91 | leito | 55.42 | 1.05 | 4.18 | 0.984 | 0.08 |
| | 92 | leito | 48.77 | 1.12 | 1.26 | 0.989 | 0.02 |
| | 93 | leito | 50.12 | 1.83 | 0.16 | 0.990 | 0.00 |
| | 94 | leito | 51.98 | 1.65 | 3.04 | 0.977 | 0.04 |
| | 101 | | ~ ~ ~ ~ ~ | | 6.0.4 | 0.004 | 0.00 |
| 2017 / | 131 | banco | 64.44 | 1.21 | 6.04 | 0.994 | 0.09 |
| EH | 136 | banco | 57.59 | 1.09 | 4.78 | 0.982 | 0.08 |
| | 155 | leito | 32.07 | 1.51 | 2.74 | 0.982 | 0.06 |
| | 156 | leito | 393.13 | 0.07 | 35.02 | 0.994 | 1.39 |
| | 157 | leito | 319.62 | 0.13 | 3.70 | 0.991 | 0.09 |
| | 158 | leito | 50.71 | 2.28 | 2.52 | 0.991 | 0.02 |
| | 159 | leito | 111.70 | 0.94 | 1.94 | 0.987 | 0.02 |
| | 160 | leito | 72.34 | 0.78 | 2.89 | 0.970 | 0.05 |

Anexo SS. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica da Ribeira da Vilariça.

Anexo TT. Parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir modificado para as amostras de sedimentos nas duas épocas de amostragem, bacia hidrográfica do Rio Vizela.

| ano / | n° | uso do | Ι | .angmuir m | odificado | | EPC_0 |
|--------|---------|--------|--------|------------|-----------|-------|--------------------|
| época | amostra | solo | Smáx | k | S_0 | r^2 | mg L ⁻¹ |
| 2016 / | 87 | banco | 109.48 | 0.38 | 4.73 | 0.989 | 0.12 |
| ES | 95 | leito | 444.42 | 0.03 | 0.32 | 0.982 | 0.03 |
| | 96 | leito | 80.97 | 4.65 | 2.33 | 0.982 | 0.01 |
| | 97 | leito | 25.59 | 2.37 | 0.20 | 0.985 | 0.00 |
| | 98 | leito | 34.01 | 1.52 | 0.85 | 0.978 | 0.02 |
| | 99 | leito | 60.84 | 1.08 | 4.77 | 0.994 | 0.08 |
| | 100 | leito | 40.33 | 1.35 | 3.88 | 0.993 | 0.08 |
| 2017 / | 152 | banco | 97.89 | 0.60 | 6.86 | 0.994 | 0.13 |
| EH | 161 | leito | 67.54 | 1.40 | 2.12 | 0.991 | 0.02 |
| | 162 | leito | 137.94 | 1.74 | 9.56 | 0.973 | 0.04 |
| | 163 | leito | 66.07 | 1.28 | 2.82 | 0.985 | 0.03 |
| | 164 | leito | 88.89 | 1.31 | 2.01 | 0.974 | 0.02 |
| | 165 | leito | 225.01 | 0.44 | 4.19 | 0.971 | 0.04 |
| | 166 | leito | 107.01 | 0.36 | 3.06 | 0.986 | 0.08 |

| | | | Á | guas fluvia | uis | , | Águas In | tersticiais | 0 |
|----------|-----------|------------|---------|-------------------|---------|---------|----------|--------------------|---------|
| Bacia | Epoca / | Pontos | n° | PO4 ³⁻ | Р | n° | SRP | TDP | TP |
| | ano | amostragem | amostra | μg | L-1 | amostra | | μg L ⁻¹ | |
| Vilariça | ES / 2016 | (i) | 1 | 200.00 | 65.22 | 25 | 164.00 | 169.30 | 330.00 |
| - | | (ii) | 2 | 280.00 | 91.31 | 26 | 54.00 | 84.90 | 488.00 |
| | | (iii) | 3 | 220.00 | 71.74 | 27 | 52.00 | 87.90 | 194.00 |
| | | (iv) | 4 | 220.00 | 71.74 | 28 | 45.00 | 53.10 | 268.00 |
| | | (v) | 5 | 200.00 | 65.22 | 29 | 25.00 | 47.80 | 124.00 |
| | | (vi) | 6 | 210.00 | 68.48 | 30 | 47.00 | 76.20 | 600.00 |
| | EH / 2017 | (i) | 13 | 3700.00 | 1206.58 | 37 | 356.00 | 393.30 | 680.00 |
| | | (ii) | 14 | 250.00 | 81.53 | 38 | 711.00 | 868.20 | 1836.00 |
| | | (iii) | 15 | 530.00 | 172.83 | 39 | 783.00 | 809.00 | 1290.00 |
| | | (iv) | 16 | 170.00 | 55.44 | 40 | 1601.00 | 1652.80 | 2500.00 |
| | | (v) | 17 | 200.00 | 65.22 | 41 | 163.00 | 186.30 | 420.00 |
| | | (vi) | 18 | 310.00 | 101.09 | 42 | 1520.00 | 1593.80 | 2264.00 |
| Vizela | ES / 2016 | (a) | 7 | 190.00 | 61.96 | 31 | 75.00 | 103.50 | 904.00 |
| | | (b) | 8 | 240.00 | 78.26 | 32 | 38.00 | 54.90 | 220.00 |
| | | (c) | 9 | 320.00 | 104.35 | 33 | 80.00 | 144.50 | 320.00 |
| | | (d) | 10 | 540.00 | 176.10 | 34 | 108.00 | 115.10 | 214.00 |
| | | (e) | 11 | 390.00 | 127.18 | 35 | 95.00 | 149.50 | 662.00 |
| | | (f) | 12 | 680.00 | 221.75 | 36 | 71.00 | 107.50 | 386.00 |
| | EH / 2017 | (a) | 19 | 410.00 | 133.70 | 43 | 71.00 | 124.10 | 480.00 |
| | | (b) | 20 | 1200.00 | 391.32 | 44 | 47.00 | 68.70 | 338.00 |
| | | (c) | 21 | 480.00 | 156.53 | 45 | 104.00 | 216.30 | 1386.00 |
| | | (d) | 22 | 80.00 | 26.09 | 46 | 55.00 | 81.70 | 324.00 |
| | | (e) | 23 | 440.00 | 143.49 | 47 | 40.00 | 95.30 | 986.00 |
| | | (f) | 24 | 380.00 | 123.92 | 48 | 212.00 | 290.00 | 610.00 |

Anexo UU. Teores de PO_4^{3-} e P determinados nas amostras de águas fluviais e, dos teores de SRP, TDP TP nas amostras de água intersticial, bacia hidrográficas da Ribeira da Vilariça e do Rio Vizela, em ambas as épocas de amostragem.