

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

FRANCIS HENRIQUE TENÓRIO FIRMINO

**GÊNESE, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS
DO DELTA DO RIO DOCE, ESPÍRITO SANTO, BRASIL**

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2020

FRANCIS HENRIQUE TENÓRIO FIRMINO

**GÊNESE, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS
DO DELTA DO RIO DOCE, ESPÍRITO SANTO, BRASIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: João Carlos Ker

Coorientador: Jaime Wilson Vargas de Mello

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F525g
2020

Firmino, Francis Henrique Tenório, 1992-
Gênese, geoquímica e mineralogia de solos ácidos
sulfatados do delta do Rio Doce, Espírito Santo, Brasil / Francis
Henrique Tenório Firmino. – Viçosa, MG, 2020.
141 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: João Carlos Ker.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Sulfurização. 2. Sulfetos. 3. Metais. 4. Solos ácidos -
Teor de elementos traços. 5. Extração por solventes. 6. Pirita.
7. Jarosita. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.42


FRANCIS HENRIQUE TENÓRIO FIRMINO

**GÊNESE, GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS
DO DELTA DO RIO DOCE, ESPÍRITO SANTO, BRASIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 03 de março de 2020.

Assentimento:



Francis Henrique Tenório Firmino
Autor



João Carlos Ker
Orientador

Aos meus amados pais, **Francisco da Silva Firmino** e **Suelene
Tenório da Silva.**
DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha existência, pela força, saúde e proteção.

Aos meus pais Francisco da Silva Firmino e Suelene Tenório da Silva, por todo o amor, compreensão, zelo e apoio. Por sempre se fazerem presentes.

Aos meus irmãos, obrigado pela amizade e preocupação. Em especial ao meu irmão Artur Fernandes, que entre brigas e carinhos jamais deixou de me encorajar, principalmente diante das dificuldades.

Aos meus familiares por todo amor, força, compreensão, carinho, conversas e conselhos, meu muito obrigado.

Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. João Carlos Ker, por todo apoio, força, incentivo, confiança e valiosos ensinamentos. E por sempre me inspirar, sou muito grato por toda a orientação.

Ao meu coorientador, o Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello por todos os conselhos, ensinamentos e valiosas conversas durante os vários “cafezinhos”.

Ao Prof. Dr. Mauricio Paulo Ferreira Fontes pelo incentivo, disponibilidade, por todas as conversas e ensinamentos. Ao Prof. Ivo Ribeiro pelo apoio, disponibilidade e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Metri Corrêa por todos os conselhos, ensinamentos, confiança e encorajamento, pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Romualdo de Souza Lima meu primeiro orientador, por ter me inspirado a chegar até aqui.

Ao Dr. Luiz Felipe Mesquita pela ajuda em campo. Ao Prof. Dr. Danilo Lima Câmelos pela amizade, por todas as conversas e ajuda em campo.

Aos professores da pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas por todos os valiosos ensinamentos, em especial aos professores Carlos Ernesto Schaffer, Liovando da Costa, Márcio Francelino, Raphael Bragança, Victor Hugo, Reinaldo Cantarutti e Elpidio Inácio.

A todos os funcionários da pós-graduação em especial a Zélia e a Carol por tanto carinho e amizade. A Dona Sônia por me arrancar muitas risadas em momentos de turbulência, agradeço os vários bolos de fubá. Aos técnicos do departamento de solos, em especial ao Senhor Jorge Orlando, José Mauricio, Carlinhos, João Milagres, Janilson e Humberto, estes que me auxiliaram e foram de grande ajuda durante as análises. Ao Laboratório de Celulose e Papel na pessoa do técnico Gustavo Souza, pelo auxílio nas análises.

Em especial aos grandes amigos que fiz durante a trajetória, que me apoiaram e encorajaram, em especial a Nathalie Sena, Leonardo Fagundes, Marcel Thomas, Luiz Aníbal, Cristiano Marcelo, Leiliane Bozi, Adriana Dias, Anderson Pacheco, Rafael D'Ávila e Lucas Carvalho. Aos demais amigos da pós-graduação nas pessoas de Rayane Oliveira, Patrícia Dias, Ana Carolina, Mateus Ferreira, Thaís Pessoa, Pedro Renato e Jakeline Oliveira por tornarem a jornada mais prazerosa, graças a amizade, companheirismo, ajuda e toda a alegria envolvida na ciência e fora dela. A Fernanda Castro em especial, por toda ajuda, calma e organização em laboratório.

A Rafael Humberto por ter me acolhido em Viçosa, por toda a força, apoio, encorajamento e a grande amizade construída. A David Lukas pela amizade construída, pelo convívio, pelos vários salves. Aos meus amigos do Sogima (Laura, Maura, Sandrine, Ivaneide e Neto) por me levarem a Deus e nunca me deixarem só. Aos amigos da vida em especial a Érica Mayara, Jéssica Oliveira, Morgana Neves, Raquel Barros, Juliet Emília, Elis Regina, Arnaldo Joaquim, Gabriel Henrique e Miqueias Neves por sempre se fazerem presentes. Ao Padre Josenildo José por todos os conselhos, exortações e encorajamento.

A Empresa Fíbria (Suzano Papel e Celulose) pelo recurso e disponibilidade da área de estudo.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Pesquisas – CNPq.

A Universidade Federal de Viçosa por toda oportunidade e apoio.

Aos professores Valdomiro de Souza Junior, Tiago Ferreira Osório, Isabella Fillardi e Hidelblandi Farias, por contribuírem na correção deste trabalho, por todos os conselhos e encorajamentos.

A todas as pessoas que passaram por minha vida, as quais contribuíram de forma direta ou indiretamente para minha formação.

Sou muito grato!

“... E não somente isto, mas também nos gloriamos até das tribulações. Pois sabemos que a tribulação produz a paciência, a paciência prova a fidelidade e a fidelidade, comprovada, produz a esperança.”

(Romanos 5:3-4)

RESUMO

FIRMINO, Francis Henrique Tenório, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2020. **Gênese, Geoquímica e Mineralogia de Solos Ácidos Sulfatados do Delta do Rio Doce, Espírito Santo, Brasil.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Solos ácidos sulfatados (SAS), em seu sentido mais amplo, têm sido aplicados a solos nos quais o ácido sulfúrico será produzido, ou tenha sido produzido em quantidades suficientes para ter um efeito duradouro nas propriedades químicas e mineralógicas do solo. Entre estas, a dissolução de várias fases minerais é esperada, possibilitando a liberação de elementos que podem impactar drasticamente o ambiente. No entanto, uma variedade de elementos potencialmente tóxicos pode ser incorporada na estrutura de minerais contendo Fe e S, devido as variações redox destes ambientes. No delta do rio Doce, a ocorrência de SAS é esperada devido aos processos costeiros envolvidos em sua formação. Na área de estudo, o desenvolvimento destes solos foi influenciado pela construção de um amplo sistema de canais de drenagem para a utilização agrícola e pecuária da área drenada. Apesar do sistema de drenagem, inundações recorrentes são registradas devido às características climáticas sazonais e as baixas altitudes. Assim, o objetivo desta pesquisa é compreender a dinâmica e o estado de desenvolvimento de solos ácidos sulfatados no delta do rio Doce, Espírito Santo, Brasil. Para isto, foram realizadas análises químicas e mineralógicas no solo, caracterização química da solução do solo. Além de análises na água e nos sedimentos dos canais de drenagem. Na área, as principais classes de solos que ocorrem são Gleissolos e Organossolos Tiomórficos. Os valores de pH, de saturação por bases e a alta concentração de Al^{3+} , associados à presença de jarosita, são os principais indicadores da sulfurização nos solos. A expressividade da jarosita é dependente da intensidade de lixiviação dos produtos de oxidação dos sulfetos. Em profundidade, a permanência destes minerais sulfetados, especificamente a pirita, contém elevada carga de acidez líquida. A presença de pirita residual é atribuída à sua resistência em comparação a outros minerais sulfetados e a amenização de sua oxidação nos ciclos de inundação. Sob inundação, a geração de alcalinidade proveniente da redução dos minerais contendo Fe^{3+} é insuficiente para mitigar as características resultantes da sulfurização, mantendo uma solução do solo com alta concentração de acidez e metais, principalmente Al e Fe, que influenciam drasticamente os corpos d'água circundantes. A mineralogia do solo é composta principalmente por caulinita e gibbsita na fração argila. A origem desses minerais

está associada aos sedimentos que formaram a área e a processos *in situ* de monossilicificação e alitização após a oxidação dos sulfetos. As caulinitas apresentaram baixa cristalinidade pelos diferentes índices estudados, porém estes valores foram maiores quando aplicado um índice específico para solos ácidos. Entre os solos estudados, a concentração total de elementos traço foi influenciada principalmente pela granulometria e pelo teor de carbono orgânico total. A maioria dos elementos traço está associada a hidróxidos cristalinos de Fe, sendo registradas diferenças nos valores quando comparadas as metodologias utilizadas para extração sequencial. Esta indica uma interdependência entre a mobilidade destes elementos e as reações de dissolução e precipitação envolvendo os minerais de Fe e S.

Palavras-chave: Sulfurização. Jarosita. Elementos traço. Extração sequencial.

ABSTRACT

FIRMINO, Francis Henrique Tenório, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2020. **Genesis, Geochemistry and Mineralogy of Acid Sulfate Soils of the Rio Doce Delta, Espírito Santo, Brazil.** Advisor: João Carlos Ker. Co-advisor: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Acid sulfate soils (AAS), in its broadest sense, have been applied to soils in which sulfuric acid will be produced, or has been produced in sufficient quantities to have a lasting effect on the chemical and mineralogical properties of the soil. Among these, the dissolution of several mineral phases is expected, enabling the release of elements that can drastically impact the environment. However, a variety of potentially toxic elements can be incorporated into the mineral structure containing Fe and S, due to the redox variations of these environments. In the Doce River Delta, the occurrence of AAS is expected due to the coastal processes involved in its formation. In the study area, the development of these soils was influenced by the construction of a wide system of drainage channels for agricultural and livestock use in the drained area. Despite the drainage system, recurrent floods are recorded due to seasonal climatic characteristics and low altitudes. Thus, the objective of this research is to understand the dynamics and the state of development of sulfated acid soils in the Doce River delta, Espírito Santo, Brazil. For this, chemical and mineralogical analyzes were carried out on the soil, chemical characterization of the soil solution. In addition to analyzes in the water and sediments of the drainage channels. In the area, the main classes of soils that occur are Gleissolos and Organossolos Tiomórficos. pH values, base saturation and the high concentration of Al^{3+} , associated to the presence of jarosite, are the main indicators of sulfurization in soils. The expressiveness of jarosite is dependent on the intensity of leaching of the oxidation products of sulfides. In depth, the permanence of these sulfides minerals, specifically pyrite, contains a high liquid acid charge. The presence of residual pyrite is attributed to its resistance in comparison to other sulfides minerals and the easing of its oxidation in flood cycles. Under flood, the generation of alkalinity from the reduction of minerals containing Fe^{3+} is insufficient to mitigate the characteristics resulting from sulfurization, maintaining a soil solution with a high concentration of acidity and metals, mainly Al and Fe, which drastically influence water bodies surrounding areas. The soil mineralogy is mainly composed of kaolinite and gibbsite in the clay fraction. The origin of these minerals is associated with the sediments that formed the area and *in situ* processes of monosialitization and alitization after the oxidation of sulfides. Kaolinite

showed low crystallinity by the different indexes studied, however these values were higher when a specific index for acidic soils was applied. Among the studied soils, the total concentration of trace elements was influenced mainly by the granulometry and the total organic carbon content. Most trace elements are associated with crystalline Fe hydroxides, and differences in values are registered when comparing the methodologies used for sequential extraction. This indicates an interdependence between the mobility of these elements and the dissolution and precipitation reactions involving the minerals of Fe and S.

Keywords: Sulfurization. Jarosite. Trace metals. Sequential extraction.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	14
1.REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	15
1.1 Reação Redox	15
1.2 Receptores de elétrons	16
1.3 Solos ácidos sulfatados.....	19
1.3.1 Sulfidização	19
1.3.2 Sulfurização	20
1.3.3 Dissolução de minerais	22
1.3.4 Minerais metaestáveis de Fe ³⁺	22
1.4 Alumínio.....	23
1.5 Solos Ácidos Sulfatados – Brasil	24
2.REFERÊNCIAS	25
CAPÍTULO 1 - DESENVOLVIMENTO DE SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS NO DELTA DO RIO DOCE, ESPÍRITO SANTO - BRASIL	29
RESUMO	29
1.INTRODUÇÃO.....	30
2.CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO	32
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Amostragem de solo	34
3.2 Amostragem de água e sedimento	34
3.3 Análises de solo	36
3.3.1 Análises mineralógicas, cristalinidade da caulinita e susceptibilidade magnética	36
3.3.2. Extrações seletivas (Fe e Al), sequencial de Fe, grau de piritização e total (Fe e Al) ...	37
3.4 Análises da solução do solo e água	38
3.5 Análise de sedimentos	38
3.6 Especiação com Visual MINTEq	39
3.7 Análises estatísticas	39
4. RESULTADOS	39
4.1 Solos	39
4.1.1 Características gerais	39
4.1.2 Extração seletiva (Fe e Al), sequencial (Fe), total (Fe e S) e grau de piritização (DOP)	43

4.1.3 Mineralogia, cristalinidade das caulinitas e susceptibilidade magnética dos solos.....	44
4.2 Solução do solo.....	50
4.3 Hidrogeoquímica da água.....	53
4.4 Sedimentos	54
5. DISCUSSÃO	57
5.1 Solos ácidos sulfatados.....	57
5.2 Minerais de ferro e enxofre oxidados	58
5.3 Aluminossilicatos	62
5.4 Impacto dos SAS nos cursos hídricos circunvizinhos	64
6. CONCLUSÕES	66
7. REFERENCIAS	66
CAPÍTULO 2 - GEOQUÍMICA ELEMENTAR EM SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS, ESPÍRITO SANTO - BRASIL.....	
RESUMO	79
1.INTRODUÇÃO.....	80
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
2.1 Descrição da área de estudo.....	81
2.2 Amostragem e análises	82
2.3 Determinações de contaminação	83
2.4 Análises estatística.....	84
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
3.1 Concentração total dos elementos entre os solos e em profundidade	84
3.2 Elementos e atributos do solo.....	88
3.3 Níveis de contaminação.....	94
4. CONCLUSÕES	99
5. REFERÊNCIAS	99
CAPÍTULO 3 - PARTIÇÃO DE FERRO E ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS, ESPÍRITO SANTO – BRASIL	
RESUMO	111
1.INTRODUÇÃO.....	112
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	113
2.1 ÁREA DE ESTUDO	113
2.2 Extração sequencial	115

2.2.1 Método A.....	115
2.2.3 Método B.....	116
2.3 Síntese de Jarosita.....	117
2.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapas microquímicos	117
2.5 Comparação entre os métodos A e B.....	117
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	117
3.1 Aplicação dos extratores redutíveis sobre a jarosita sintética	117
3.2 Particionamento de Fe e elementos traço (Método A)	119
3.3 Partição de Fe e elementos traço (Método B).....	122
3.4 Comparação entre os métodos.....	125
4. CONCLUSÕES	130
5. REFERÊNCIAS	130

INTRODUÇÃO GERAL

Solos ácidos sulfatados é comumente referido a solos, sedimentos e turfa com quantidades significativas de sulfetos de ferro (FeS_2) em sua forma reduzida, ou variando de parcial a totalmente oxidada (Dear et al., 2002). Estes solos ocorrem em todas as zonas climáticas da terra, com a maioria deles localizados em sedimentos marinhos costeiros relativamente recentes. Estima-se que mais de 17 milhões de hectares de solos ácidos sulfatados foram identificados em todo o mundo, com 6,5 milhões de ha na Ásia, 4,5 milhões na África, 3 milhões na Austrália, 3 milhões na América Latina e o restante na Europa, principalmente Finlândia e Suécia (235.000 ha) e América do Norte. (100.000 ha) (Andriessse e van Mensvoort, 2006).

A presença de minerais sulfetados nos solos e sedimentos submersos, ou ao menos saturados por influência de um alto nível do lençol freático, não causa danos ao ecossistema. Mas, se esses solos e sedimentos são drenados ou entram em contato com o oxigênio atmosférico, eles oxidam, e grandes quantidades de ácido sulfúrico são produzidos (Wu et al., 2013). Como resultado, e na ausência de neutralização ácida, o pH dos solos permanece abaixo de 4,0. Nesse ambiente ácido, os minerais presentes no solo podem se dissolver e liberar elementos potencialmente tóxicos (principalmente Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Zn) exercendo uma série de impactos negativos nos solos e no ambiente.

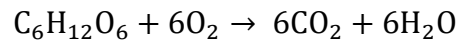
O objetivo geral dessa pesquisa é compreender a dinâmica no status de desenvolvimento dos solos ácidos sulfatados no delta do rio Doce, Espírito Santo, Brasil. Para isso, três capítulos são apresentados, cujos objetivos específicos foram: (i) Explorar a dinâmica do status de desenvolvimento de SAS sob inundação sazonais, e averiguar os impactos ao final do período de inundação dos SAS nas características químicas dos cursos hídricos circunvizinhos; (ii) quantificar a distribuição horizontal e vertical de elementos maiores (Ca, Mg, K, Al, Fe, S), menores (P, Ti, Mn) e traço (As, Ba, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn) em solos ácidos sulfatados e; avaliar o grau de contaminação dos elementos traço, a partir de índices de qualidade; (iii) particionar Fe e elementos traço a partir de dois métodos de extração sequencial de Fe nos solos ácidos sulfatados e não ácidos sulfatados.

1. REFERÊNCIAL TEÓRICO

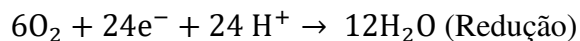
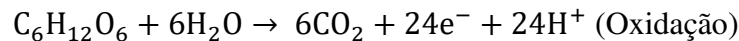
1.1 Reação Redox

Reações de oxidação e redução governam os processos químicos que ocorrem nos solos e sedimentos saturados, decorrentes da transferência de elétrons (Kirk, 2004). A oxidação é o termo referente a perda de um ou mais elétrons de um átomo, enquanto a redução refere-se ao ganho. As alterações no estado de valência do átomo são importantes no âmbito do solo pois ocasionam a dissolução de minerais sólidos ou a conversão de íons dissolvidos em gases (Karimian et al., 2018; Downie et al., 2018; Virtaner et al., 2017; Cutting et al., 2009).

Cada reação redox completa contém um componente de oxidação e um de redução, que podem ser isoladas como reações parciais, permitindo melhor compreensão dos seus efeitos no solo. Por exemplo, nos solos óxicos na presença de material orgânico, os carboidratos simples são oxidados a CO₂:



As reações parciais são descritas como:



Em uma reação redox, o oxigênio (O₂) tem uma afinidade maior por elétrons do que outros potenciais oxidantes em sistemas naturais e, portanto, é reduzido preferencialmente (Ponnamperuma, 1972). O meio de quantificar as habilidades relativas de pares redox para aceitar ou doar elétrons e as correspondentes mudanças de energia livre é definindo a atividade de elétrons em relação a um estado padrão especificado e, assim, tratar elétrons como espécies discretas em cálculos de equilíbrio da mesma maneira que íons e moléculas. O estado padrão da atividade de elétrons para este propósito é por convenção definida em relação ao par redox feito por íons hidrogênio e o gás hidrogênio, ambos já são estabelecidos por diversas pesquisas (Kirk et al., 2004).

As reações redox podem ser expressas termodinamicamente usando o conceito de potencial redox (Eh), comumente referida como uma abordagem alternativa para quantificar os equilíbrios redox, tratando-os como reações de eletrodo e, calculando o potencial elétrico que existiria se o par de interesse formasse uma meia célula com o eletrodo inerte. Para cada meia-célula, a tendência de um substrato ser oxidado ou reduzido é descrita pela equação de Nernst:

$$E = (E_0 + 2,3RT)/(nF \log_{10}[A_{Ox}]/[A_{Red}])$$

onde E é o potencial redox (em volts), E_0 é um potencial redox padrão arbitrariamente aceito, F é a constante de Faraday (96.487 elétrons C=1 mol), n é o número de moles de elétrons (Faraday) transferidos na metade - reação celular, R é a constante de gás de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e A_{Ox} e A_{Red} são as atividades (ou mais comumente as concentrações) das formas oxidadas e reduzidas das moléculas, respectivamente.

A equação de Nernst descreve a condição de equilíbrio para processos eletrônicos e iônicos. Para manter as reações redox perpétuas, os redutores consumidos em uma reação devem ser regenerados em outra. Consequentemente, pelo próprio fato de as reações redox estarem emparelhadas, um ciclo é potencializado. No entanto, para sustentar um ciclo de química redox requer uma entrada de energia que pode ser usada para conduzir a condição inicial para longe do equilíbrio termodinâmico. A redução biológica do carbono inorgânico é um desses processos.

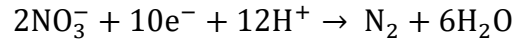
As reações redox alteram a especiação e a solubilidade de muitos elementos, criam compostos e alteram a bioquímica dos solos. Essas alterações desencadeiam mudanças na solução e na superfície das partículas sólidas. As mudanças afetam as características do solo, seja na sustentabilidade para o crescimento de plantas, na distribuição de espécies de plantas, na quantidade e qualidade da vida aquática, entre outros (Ildridge & Ganf, 2003; Sondergaard, 2009). As principais mudanças eletroquímicas que ocorrem em solos submergidos são: diminuição do potencial redox; aumento do pH em solos ácidos e diminuição do pH em solos alcalinos; mudança na condutância e na força iônica; mudança no complexo catiônico e aniônico; sorção e desorção de íons e mudanças no equilíbrio mineral (Ponnamperuma, 1972).

1.2 Receptores de elétrons

As substâncias que sofrem redução durante as reações redox são denominadas receptores de elétrons. Oxigênio é o principal receptor de elétrons encontrado em reações redox em solos de boa drenagem. Na ausência do oxigênio, os microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios usam outros receptores de elétrons, principalmente o NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 (metanogênese), N_2 e H^+ , para sua respiração (Ponnamperuma 1979; Gao et al., 2002).

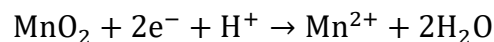
O nitrato é o primeiro composto a ser reduzido e a desnitrificação é a via primária de redução, processo mediado por bactérias desnitrificadoras anaeróbicas e aeróbicas facultativas

que incluem espécies dos gêneros *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Vibrio*, *Acinetobacter* e *Alcaligenes* (Herbert e Nedwell 1990). O NO_3^- é reduzido para N_2 , conforme:



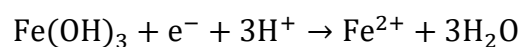
Outros subprodutos gasosos contendo N também são possíveis. A reação é semelhante à redução de oxigênio em que tanto um gás quanto a água são produzidos. Na água essa reação melhora a qualidade ou diminui as chances de poluição das mesmas pela remoção do NO_3^- . O processo pode ser retroalimentado e mantido no solo pela nitrificação de NH_4^+ em alguns sistemas inundados.

A redução de manganês ocorre quase simultaneamente que a redução do nitrato, incidindo quando a maior parte do nitrato for esgotado. O manganês existe principalmente em estados de valência de +2 e +4, a reação redutora é:



O MnO_2 é um mineral com uma cor preta. Quando reduzido, o óxido se dissolve e o Mn^{2+} fica em solução e pode se mover com a solução do solo. Segundo Lindsay (1979) a solubilidade do Mn^{2+} nos solos pode ser governada pelo mineral pirolusita em condições oxidadas, pela manganita em condições levemente reduzida e pela rodocrocita em ambientes reduzidos.

A redução de ferro tem sido estudada mais intensamente do que o manganês, devido à maior abundância do ferro no ambiente natural, porém há similaridade química entre o Mn e o Fe, que também possui dois estados de oxidação (+2 e +3) e são regidos por processos semelhantes. A redução de ferro geralmente afeta as propriedades do solo, no que diz respeito a cor do solo (gleização), pois quando presente em sua forma oxidada (óxidos ou hidróxidos de Fe) há o predomínio de cores brunadas, vermelhas ou amarelas nos solos. O Fe ferroso (Fe^{2+}) reduzido é incolor, solúvel e pode se mover pelo solo, dependendo das concentrações pode ser fitotóxico. A partir de um mineral de Fe amorfo, a reação pode ser descrita, como:



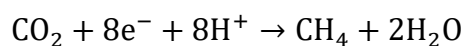
Até recentemente, pensava-se que os microrganismos não estavam diretamente envolvidos na redução de Fe e Mn, apenas indiretamente através de reações abióticas

envolvendo produtos de seu metabolismo, como o H₂S e vários ácidos orgânicos que podem reduzir quimicamente o Mn e o Fe. Porém, diversas pesquisas indicam que a redução do Fe pode estar diretamente ligada ao metabolismo microbiano (Straub et al., 2001). Para bactérias dissimulatórias de Fe, vários mecanismos têm sido propostos, incluindo transferência de elétrons mediada via contato direto entre a célula e a superfície do hidróxido (oxi-hidróxido), a produção de agentes quelantes solúveis para aumentar a biodisponibilidade de Fe (III) e transferência via elétron compostos transportadores tais como quinonas, flavinas e materiais húmicos (Nevin e Lovley, 2002, von Canstein et al., 2008).

Há uma relação direta entre o ferro e o sulfato (SO₄²⁻), pois a redução de SO₄²⁻ inicia bem antes da redução do Fe³⁺ estar completa, exigindo, porém, menor potencial redox. A redução de sulfato é realizada por bactérias heterotróficas, que usam o SO₄²⁻ como o receptor de elétrons terminal em sua respiração. Os principais gêneros são *Desulfovibrio*, *Desulfomaculum* e *Desulfobacter*. As bactérias são anaeróbias obrigatórias e, sendo heterotróficas, sua atividade é sensível ao suprimento de carbono. Vários substratos orgânicos são usados com algumas preferências, principalmente o lactato. A reação básica é similar a redução de nitrato e produz um produto gasoso:



Enquanto oxidantes inorgânicos suficientes estão presentes, o CO₂ é o principal produto da decomposição da matéria orgânica. Cessado os componentes inorgânicos anteriores, a metanogênese é obrigatória e a proporção de produção de CH₄ nos gases respiratórios aumenta. O metano é produzido principalmente pela desproporção de acetato para CO₂ e CH₄ ou pela redução de CO₂ com H₂. Esta reação também é semelhante às outras que produzem um subproduto gasoso:



Teoricamente, os receptores de elétrons são reduzidos em solos anaeróbicos na sequência citada acima. No entanto, as taxas de redução variam muito entre os solos e há interações complicadas entre os processos microbianos envolvidos (Lovley, 2013). As reações parciais na maioria das reações redox in vitro atingem o equilíbrio apenas muito lentamente, na ordem de meses ou anos, no entanto, os microrganismos no solo e na água são capazes de catalisar reações particulares das quais obtêm energia para o metabolismo e quando catalisadas, as taxas são da ordem de horas ou dias. Estes microrganismos são taxonomicamente diversos e amplamente distribuídos nos solos e sedimentos (Holmes et al, 2007; Lovley, 2013).

Nas condições anóxicas, a decomposição lenta favorece ao acúmulo do C orgânico (paludização), pois as populações de fungos e outros eucariotos, que são importantes na decomposição da matéria orgânica em condições aeróbicas são menos significativas. Nessas novas condições os microrganismos que mediarão esses processos são em grande parte procariotos. O material orgânico é a principal fonte de elétrons e quando os materiais são oxidados, os elétrons liberados são usados para reduzir as reações citadas anteriormente. O papel da matéria orgânica é fundamental pois quando a fração orgânica não está presente ou quando os microrganismos não estão respirando, as reações redox deste tipo tendem a não ocorrer nos solos.

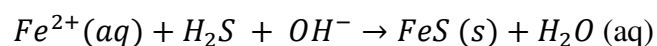
1.3 Solos ácidos sulfatados

Solos ácidos sulfatados (SAS), em geral, resultam de processos que liberam ácido sulfúrico à medida que o solo se desenvolve. O termo é aplicado a solos em que o ácido sulfúrico foi, está sendo ou será produzido em quantidades que tenham um efeito duradouro nas principais características do solo (Fanning et al., 2017). Estes solos resultam da junção de dois processos, a acumulação de sulfetos (sulfidização) e a oxidação dos sulfetos (sulfurização).

Os SAS são considerados um importante problema ambiental em áreas costeiras, com milhões de hectares ocupados por estes solos no mundo (Andriessse; van Mensvoort, 2006). Mas, a presença desses solos também ocorre em áreas de lagos, canais de rios entre outros locais que possibilitem a química das reações (Fitzpatrick e Shand, 2008).

1.3.1 Sulfidização

O acúmulo de materiais ricos em sulfetos nos solos, geralmente pela biomineralização da água contendo sulfato, é denominado sulfidização (Fanning et al., 2017; Karimian et al., 2018). A acumulação decorre das alterações químicas verificado no item 1.2, quando os solos submersos promovem a redução dos minerais de Fe^{3+} (óxidos e hidróxidos de Fe), concentrando em solução o Fe^{2+} ; e, quando as bactérias redutoras de enxofre reduzem o enxofre na forma de sulfato a sulfetos. Ambas as transformações químicas ocorrem em ambientes anóxicos e são medidas por microrganismos. Em solução, o Fe^{2+} combina-se com os sulfetos e cristaliza para produzir sulfeto secundário (FeS) ou pirita (FeS_2) (Bloomfield e Coulter, 1973).



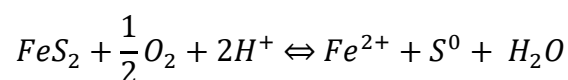
As primeiras fases formadas em sistemas sedimentares são mackinawita, nano particulada e metaestável, com relação de Fe/S de 1:1, e junto com a greigita são antecessores a formação de pirita em condições anóxicas (Wolthers et al., 2005; Rickard e Luther, 2007). A pirita (FeS_2) é, em geral, o sulfeto dominante (Moses e Herman, 1990) e é o mineral mais estável sob condições hidromórficas em comparações a outros materiais sulfídricos (Lindsay, 1979).

O processo de sulfidização aparentemente tem se processado a muito tempo, numa escala geológica; bactérias redutoras de sulfato têm sido datadas a pelo menos três bilhões de anos (Jain et al., 2016). Como um processo formador de solos, a sulfidização parece acontecer principalmente em solos e sedimentos ao longo do litoral, devido ao alto conteúdo de enxofre na água do mar (aproximadamente 900 mg/ml), comumente na forma de SO_4^{2-} . Mas, a ocorrência do processo não é excluída ao interior do continente, quando os componentes necessários para as reações estão presentes (Souza Júnior et al., 2001). Quando estes solos permanecem inundados, contendo pirita ou outros materiais sulfetados, são denominados como solos ácidos sulfatados potenciais (SASP).

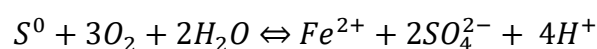
1.3.2 Sulfurização

A exposição dos SASP ao ar (oxigênio), quer seja por alterações antrópicas ou naturais, pode desenvolver solos com valores de $pH < 4$ (Nordmyr et al. 2008), devido a formação do ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico ocorre onde a produção do ácido excede a capacidade de neutralização do solo. Nestas condições, os solos são referidos como solos ácidos sulfatados ativos (SASA). Tanto os solos ácidos sulfatados ativos, como os potenciais podem ocorrer na mesma seção de controle (perfil do solo). O mecanismo pelo qual a oxidação da pirita é iniciada não é compreendido de maneira abrangente. Mas, alguns mecanismos são amplamente aceitos.

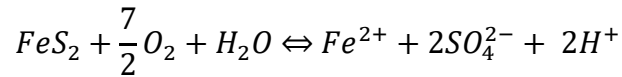
Um dos mecanismos sugere que o passo inicial na oxidação da pirita é a produção de enxofre elementar e íons ferrosos (Fe^{2+}) (White e Melville 1993):



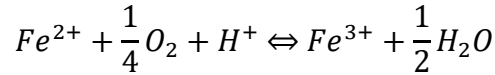
O enxofre elementar é oxidado a sulfato e ácido:



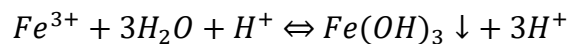
Outro mecanismo de oxidação da pirita apresentado é a conversão direta de pirita para o íon ferroso (Fe^{2+}) e sulfato (SO_4^{2-}):



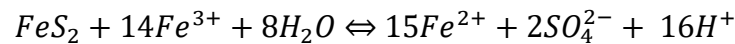
Posteriormente, o íon Fe^{2+} pode ser oxidado ao íon ferro férrico (Fe^{3+})



Se o pH > 4,0, há o favorecimento de reações de precipitação de hidróxido férrico, e a liberação de mais acidez por hidrólise.



Se o pH for menor que 4, o Fe^{3+} pode permanecer em solução, levando a uma rápida oxidação da pirita e não requer a presença de oxigênio:



A oxidação da pirita a partir do Fe^{3+} pode resultar em considerável produção de acidez em subsuperfície. No entanto, apesar de não haver dependência do oxigênio atmosférico para oxidação da pirita por Fe^{3+} , ressalta-se que a produção de Fe^{3+} é dependente da presença do oxigênio. A temperatura, o pH, a área superficial da pirita e a presença de microrganismos são fatores que também interferem/controlam a taxa de oxidação da pirita (van Breemen 1973; Lowson 1982; Nordstrom, 1982).

Os principais impactos ambientais da formação dos SASA são compilados por Johnston et al. (2016) destacando: acidificação progressiva dos solos; acidificação das águas superficiais e subterrâneas; salinização do solo; toxidade do solo com alumínio e/ou elementos traço; modificação da comunidade vegetativa e aquática, perda progressiva da vegetação.

A re-inundação desses SASA pode diminuir a acidez, devido as condições anóxicas possibilitarem alterações químicas nos solos. O reestabelecimento de vegetação nesses solos, após tentativas de correção ou não, permitindo valores de pH moderadamente ácidos ($6,5 > \text{pH} > 4,0$), recebe denominação de solos ácidos sulfatados pós-ativos (SASPA). Sukitprapanon et al. (2016) observaram que o estado de desenvolvimento das diferentes condições de solos ácidos sulfatados (SASP, SASA e SASPA) são refletidas nas propriedades químicas tais como pH, teor de enxofre, carbono orgânico, condutividade elétrica, acidez ativa e acidez total. Adicionalmente, os autores reforçam a ideia de que a transformação do SASP em SASPA completamente oxidado não é um processo simples de oxidação em sentido único e a ocorrência

das alternâncias cíclicas que estes solos experimentam influência no seu status de desenvolvimento.

1.3.3 Dissolução de minerais

Como consequência da redução do pH após oxidação dos sulfetos, a dissolução de minerais é esperada (Åström, 1998; Boman et al., 2008a; Karimian et al., 2018). Os produtos de dissolução dos minerais, em geral, permanecem na solução do solo e podem subsequentemente serem mobilizados (Karimian et al., 2017). Além dos elementos provenientes da dissolução de aluminossilicatos, o incremento em elementos pode advir também da estrutura da pirita (FeS_2), sendo liberados após oxidação (Sternbeck et al., 2000). Consequentemente, os solos podem liberar para a solução do solo uma combinação tóxica de acidez e elementos, principalmente o Fe, mas também em menor grau, Al, As, Cd, Co, Ni, Zn e outros elementos, muitos desses quando lixiviados contaminam o cursos hídricos e estuários (Nystrand e Osterholm, 2013; Roos; Åström, 2005; Österholm; Åström, 2004; Nodmyr et al., 2008).

A lixiviação de acidez e elementos traço influencia a qualidade da água e deteriora os ecossistemas aquáticos (Hudd e Leskelä, 1998; Toivonen e Österholm, 2011). Segundo Yli-halla et al. (2017) após a oxidação de materiais sulfídricos, Ca, Mg e Zn são os principais cátions mobilizados e a magnificação dessa lixiviação é dependente do volume de água que “lava” o solo. Apesar do Fe ser o principal metal liberado após oxidação dos materiais sulfídricos, Sohlenius e Öborn (2004) indicam a baixa mobilidade do Fe. O que parece ser justificável, pois nos estágios iniciais de oxidação e lixiviação, alguns hidróxidos sulfatados são formados. Isto explica, o porquê muitas vezes a concentração do Fe em córregos que drenam os solos ácidos sulfatados não difere da concentração de Fe, de solos ausentes de sulfetos (Åström e Corin, 2000; Sundström et al., 2002).

1.3.4 Minerais metaestáveis de Fe^{3+}

Os produtos mineralógicos da oxidação dos sulfetos são morfologicamente verificados pela ocorrência de manchas/mosqueados amareladas nos solos, indicando a predominância de jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ou natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, minerais que normalmente se formam em condições de $\text{pH} < 3,7$ e sob condições fortemente oxidantes (White e Melville 1993; Bigham et al., 2002; Blodau, 2006; Burton et al., 2007; Fanning et al., 2002). Outro mineral hidroxissulfato de ferro é a schwertmannita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)]$, geralmente formada após intensa lixiviação de K^+ ou Na^+ .

Tanto a jarosita, como a schwertmannita, atuam como uma reserva de acidez retida nos SASA, a acidez pode ser liberada lentamente pela hidrólise desses minerais que resultam no acúmulo de hidróxidos mais estáveis (Ahern et al., 2004). Ademais, esses minerais são potentes eliminadores e coletores eficientes para vários elementos traço. O papel dos sulfatos secundários é pouco compreendido em estudos de solos, o conhecimento dessas formas afeta conclusões sobre o ciclo dos sulfetos e sulfatos, como também, permite controlar possíveis impactos ambientais futuros, pelo controle e disponibilidade de acidez e elementos traço (Powell e Martens, 2005).

1.4 Alumínio

O alumínio (Al) é o metal mais abundante e o terceiro elemento químico (7.1%) mais abundante na crosta terrestre. No entanto, este não é um elemento essencial para qualquer organismo (Bezak-Mazur et al, 2001). A maior parte do Al está incorporada aos minerais aluminossilicatos, constituindo as camadas octaédricas dos filossilicatos como micas, caulinitas, esmectitas entre outros, além de minerais não silicatados como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). O intemperismo libera o Al da estrutura dos minerais para a solução do solo, e em solução, o Al encontra-se coordenado por seis moléculas de água (solvatado), com uma configuração octaédrica $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, frequentemente abreviado como Al^{3+} (Lindsay, 1979).

Devido a sua elevada densidade de carga, o Al^{3+} atrai fortemente os elétrons do átomo de oxigênio da água de hidratação, o que dependendo do pH pode levar a quebra da molécula de água (hidrólise), com liberação de prótons para a solução do solo (Lindsay, 1979). Nesse sentido, uma relação de causa e efeito entre o Al e a geração de acidez ocorrem nos solos, pois em condições ácidas, a alta atividade do Al é esperada, favorecendo ao processos de hidrólise e conseqüentemente, gerando mais acidez; ao passo de que, a acidez produzida beneficia o intemperismo dos aluminossilicatos liberando em solução mais Al, “retroalimentando” os solos em acidez e Al.

A distribuição das espécies de Al em função do pH, indica que o Al^{3+} têm predominância em valores de $\text{pH} < 5,6$ (Lindsay, 1979; Van Bremenn, 1973). A abundância de Al^{3+} na solução do solo, desloca os cátions base dos sítios de troca, favorecendo a lixiviação de bases e gradualmente tornando os horizontes saturados com Al^{3+} e pobres quimicamente em bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) que são perdidas por lixiviação (Lindsay, 1979). Em geral, a lixiviação do Al^{3+} nos solos ocorre apenas em quantidades abundantes (Virtanen, 2015). A forma Al^{3+} é

a mais tóxica para as plantas e organismos, principalmente peixes quando presente em concentrações altas na água (Cook et al., 2000).

Apesar da liberação do Al pela dissolução dos minerais, ressalta-se que suas formas químicas e respectivas concentrações na solução do solo dependerão do pH do solo, dos minerais presentes, das trocas com a superfície de minerais e das reações de complexação com a fração orgânica (Lindsay, 1979). O Al também é influenciado por outros elementos presentes em solução, a exemplo de ânions inorgânicos (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , etc.), levando a formação de pares iônicos, alterando sua mobilidade e dinâmica (Munk et al., 2002; Nordstrom, 2011).

A estreita relação entre a acidez, a concentração de sulfato, bem como a concentração de Al na água corrente coexistem (Toivonen e Österholm, 2011) em áreas próximas a ocorrência de solos ácidos sulfatados. O conhecimento dos fatores que controlam a mobilidade do Al em solos ácidos sulfatados é de suma importância para avaliar com precisão o impacto na geoquímica e na ecologia aquosa, como no próprio solo.

1.5 Solos Ácidos Sulfatados – Brasil

No Brasil, a presença de horizonte sulfúrico e, ou, material sulfídrico dentro de 100 cm da superfície do solo permite classificar os solos com o caráter tiomórfico, contemplado nas ordens dos Gleissolos e Organossolos do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2018).

A primeira referência sobre os SAS é atribuída ao Banhado do Taim (Roquero de Laburu e Garcia-Casal, 1973 apud Lani, 1998). Segundo Souza-Junior et al. (2001) são raras as informações existentes sobre a ocorrência no Brasil. Há perfis descritos no município de Campos dos Goytacazes no Estado do Rio de Janeiro, no litoral sul do Estado de São Paulo e no Rio Grande do Sul (Oliveira et al., 1992). Foram também constatados em áreas nas proximidades da foz do Rio Doce, Espírito Santo (Lani, 1998), nas várzeas do Rio Coruripe, Alagoas (Souza Júnior et al., 2001). Recentemente, Valladares et al. (2008) descreveram perfis nos Estados da Bahia e Santa Catarina, Alagoas, Rio de Janeiro e no Rio Grande do Sul. A ocorrência de solos ácidos sulfatados também é comum em ambientes de manguezais, como apresentados em estudos desenvolvidos ao longo do litoral paulista (Prada-Ganero et al., 2004; Ferreira et al., 2007; Souza Júnior et al., 2008).

Estes solos apresentam características típicas, apresentando valores de pH inferiores a 4,0, altos teores de Al^{3+} , forte odor de H_2S , presença de matéria orgânica, (Souza-Junior et al., 2001; Magnago et al., 2010). A alta condutividade elétrica verificada nos solos tiomórficos

está associada a formação de ácido sulfúrico, proveniente da oxidação da pirita (Souza-Junior et al., 2001). Como também, devido a presença de sais correlacionados aos ambientes costeiros como constatados por Prada-Gamero et al. (2004). As águas muito transparentes (hialinas) podem auxiliar na identificação dos solos com tiomorfismo, em geral, as águas próximas a ocorrência de solos ácidos sulfatados são extremamente ácidas e contêm altos teores de sulfato e alumínio (Lani, 1998).

2. REFERÊNCIAS

- Andriessse, W., & Van Mensvoort, M. E. F. (2006). Acid sulfate soils: distribution and extent. *Encyclopedia of soil science*, 1, 14-19.
- Åström, M., & Corin, N. (2000). Abundance, sources, and speciation of trace elements in humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Aquatic Geochemistry*, 6(3), 367-383.
- Bezak-Mazur, E., Widiak, M., & Ciupa, T. (2001). A speciation analysis of aluminium in the River Silnica. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(4), 263-268.
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., & Schulze, D. G. (2002). Iron oxides. *Soil mineralogy with environmental applications*, 7, 323-366.
- Bloomfield, C., & Coulter, J. K. (1974). Genesis and management of acid sulfate soils. *Advances in Agronomy*, 25, 265-326.
- Blodau, C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the total environment*, 369(1-3), 307-332.
- Johnston, S. G., Bush, R. T., Sullivan, L. A., Burton, E. D., Smith, D., Martens, M. A., ... & Wilbraham, S. T. (2009). Changes in water quality following tidal inundation of coastal lowland acid sulfate soil landscapes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(2), 257-266.
- Bush, R. T., Sullivan, L. A., Fyfe, D., & Johnston, S. (2004). Redistribution of monosulfidic black oozes by floodwaters in a coastal acid sulfate soil floodplain. *Soil Research*, 42(6), 603-607.
- Bush, R. T., & Sullivan, L. A. (1997). Morphology and behaviour of greigite from a Holocene sediment in eastern Australia. *Soil Research*, 35(4), 853-861.
- Dent, D. L. (1986). Acid sulphate soils: a baseline for research and development (No. 39). ILRI.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA) - Centro Nacional de Pesquisa em Solos - EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ª edição. Brasília, DF, 2018.
- Fanning, D. S. (2002). Acid sulfate soils. *Encyclopedia of Soil Science*. Marcel Dekker, New York, 11-13.
- Ferreira, T. O. (2002). *Solos de mangue do Rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Fitzpatrick, R. W., Shand, P., & Merry, R. H. (2009). Acid sulfate soils. *Natural History of the Riverland and Murrayland*. (Ed. J. Jennings.) pp, 65-111.
- Gao, S., Tanji, K. K., Scardaci, S. C., & Chow, A. T. (2002). Comparison of redox indicators in a paddy soil during rice-growing season. *Soil Science Society of America Journal*, 66(3), 805-817.
- Hudd, R., & Leskela, A. (1998). Acidification-induced species shifts in coastal fisheries off the River Kyronjoki, Finland: a case study. *Ambio*, 27(7), 535-538.

- Jain, S. K., Khan, A. A., & Rai, M. K. (Eds.). (2016). *Geomicrobiology*. CRC Press.
- Johnston, S. G., Slavich, P., & Hirst, P. (2004). The acid flux dynamics of two artificial drains in acid sulfate soil backswamps on the Clarence River floodplain, Australia. *Soil Research*, 42(6), 623-637.
- Johnston, S. G., Morgan, B., & Burton, E. D. (2016). Legacy impacts of acid sulfate soil runoff on mangrove sediments: Reactive iron accumulation, altered sulfur cycling and trace metal enrichment. *Chemical Geology*, 427, 43-53.
- Karimian, N., Johnston, S. G., & Burton, E. D. (2017). Effect of cyclic redox oscillations on water quality in freshwater acid sulfate soil wetlands. *Science of the Total Environment*, 581, 314-327.
- Kirk, G. (2004). *The biogeochemistry of submerged soils*. John Wiley & Sons
- Lani, J. L., De Rezende, S. B., Sartain, J. D., & Lani, J. A. (2009). Águas da região do delta do Rio Doce com ênfase no vale do Suruaca, Linhares-ES. Geografares.
- Lani, J. L. (1998). Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 169p (Doctoral dissertation, Tese de Doutorado).
- Lindsay, W. L. (1979). Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons Ltd.
- Lowson, R. T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical reviews*, 82(5), 461-497.
- Mendonça, S. K. G. D. (2011). Caracterização de Solos Tiomórficos da várzea do Rio Camocim, Caaporã, PB. Moses, C. O., & Herman, J. S. (1991). Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2), 471-482.
- Munk, L., Faure, G., Pride, D. E., & Bigham, J. M. (2002). Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17(4), 421-430.
- Nevin, K. P., & Lovley, D. R. (2002). Mechanisms for accessing insoluble Fe (III) oxide during dissimilatory Fe (III) reduction by *Geothrix fermentans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68(5), 2294-2299.
- Nordmyr, L., Åström, M., & Peltola, P. (2008). Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(1), 141-152.
- Nordstrom, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals (No. acidsulfateweat, pp. 37-56). Soil Science Society of America.
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791.
- Nystrand, M. I., & Österholm, P. (2013). Metal species in a Boreal river system affected by acid sulfate soils. *Applied geochemistry*, 31, 133-141.
- Oliveira Camargo, F. A., de Araújo Santos, G., & Zonta, E. (1999). Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural*, 29(1), 171-180.
- Österholm, P., & Åström, M. (2004). Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from Boreal acid sulfate soils, western Finland. *Soil Research*, 42(6), 547-551.
- Ponnamperuma, F. N., Tianco, E. M., & Loy, T. (1967). Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide systems. *Soil Science*, 103(6), 374-382.
- Powell, B., & Martens, M. (2005). A review of acid sulfate soil impacts, actions and policies that impact on water quality in Great Barrier Reef catchments, including a case study on remediation at East Trinity. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1), 149-164.

- Prada Gamero, R. M. (2001). *Mineralogia, físico-química e classificação dos solos de mangue do Rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP)* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Prada-Gamero, R. M., Vidal-Torrado, P., & Ferreira, T. O. (2004). Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28(2).
- RADAMBRASIL, P. (1987). Folha SE-24 Rio Doce. Rio de Janeiro, 34, 23-174.
- Rickard, D., & Luther, G. W. (2007). Chemistry of iron sulfides. *Chemical reviews*, 107(2), 514-562.
- Roos, M., & Åström, M. (2005). Seasonal and spatial variations in major and trace elements in a regulated boreal river (Esse River) affected by acid sulphate soils. *River research and applications*, 21(4), 351-361.
- Simpson, S. L., Fitzpatrick, R. W., Shand, P., Angel, B. M., Spadaro, D. A., & Mosley, L. (2010). Climate-driven mobilisation of acid and metals from acid sulfate soils. *Marine and Freshwater Research*, 61(1), 129-138.
- Søndergaard, M., 2009. Redox potential. In Likens, G. F. (ed.), *Encyclopedia of Inland Waters*, Vol. 2. Academic Press, New York: 852–859.
- Sohlenius, G., & Öborn, I. (2004). Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma*, 122(2-4), 167-175.
- Souza Júnior, V. S., Ribeiro, M., & Oliveira, L. (2001). Caracterização e classificação de solos tiomórficos da várzea do rio Coruripe, no Estado de Alagoas. *Revista brasileira de ciência do solo*, 25(4).
- Sternbeck, J., Sohlenius, G., & Hallberg, R. O. (2000). Sedimentary trace elements as proxies to depositional changes induced by a Holocene fresh-brackish water transition. *Aquatic Geochemistry*, 6(3), 325-345.
- Stoffregen, R. E., Alpers, C. N., & Jambor, J. L. (2000). Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), 453-479.
- Straub, K. L., & Buchholz-Cleven, B. E. (2001). *Geobacter bremensis* sp. nov. and *Geobacter pelophilus* sp. nov., two dissimilatory ferric-iron-reducing bacteria. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 51(5), 1805-1808.
- Sukitprapanon, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Anusontpornperm, S., & Gilkes, R. J. (2016). A comparison of potential, active and post-active acid sulfate soils in Thailand. *Geoderma Regional*, 7(3), 346-356.
- Sullivan, L. A., Bush, R. T., Ward, N. J., Fyfe, D. M., Johnston, M., Burton, E. D., ... & Watling, K. M. (2009). Lower Lakes laboratory study of contaminant mobilisation under seawater and freshwater inundation (long-term study).
- Toivonen, J., & Österholm, P. (2011). Characterization of acid sulfate soils and assessing their impact on a humic boreal lake. *Journal of Geochemical Exploration*, 110(2), 107-117.
- Valladares, G. S., Pereira, M. G., dos Anjos, L. H. C., & Ebeling, A. G. (2008). Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. *Embrapa Monitoramento por Satélite-Artigo em periódico indexado (ALICE)*.
- Van Breemen, N. (1973). Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Science Society of America Journal*, 37(5), 694-697.
- Vieira, L. H. (2013). OS impactos socioambientais dos empreendimentos industriais na comunidade de pescadores artesanais de Barra do Riacho-Aracruz-es. 2012. 109

- f. *Trabalho de conclusão de curso (Departamento de Geografia)-Centro de Ciências Humanas e Naturais, UFES, Vitória.*
- Vilarinho, E. S. (2005). Solos e indicadores ambientais na região do canal Caboclo Bernardo, delta do rio Doce, ES.
- Virtanen, S., Puustinen, M., & Yli-Halla, M. (2017). Oxidation of iron sulfides in subsoils of cultivated boreal acid sulfate soil fields—based on soil redox potential and pH measurements. *Geoderma*, 308, 252-259.
- Von Canstein, H., Ogawa, J., Shimizu, S., & Lloyd, J. R. (2008). Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 74(3), 615-623.
- Sundström, R., Åström, M., & österholm, P. (2002). Comparison of the metal content in acid sulfate soil runoff and industrial effluents in Finland. *Environmental science & technology*, 36(20), 4269-4272.
- White, I., Melville, M. D., Wilson, B. P., Price, C. B., & Willett, I. R. (1993). Understanding acid sulphate soils in canelands.
- Wolthers, M., Charlet, L., van Der Linde, P. R., Rickard, D., & van Der Weijden, C. H. (2005). Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3469-3481.
- Yli-Halla, M., Virtanen, S., Mäkelä, M., Simojoki, A., Hirvi, M., Innanen, S., ... & Sullivan, L. (2017). Abundant stocks and mobilization of elements in boreal acid sulfate soils. *Geoderma*.
- Zschornack, T., Bayer, C., Zanatta, J. A., Vieira, F. C. B., & Anghinoni, I. (2011). Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from flood-irrigated rice by no incorporation of winter crop residues into the soil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(2), 623-634.

CAPÍTULO 1 - DESENVOLVIMENTO DE SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS NO DELTA DO RIO DOCE, ESPÍRITO SANTO - BRASIL

RESUMO

Propriedades químicas e mineralógicas podem refletir o status de desenvolvimento de solos ácidos sulfatados (SAS), no entanto, as transformações no desenvolvimento não são completamente compreendidas em solos sob inundações sazonais. A ocorrência de SAS é prevista no delta do rio Doce, em razão da influência marinha e das modificações antrópicas. O objetivo dessa pesquisa foi explorar a dinâmica no desenvolvimento de SAS, e identificar a sua influência nas características químicas dos cursos hídricos circunvizinhos ao final do período de inundação. Nos solos, a frente de oxidação dos sulfetos ocorre no sentido da superfície a subsuperfície, mas sua oxidação não é completa, nem igualmente distribuída espacialmente. Sob inundação um estágio estacionário no desenvolvimento dos SAS é verificado, sendo confirmado pela pirita residual e a dissolução dos hidróxidos de Fe. Nestas condições, os processos redutivos não permitem alterações químicas suficientes para a re-acumulação de sulfetos (sulfidização), mantendo na solução do solo uma alta concentração de acidez e metais. Os hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade são preferencialmente reduzidos, predominando os hidróxidos de Fe cristalinos, sendo a jarosita o principal representante, no entanto, a ocorrência de goethita e hematita em alguns solos não estar associada ao status de desenvolvimento dos SAS. Enquanto para os aluminossilicatos, especificamente a caulinita, é verificado que a sulfurização promove uma suposta dissolução preferencial para as caulinitas de baixa cristalinidade. As características do solo ao final do período de chuvas, afetam a qualidade dos cursos hídricos, verificada na redução do pH, no aumento da condutividade elétrica e nas altas concentrações de SO_4^{2-} , metais e elementos traço. Nos sedimentos de leito, a influência dos SAS é verificada no incremento da concentração total de elementos traço, onde a maior parte está associada aos hidróxidos de Fe cristalinos. Acredita-se que, os hidróxidos cristalinos podem ter alta substituição do Fe por Al em razão das condições de formação, permitindo maior estabilidade a processos redox. Ressalta-se que, apesar de verificadas alterações ao final do período de chuvas, as modificações do curso hídrico serão mais drásticas no período seco subsequente, devido as características químicas dos solos (acidez) que provavelmente irão acelerar as taxas de oxidação da pirita.

Palavras-chave: Sulfurização; Caulinita; Jarosita; Pirita; Qualidade de água.

1. INTRODUÇÃO

As planícies costeiras são as áreas mais propícias a formação de solos ácidos sulfatados (SAS). Esses são definidos por uma concentração natural significativa de minerais sulfetados, predominantemente pirita (FeS_2), com potencial de ser oxidado em condições óxicas para formar ácido sulfúrico (sulfurização); e são posteriormente classificados em relação à natureza química do material sulfetado e ao grau de oxidação experimentado (Dent, 1986). A sulfurização mantém valores de $\text{pH} < 4,0$, promovendo a dissolução de filossilicatos (Åström, 1998; Boman et al., 2008a; Karimian et al., 2018). Consequentemente, acidez e elementos podem ser liberados periodicamente desses solos, resultando na degradação severa dos ambientes aquáticos circundantes (Åström, 1998; Boman et al., 2008a; Hartikainen e Yli-Halla, 1986; Nystrand et al., 2016; Yli-Halla et al., 2017).

No SAS, a lixiviação do Fe tem sido referida como baixa, em razão da neoformação de uma variedade de minerais secundários metaestáveis de Fe^{3+} , principalmente a schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) e a jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), (Boman et al., 2010; Sohlenius e Öborn, 2004). Esses minerais, com o tempo, podem ser hidrolisados a outras formas mais estáveis (por exemplo, goethita) (Dent, 1986; Karimian et al., 2018; Ward et al., 2004), cujas transformações elucidam o status de desenvolvimento dos SAS (Dent e Pons, 1995; Sukitprapanon et al., 2016). De forma contrária ao Fe, a lixiviação do Al é preponderante com o desenvolvimento dos SAS (Karimian et al., 2017; van Breemen, 1973; Virtanen et al., 2014). Na água, a concentração de Al quando superior a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ é tóxica para a vida aquática. Nos solos, a maior parte do Al permanece presente nos aluminossilicatos cristalinos, relativamente resistente a dissolução (Yvanes-Giuliani et al., 2014). A caulinita tem sido referida como o aluminossilicato mais resistente ao ataque ácido (van Breemen, 1973). Nos SAS, no entanto, a caulinita provavelmente não é a fase mais estável, devido a geoquímica do Al ser significativamente modificada pelo sulfato (Bigham e Nordstrom, 2000).

Avanços na compreensão de SAS são reportados na literatura recente, a exemplo das variações da interface redox e do potencial de lixiviação ácida controladas pela granulometria (Mattbäck et al., 2017a; Virtanen et al., 2017); na compreensão do tempo necessário de inundação para as melhorias nas condições químicas dos solos após oxidação dos sulfetos (Mosley et al., 2017), dependentes da qualidade da água e tipo de material orgânico (Johnston et al., 2011; Karimian et al., 2018; Michael et al., 2016; Yuan et al., 2015); além disso, alterações mineralógicas controlando a fertilidade (Mayakaduwege et al., 2020; Trueman et al., 2020; Zin et al., 2015), e a disponibilidade/oclusão de elementos traço (Ghosh et al., 2019;

Johnston et al., 2016; Morgan et al., 2012). Estes estudos apresentam uma relação com o status de desenvolvimento dos SAS.

Já foi definido que em clima tropical sob influência sazonal de inundação, a passagem no status de desenvolvimento dos SAS não é linear (Sukitprapanon et al., 2016). Isso porque, a sazonalidade de inundação, a depender da constituição dos SAS, os conduz a dois estágios principais: no primeiro, a oxidação dos sulfetos avança no período de seca, e com as primeiras chuvas, os produtos de oxidação e de intemperismo gerados são exportados para os cursos hídricos, algumas vezes de forma rápida e drástica (Keene et al., 2010); o segundo, refere-se ao período de re-inundação dos solos, favorecido pelas chuvas ou avanços de marés, amenizando a oxidação dos sulfetos e os impactos aos cursos hídricos (Karimian et al., 2017). As alterações nas características químicas dos solos submersos (Camargo et al., 1999; Ponnampertuma, 1972) são responsáveis pelo menor impacto dos SAS, podendo incluir uma nova acumulação de sulfetos (sulfidização) (Johnston et al., 2009). Nesse sentido, a sazonalidade climática não apenas exerce influência no status de desenvolvimento dos SAS, como nos danos ecológicos ao ambiente aquático.

O Brasil possui a condição tropical em 7.491 km de extensão litorânea, e sustentam ~ 20 milhões de ha de planícies costeiras que datam do Pleistoceno até o presente tempo (Andrade et al., 2020b, 2020a; Silva et al., 2015), com ocasionais áreas passíveis de apresentar a ocorrência de SAS. A região que exemplifica essa característica é o delta do rio Doce, denominada como uma área de registros sedimentares de diversas filiações, envolvendo aspectos marinhos, fluviais e inter-relações desses aspectos (Cohen et al., 2014a; Rossetti et al., 2015). Sob o controle do ambiente marinho, a sedimentação dessas áreas envolve a contribuição de materiais oriundos da Formação Barreiras, mas também, a contribuição de sedimentos que datam do Pré-Cambriano, transportados pelo antigo percurso do rio Doce (Cohen et al., 2014b; França et al., 2013; Rossetti et al., 2015), visualizada na sua evolução geomorfológica (presença de paleocanais, Figura 1). O sul do delta do rio Doce foi submetida a fortes pressões antrópicas, como a drenagem, entre os anos de 1960 - 1999 (Lani et al., 2009). A drenagem teve por objetivo mitigar os efeitos negativos das inundações em terras agrícolas e facilitar a expansão da agricultura e pecuária. Portanto, esse conjunto de fatores é interessante do ponto de vista da dinâmica de SAS, por conduzirem a diferenças no status de desenvolvimento dos SAS, porém não completamente compreendidos, e cujos mecanismos envolvidos na evolução dos solos desta região podem ser aplicáveis a outras áreas de SAS no mundo. Assim, o objetivo desse artigo foi explorar a dinâmica do status de desenvolvimento de SAS sob inundação sazonais, e averiguar os impactos ao final do período de inundação dos SAS nas características químicas

dos cursos hídricos circunvizinhos. A presente pesquisa baseia-se nas seguintes hipóteses: (i) Os SAS possuem predomínio de minerais de Fe^{3+} cristalinos (estáveis), em razão do tempo em que esses solos foram drenados (≈ 52 anos) e em razão da sua resistência a dissolução sob condições de inundação; (ii) a caulinita é o principal aluminossilicato presente nestes ambientes e devido a sulfurização, alterações em suas propriedades cristalográficas são esperadas; e (iii) a qualidade de água dos cursos hídricos circunvizinhos não serão influenciados pelos SAS, ao final de chuvas, devido as melhorias químicas do solo.

2. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO

O delta do rio Doce consiste em uma morfologia de cúspide com 40 km de largura (direção E- W) e 150 km de comprimento (N- S), aproximadamente $\sim 2700 \text{ km}^2$. O clima nesta área é tropical, classificado como Aw (Köppen, 1948), com temperaturas entre 15°C e 30°C (média anual de 22°C). O verão é úmido entre novembro e abril e o inverno é seco entre abril e outubro (Figura 1) (Rossetti et al., 2015). A precipitação média anual acumulada varia na bacia hidrográfica de 900 mm na região mais árida a 1500 mm na região montanhosa (Rudorff et al., 2018).

Geologicamente, o delta do rio Doce está localizado na Bacia do Espírito Santo – Mucuri, uma das fendas marginais brasileiras formadas durante a abertura do Oceano Atlântico no Jurássico Tardio e no início do Cretáceo (França et al., 2013; Rossetti et al., 2015; Suguio et al., 1982). A principal fase marinha ocorreu durante o Albiano ao Cenomaniano, com a transgressão continuando no final do Cretáceo e Paleogeno. A deposição persistiu no Neogeno e no Quaternário, este último formando-se na foz do rio Doce (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1987). Os sedimentos fluviais, transicionais e marinhos depositados durante as mudanças no nível do mar no Quaternário compõe geomorfologicamente, a planície costeira. Mas, a área faz associação com outras unidades geomorfológicas, entre elas uma área extensa, representada por rochas cristalinas do Pré-cambriano, com rede de drenagem dendrítica retangular multidirecional; uma área de tabuleiro da Formação Barreiras, que consiste em arenitos, conglomerados e argilitos atribuídos principalmente a depósitos de leques fluviais e aluviais do Neógeno, mas possivelmente incluindo depósitos marinhos originados de uma composição costeira associada a transgressões do Neógeno; e uma área de plataforma continental interna (Cohen et al., 2014a; França et al., 2013).

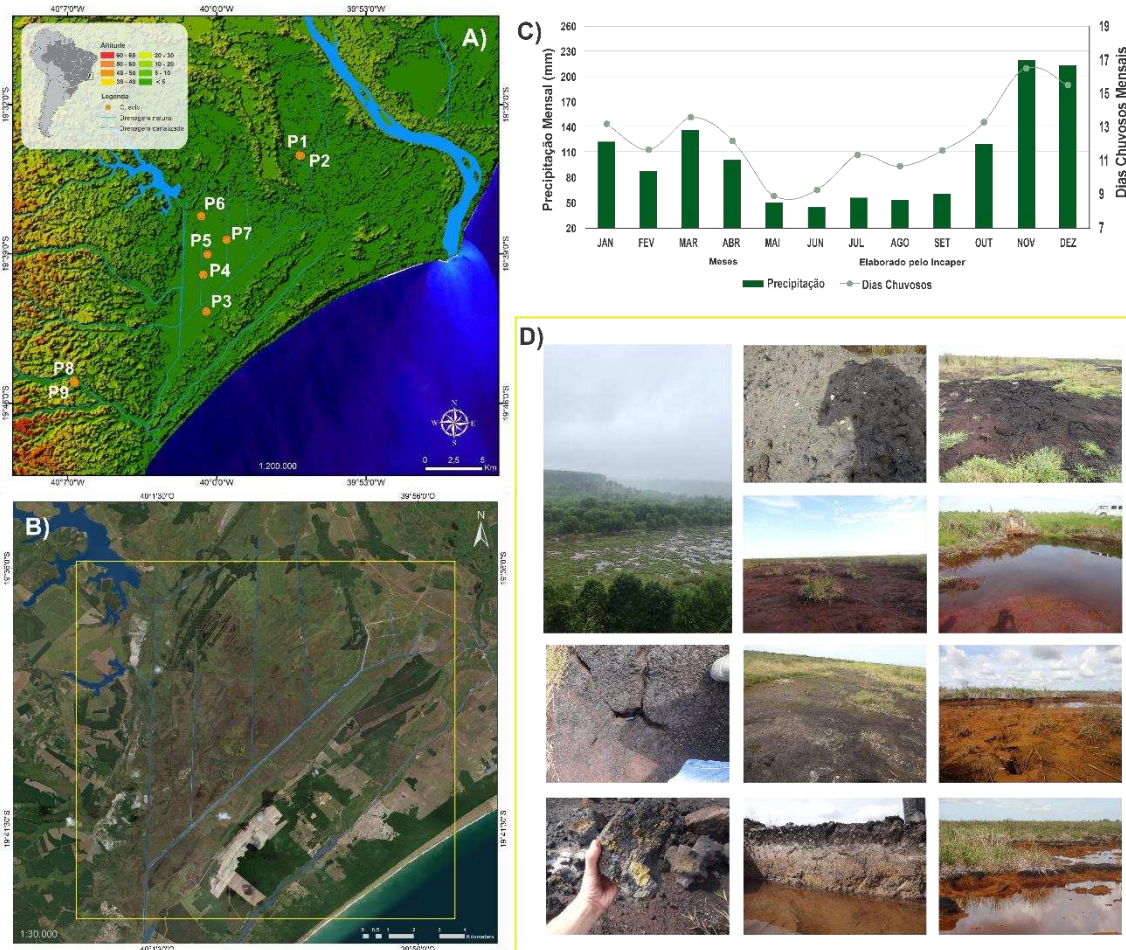


Figura 1. Localização e distribuição dos pontos amostrados na área de estudo – A, B; Série da precipitação média mensal dos últimos 10 anos para Linhares, ES – C; Aspectos da paisagem em B – D;

O delta do rio Doce é um delta influenciado por ondas com uma série de cadeias de praias (Suguio et al., 1982; Rossetti et al., 2015). Entre estas cadeias, são comuns depósitos que consistem em camadas grossas de turfa, material argilo-siltoso, e são colonizados por pântanos de água doce (Cohen et al., 2014; Rossetti et al., 2015). Para o aproveitamento agrícola dessas áreas hidromórficas, a porção sul do delta foi submetida a drenagem, por intermédio do Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS), no final da década de 60 (1968) (Figura 1). A drenagem culminou com a construção de um canal de água principal com fluxo constante, alimentado pela transposição das águas do rio Doce (Figuras 1 e 2). A água entra no canal por meio de adução (gravidade), percorrendo aproximadamente 50 km de extensão; e, em seu trajeto em direção ao mar, é alimentado por meio de canais secundários pelas águas que drenam os campos hidromórficos, com cotas variando de 0 – 5 m em relação ao nível do mar (Vilarinho, 2005). Apesar dos canais de drenagem, a pouca declividade associada às baixas

cotas favorecem a ascensão do lençol freático, características decorrentes da sazonalidade do clima. Os solos dessas áreas são classificados como Gleissolos e Organossolos Tiomórficos (Lani et al., 1998; Vilarinho, 2005; RADAM BRASIL, 1987).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem de solo

O paleocanal da margem sul foi tomado como referência para a amostragem dos solos na planície costeira (Figura 1) em razão da sua associação com as cotas mais baixas serem os prováveis locais da ocorrência dos SAS. A partir do paleocanal, nove pontos de amostragem foram alocados, sendo dois pontos (P1 e P2) ao NE (nordeste), cinco pontos (P3, P4, P5, P6 e P7) ao SE (sudeste) e dois pontos (P8 e P9) ao SO (sudoeste). Todos os pontos, com exceção dos pontos P1, P2 e P6 estavam abaixo dos 5m de altitudes (Figura 1). Os pontos foram designados a partir das diferenças nas características visuais da paisagem (Figura 1).

Em campo foram determinados o pH e Eh no solo coletado (Medidor Combo pH, ORP-HI98121) a cada 20 cm de profundidade, até o nível de saturação por água. Em um ponto próximo, uma nova coleta foi realizada, acondicionado em embalagens plásticas e armazenados sob baixas temperaturas ($< 4^{\circ}\text{C}$), para análises como descritas posteriormente.

3.2 Amostragem de água e sedimento

A coleta de água foi realizada em 12 pontos, distribuídos entre o curso principal e os drenos secundários da área (Figura 2). Em cada local, foram coletadas 3 amostras de 500 mL em frascos de polietileno esterilizados, identificados e mantidos sobre refrigeração durante o transporte. Para preservação da água, estas foram acidificadas com HNO_3 a 2%, e filtradas em filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ (os primeiros 5 a 10 mL do filtrado sempre foram descartados). Também foram coletadas duas amostras em frascos de vidros de borossilicato (50 mL) para determinação do carbono orgânico dissolvido (COD). A temperatura, o pH, a condutividade elétrica e o potencial de oxirredução (POR) foram medidos in situ, com auxílio de um medidor multiparâmetro Hanna - HI98194.

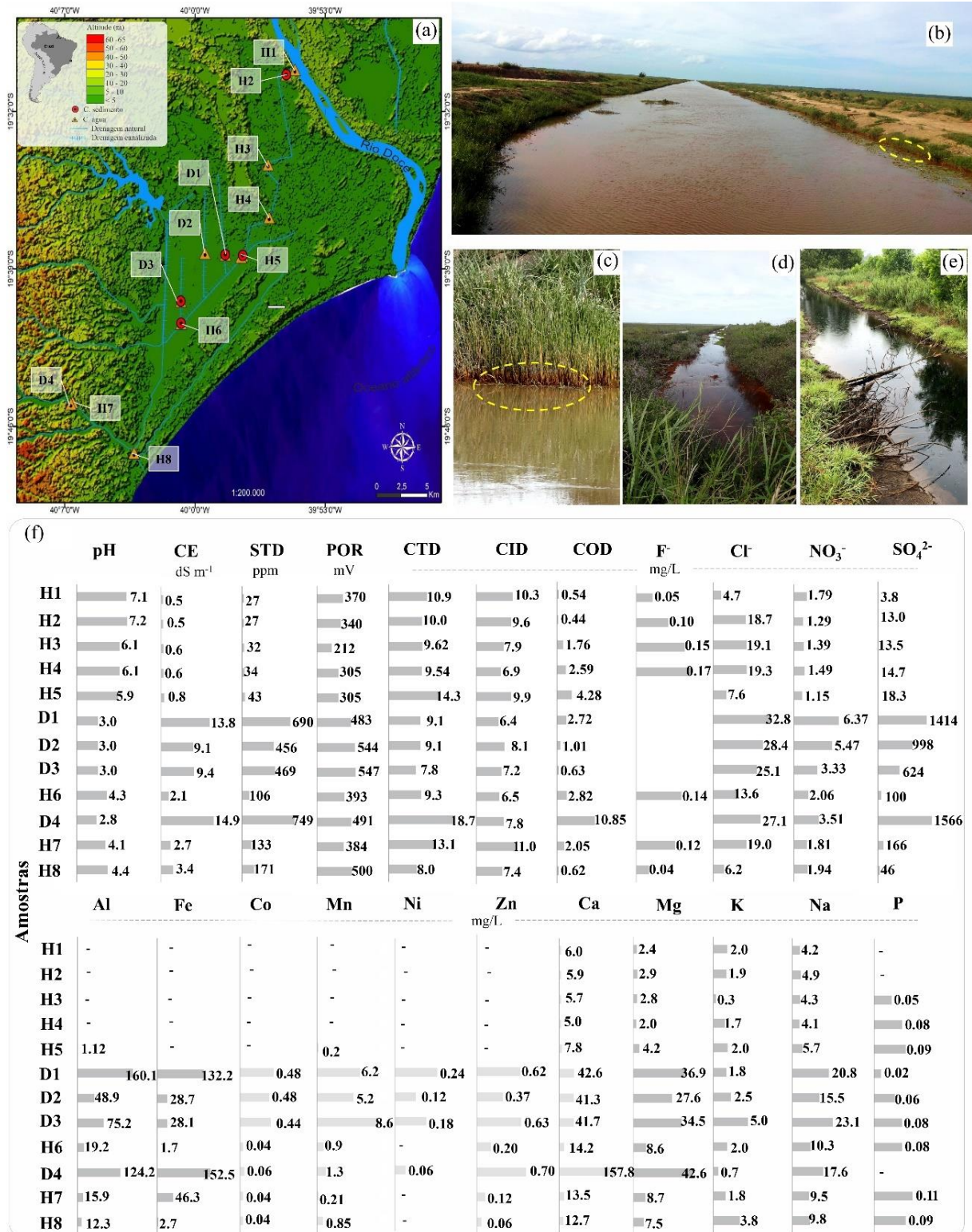


Figura 2. Localização e distribuição de pontos para coleta de águas e sedimentos – (a); Canal de drenagem principal (b); acumulação de ferro oxidado na vegetação do canal de drenagem principal – (c); canal de drenagem D1 - (d); canal de drenagem D4 – (e); Características químicas, teor de carbono dissolvido e ânions e elementos totais dos pontos descritos em (a) - (f).

A amostragem de sedimentos do leito dos cursos d'água foi realizada, no curso principal, em 3 pontos (SH1, SH5 e SH6) (Figura 2), e em dois, no canal de drenagem (SD1 e SD2) (Figura 2). Após a coleta, os núcleos com sedimentos foram particionados, identificados, lacrados e mantidos sob refrigeração.

3.3 Análises de solo

Em laboratório as amostras foram liofilizadas e posteriormente preparadas (< 2 mm) para as análises descritas a seguir. Cátions trocáveis Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} extraídos por KCl 1 mol L^{-1} e determinados por espectroscopia de absorção atômica; e Na^+ e o K^+ extraídos com HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} (Mehlich-1) e determinados por fotometria de chama. A acidez potencial foi extraída por acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} a pH 7,0 e quantificada por titulação com NaOH 0,025 mol L^{-1} . Com os resultados obtidos foram calculados de acordo Teixeira et al (2017): a soma das bases ($\text{SB} = \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , Na^+ , K^+); a capacidade de troca de cátions ($\text{CTC} = \text{SB} + \text{H} + \text{Al}$); a saturação por bases ($\text{V} = 100 \times \text{SB} / \text{CTC}$); a saturação por alumínio ($\text{m} = 100 \times \text{Al} / (\text{SB} + \text{Al}^{3+})$); e a porcentagem de saturação por sódio ($\text{PST} = 100 \times \text{Na}^+ / \text{CTC}$). Determinou-se a distribuição do diâmetro de partículas (Gee e Bauder, 1986), sendo representados em dois grupos: areia (2 – 0,05 mm) e silte + argila (< 0,05 mm).

Também foram determinados de acordo Ahern et al. (2004), o pH em KCl (1:40) (pH_{KCl}); pH em peróxido de hidrogênio 1:40 ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$); acidez titulavel total (ATT); acidez em peróxido total (APT); acidez sulfídrica total (AST) e o enxofre oxidável em peróxido (S_{POS}).

3.3.1 Análises mineralógicas, cristalinidade da caulinita e susceptibilidade magnética

O preparo e o tratamento das amostras para caracterização mineralógica seguiram o método descrito por Jackson (1975). A composição mineralógica foi determinada por DRX, usando radiação $\text{Co-K}\alpha$, a $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ na faixa de 3 a $70^\circ 2\theta$ como pó não orientado para areia e silte. A fração argila foi caracterizada como lâmina orientada com mesmo padrão. Quando necessário as amostras foram saturadas com K (KCl 1 mol L^{-1}) e submetidas à tratamentos térmicos sucessivos (25, 110, 350 e 550 °C), e saturadas com Mg (MgCl_2 1 mol L^{-1}), as leituras foram realizadas em temperatura ambiente.

Para análise da cristalinidade da caulinita foram realizadas análises em pó não orientado. O grau de desordem estrutural da caulinita foi avaliado na fração argila (< 0,002 mm) utilizando os índices de cristalinidade de Hincley (HI), Liètard (R2), Amigó (A001), Hugh e Brow (HB) e Stoch (KI) (Ishida et al., 2018).

A susceptibilidade magnética volumétrica (κ , adimensional) das camadas foram determinadas a partir de alíquotas de 10 cm^3 de solo ($< 2 \text{ mm}$). As medições foram realizadas em configurações de baixa (κ_{LF}) (0,47 kHz) e alta frequência (κ_{HF}) (4,70 kHz) usando o sistema MS2 Bartington acoplado a um sensor MS2B. A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{LF} , $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) foi calculada a partir da susceptibilidade volumétrica pela equação: $\chi_{\text{LF}} = (10 \times \kappa_{\text{LF}}) / m$ (onde m é a massa da amostra utilizada) e a frequência susceptibilidade magnética dependente (χ_{FD} ,%) pela equação: $\chi_{\text{FD}} = 100 \times [(\chi_{\text{LF}} - \chi_{\text{HF}}) / \chi_{\text{LF}}]$ (Camêlo et al., 2018; Xie et al., 1999).

3.3.2. Extrações seletivas (Fe e Al), sequencial de Fe, grau de piritização e total (Fe e Al)

Extração seletiva de Fe e Al foi realizada por meio de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra e Jackson, 2013); (2) oxalato ácido de amônio (OXA) (Schwertmann, 1965); (3) pirofosfato de sódio (PP) (Mckeague, 1966). Após as extrações (em triplicatas) as leituras foram realizadas em espectroscopia de absorção atômica. De posse dos resultados as relações $\text{Fe}_{\text{OXA}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$, $\text{Fe}_{\text{PP}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ foram calculadas.

Um método de extração sequencial combinado, adaptado de Fortin et al. (1993), Huerta-Diaz e Morse (1990) e Tessier et al., (1979), também foi realizado para prever os compartimentos de Fe. Este procedimento inclui seis frações, definidas operacionalmente:

- F1: Ferro permutável: extraído por agitação de 2,00 g de solo durante 30 min com 30 mL de MgCl_2 1 mol L^{-1} ajustada para pH 7,0 com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste passo e nos passos seguintes, o extrato foi centrifugado a 3.000 rpm durante 30 min.
- F2: Ferro associado a carbonatos, extraído por agitação do residual da etapa anterior por 5 h com 30 mL de acetato de sódio 1 mol L^{-1} ajustado para pH 5,0 com ácido acético concentrado.
- F3: Ferro na forma de ferridrita: extraído agitando o residual da etapa anterior por 6 horas a 30° C com 30 mL de hidroxilamina $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido acético 25% (v / v).
- F4: Ferro na forma de lepidocrocita: extraído agitando o residual da etapa anterior por 6 horas a 96° C com 30 mL de hidroxilamina $0,04 \text{ M}$ + ácido acético 25% (v / v).
- F5: Ferro na forma de óxidos cristalinos, extraído agitando o residual da etapa anterior por 30 min com 20 mL de citrato de sódio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + bicarbonato de sódio $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ e 3 g de ditionito de sódio.
- F6: Ferro na forma de pirita: extraído agitando o residual da etapa anterior por 2h com HNO_3 concentrado; Observação (antes da extração da fração F6, as amostras foram

agitadas continuamente por 16 horas com 30 mL de HF a 10 mol.L⁻¹ com a finalidade de eliminar o Fe associado aos silicatos e, em seguida, por mais 2 horas com 10 mL de H₂SO₄ para eliminar parte do Fe associado à matéria orgânica (Huerta-Diaz e Morse, 1992, 1990). Entre cada etapa o resíduo foi lavado com 20 mL de água Milli-Q desoxigenada.

A soma das seis frações ($\Sigma F1 \rightarrow F6$) do Fe foi considerada como conteúdo de Fe Pseudo-Total (Fe_{PT}). O grau de piritização (DOP) que determina a porcentagem de Fe reativo incorporado na fração pirítica, foi calculado da seguinte forma: $DOP (\%) = [(Fe_{F6}) / (Fe_{Reativo} + Fe_{F6})] \times 100$. Considerou-se que o Fe_{Reativo} corresponde à soma de F1 a F5 ($\Sigma F1 \rightarrow F5$), que envolve as frações redutíveis que podem reagir para formar pirita.

A concentração total de ferro (Fe_{Total}) e enxofre (S_{Total}) foi realizada a partir da digestão de 0,5 g (< 100 mesh), em béquer de teflon, com ácidos perclórico (HClO₄), nítrico (HNO₃), hidrofluorídrico (HF) e clorídrico (HCl) (Soltanpou et al., 1996). Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram utilizados padrões internos a cada bateria, acrescido de amostras certificadas para recuperação dos principais elementos traço. O material de referência padrão Montana II Solo (SRM 2711a) foi utilizado para avaliar a recuperabilidade dos elementos pela digestão total, apresentando uma recuperação de 90 – 109% entre os elementos.

3.4 Análises da solução do solo e água

A extração da solução do solo também foi obtida de acordo Teixeira et al. (2017), sendo determinados o pH e a condutividade elétrica (CE). Parte da solução extraída foi filtrada em Membrana de Nitrato de Celulose Lisa (0,45um) para a determinação dos elementos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Zn). Outra parte, foi filtrada em papel filtro de microfibras de vidro (0,45um) para determinação de ânions (Cromatografo iônico) e a determinação do carbono orgânico dissolvido (COD), obtido pela diferença entre o carbono total dissolvido (CTD) e o carbono inorgânico dissolvido (CID) determinados em analisador de carbono total. Todas as análises foram repetidas na água coletada nos cursos hídricos.

3.5 Análise de sedimentos

Nos sedimentos, a preparação do material foi o mesmo descrito para os solos (3.3.1), determinando a granulometria e realizando a mineralogia apenas para a fração silte (descrita no item 3.3.1). Além do Fe determinado por meio da extração sequencial descrito em 3.3.2, também

foram determinados os elementos traço associados a essas frações. Para isso, seguiu-se o procedimento descrito em 3.3.3. Também foi determinada a concentração total de elementos (As, Al, Ba, Ca, Cu, Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, P, S, Ti, V e Zn) de acordo o procedimento referido em 3.3.1. Para acurácia da determinação, um padrão interno foi tomado como referência, obtendo-se uma recuperação entre 89 e 102 %, a depender do metal.

3.6 Especação com Visual MINTEq

O programa de modelagem geoquímica Visual MINTEQ v. 3.1 (KTH Royal Institute of Technology, Suécia) foi utilizado para determinação das principais espécies presentes na água e na solução do solo. Para os cálculos, foram utilizadas as seguintes variáveis: pH, temperatura e as concentrações filtradas para os elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Zn; e ânions SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- . Utilizou-se o modelo Gaussiano MOD para estimar a complexação do metal pela matéria orgânica dissolvida.

3.7 Análises estatísticas

Foi utilizada análise de similaridade de clustering hierárquico para o agrupamento dos solos segundo suas características químicas e granulometria. Após subdivisão dos grupos, utilizou-se a análise de componentes principais (ACP) para a identificação das variáveis explicativas principais. Análise por correlação de Pearson também foi realizada para conjunto de dados pontuais. As aplicações foram executadas utilizando-se os pacotes disponíveis no Software geoestatístico R.

4 RESULTADOS

4.1 Solos

4.1.1 Características gerais

Os valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ são inferiores a 4,0 na maioria dos solos localizados ao SE e SO (Figura 3). No SE, exceção é verificada no P6, que apresenta valores de $4,0 > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 5,1$. Esses valores são próximos aos registrados nos solos localizados ao NE (P1 e P2) (Figura 3). Um aumento no $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (~ 6,8) é verificado em profundidade no P3 (SE), coincidindo com a presença de carbonatos constatada em campo. Estas variações verificadas no $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ entre os solos, se repetem no pH_{KCl} e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, com P1, P2 e P6 apresentando valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq 4$, e os demais solos os valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 2,0$. Em razão dos valores muito próximos entre o P1 e P2, apenas os dados de P1 são apresentados.

Os valores de Eh foram mais elevados nas camadas superficiais (0 - 20 cm) indicando condições óxicas (Figura 11). Embora não tenham sido determinados os valores de Eh nos solos P1(P2) e P6, estes também podem ser considerados óxicos a partir de outras características comentadas posteriormente. As demais camadas subsuperficiais dos solos P3, P4, P5, P7, P8 e P9 apresentaram condições sub-óxicas, com valores de Eh mínimos de 159 mV, indicando hidromorfismo.

Na área, a predominância das frações mais finas (< 0,053 mm) foi verificada em todos os solos, com exceção no P3, P5 e P6 (Figura 3). O conteúdo de COT diminui com a profundidade nos solos P1, P3, P5 e P6. Nos demais solos, o COT apresenta uma distribuição errática com altos valores (Figura 3). Correlação positiva é verificada entre o COT e a CTC ($r > 0,79$; $n = 34$; $p < 0,01$) e entre o COT e a acidez potencial ($r > 0,80$; $n = 34$; $p < 0,01$).

A ATT (acidez prontamente solúvel e trocável) não tem grandes variações com a profundidade. Altos valores são verificados nos solos P4, P8 e P9, alcançando ~ 635 mols de $H^+ t^{-1}$ (Figura 3). Nos solos, os valores da APT são altos em profundidade, com valor máximo de 2967,35 mol de $H^+ t^{-1}$ (P9) (Figura 2). A AST acompanha as variações da APT em todos os solos estudados (Figura 3) e são concordantes aos valores de Spos (Figura 3).

Entre as bases trocáveis (Tabela 1), o Na^+ variou de 0 a 13 $cmolc\ kg^{-1}$ chegando a ocupar cerca de 69 % do complexo de troca; o K^+ variou de 0 a 5,4 $cmolc\ kg^{-1}$; Ca^{2+} e Mg^{2+} tem valores máximos de 0,2 e 0,9 $cmolc\ kg^{-1}$, respectivamente; os maiores valores de bases ocorrem nos solos P1, P6 e P3. Os demais solos apresentam altos teores de Al^{3+} , chegando a valores de 49,9 $cmolc\ kg^{-1}$, ocupando até 93 % da CTC. Os valores de P disponível são ligeiramente superiores em superfície, diminuindo com o incremento da profundidade em todos os solos (Tabela 1).

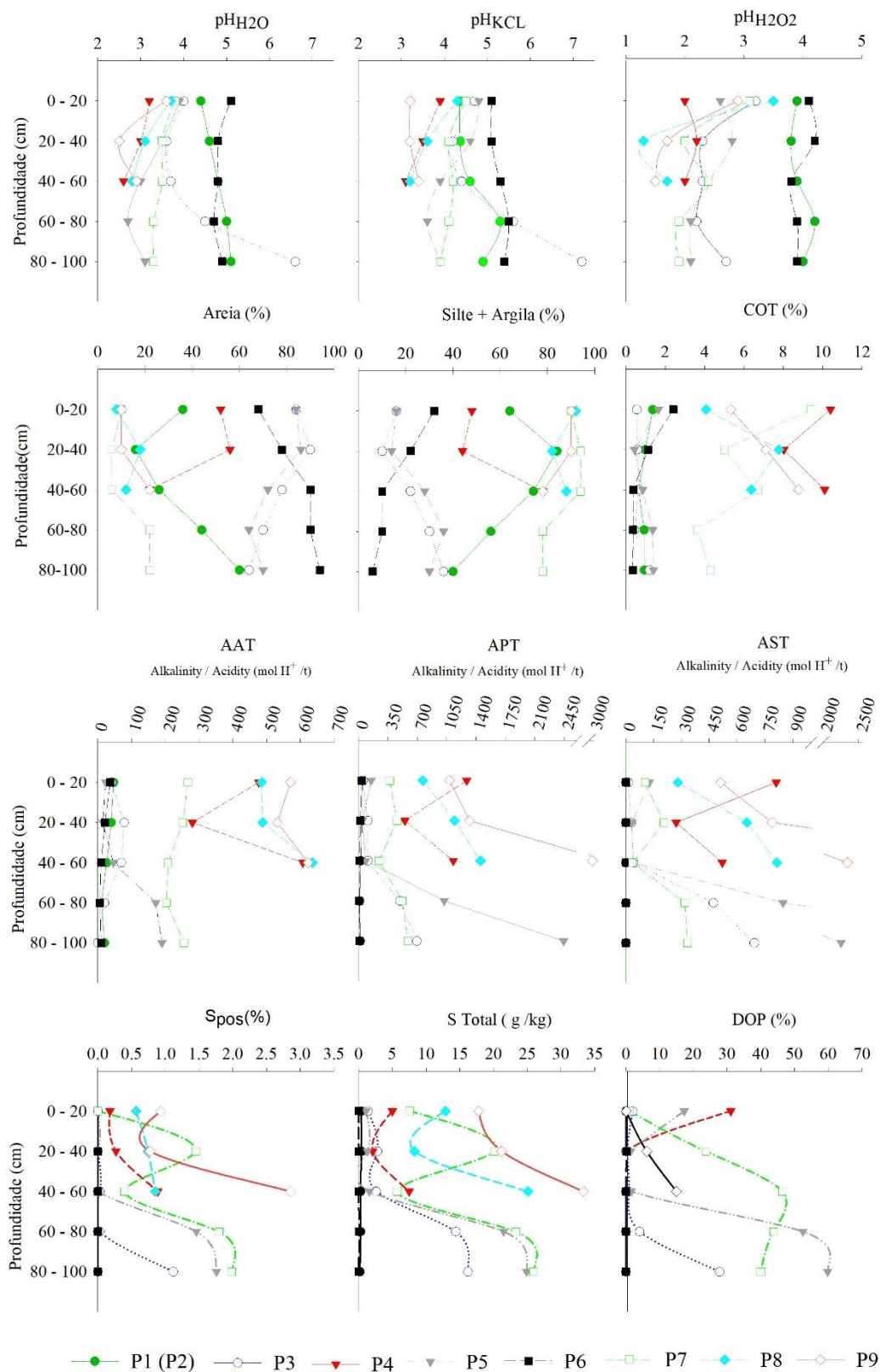


Figura 3. pH_{H2O}; pH_{KCl}; pH_{H2O2}; Acidez Ativa Titulavel (AAT); Acidez Peróxido Total (APT); Acidez Sulfídrica Total (AST); Enxofre oxidável por peróxido (S_{pos}); Enxofre total (S_{Total}) e Grau de piritização (DOP) dos solos.

Tabela 1. Caracterização químicas, razões de Fe, S e susceptibilidade magnética dos solos

Prof.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	AP	SB	CTC _E	CTC _T	PST	m	P	Fe _{OXA}	Fe _{PP}	Fe _{DCB}	Fe _{OXA}	Fe _{Total}	X _{LF}	X _{FD}
													Fe _{DCB}	Fe _{DCB}	Fe _{PT}	Fe _{PT}	S _{Total}		
cm	cmolc kg ⁻¹					%					mg kg ⁻¹								
P1(P2) Cambissolos Háplicos																			
0-20	1,0	0,1	7,8	1,8	1,8	10,3	10,7	12,5	21,0	37,2	14,2	1,7	0,3	0,1	0,7	0,8	0,0	nd	-
20-40	0,7	0,1	7,4	1,1	1,1	8,3	9,3	10,3	17,6	42,2	10,4	0,4	0,3	0,3	0,6	0,2	0,0	nd	-
40-60	3,7	0,1	7,6	0,9	0,9	4,1	12,2	13,2	16,3	46,4	7,1	0,5	0,2	0,1	0,5	0,1	0,0	nd	-
60-80	1,6	0,1	11,2	1,9	1,9	4,2	14,8	16,7	19,0	59,0	11,2	0,5	0,2	0,0	1,0	0,2	0,0	nd	-
80-100	1,4	0,1	13,0	2,0	2,0	6,3	16,5	18,6	22,8	57,1	10,9	0,6	0,1	0,0	1,2	0,2	0,0	nd	-
P3: Gleissolos Tiomórficos																			
0-20	0,8	0,7	8,0	0,4	3,9	8,3	9,9	13,7	18,2	44,1	28,3	12,3	1,6	0,2	0,4	0,6	3,5	8,3	10,0
20-40	4,3	1,4	13,0	0,5	7,3	12,2	19,2	26,5	31,4	41,4	27,5	1,2	1,1	0,1	0,5	0,5	1,7	nd	0,0
40-60	3,1	1,3	9,7	1,7	6,6	12,0	15,8	22,4	27,8	34,9	29,5	2,9	1,0	0,1	1,0	1,0	2,0	nd	0,0
60-80	9,2	1,7	11,3	0,9	0,7	7,0	23,2	23,9	30,2	37,4	3,1	0,7	1,2	0,3	0,4	0,4	2,4	nd	0,0
80-100	8,9	1,1	12,8	1,8	0,0	2,9	24,6	24,6	27,5	46,5	0,0	1,4	5,4	0,1	0,5	2,7	44,8	nd	0,0
P4: Organossolos Tiomórficos																			
0-20	0,6	0,7	6,8	2,1	20,8	82,0	10,2	31,0	92,2	7,4	67,0	3,5	2,6	0,0	0,4	1,1	7,1	102,0	8,1
20-40	0,3	0,3	4,9	1,2	9,4	31,3	6,7	16,1	38,0	12,9	58,2	1,0	1,5	0,3	0,4	0,6	0,6	106,7	9,3
40-60	0,5	0,9	10,0	0,8	35,8	78,7	12,1	47,9	90,8	11,0	74,7	1,0	2,2	0,5	0,5	1,1	4,0	27,6	11,8
P5: Gleissolos Tiomórficos																			
0-20	0,1	0,0	0,4	0,4	1,9	7,4	0,9	2,9	8,3	4,8	66,8	6,5	1,5	0,3	0,6	1,0	4,3	51,6	10,7
20-40	0,0	0,0	0,0	0,6	1,0	4,6	0,7	1,7	5,3	0,0	60,5	1,7	1,2	0,2	0,3	0,3	0,1	8,9	16,7
40-60	0,1	0,3	0,3	0,5	15,4	8,8	1,2	16,6	10,0	3,0	92,8	0,3	0,9	0,1	0,8	0,7	0,3	nd	-
60-80	0,1	0,5	0,3	0,7	17,0	23,8	1,6	18,6	25,4	1,2	91,5	0,2	4,3	0,8	0,3	1,4	10,7	nd	-
80-100	0,1	0,5	0,7	1,0	16,3	29,3	2,3	18,6	31,6	2,2	87,8	0,5	2,4	1,0	0,3	0,7	26,2	nd	-
P6: Cambissolos Háplicos																			
0-20	0,2	0,1	1,3	0,8	0,9	11,3	2,4	3,3	13,7	9,5	26,4	10,6	1,1	0,1	0,8	0,7	0,1	nd	-
20-40	0,1	0,0	0,7	0,2	0,5	8,2	1,0	1,5	9,2	7,6	34,7	9,9	1,2	0,1	0,6	0,5	0,0	nd	-
40-60	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	45,1	0,1	0,4	45,2	0,0	79,1	13,3	0,9	0,1	0,5	0,3	0,0	nd	-
60-80	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	4,8	0,1	0,3	4,9	0,0	60,3	15,6	0,7	0,1	0,5	0,3	0,2	nd	-
80-100	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	4,3	0,1	0,3	4,4	0,0	76,6	14,1	4,7	0,0	0,9	0,4	0,0	nd	-
P7: Gleissolos Tiomórficos																			
0-20	0,1	0,1	1,2	0,3	9,5	31,5	1,7	11,2	33,2	3,6	85,0	7,1	1,4	0,2	0,6	0,8	17,5	243,3	7,7
20-40	0,1	0,2	1,3	0,5	12,3	31,2	2,1	14,4	33,3	3,9	85,1	3,8	2,6	0,8	0,3	0,7	18,4	157,4	7,8
40-60	0,1	0,2	1,1	0,6	9,5	30,9	2,0	11,4	32,9	3,3	82,7	3,9	2,3	0,3	0,4	0,9	6,5	50,1	7,9
60-80	0,2	0,4	1,6	0,7	12,0	27,0	2,9	14,9	29,9	5,4	80,8	2,8	3,9	0,6	0,3	1,2	27,9	21,2	10,5
80-100	0,2	0,5	1,0	0,2	15,9	25,0	1,9	17,8	26,9	3,7	89,5	2,1	3,5	0,5	0,4	1,2	25,6	18,0	14,3
P8: Organossolos Tiomórficos																			
0-20	0,3	0,2	3,8	0,0	22,8	46,2	4,3	27,1	50,5	7,5	84,3	1,4	0,6	0,0	0,9	0,5	16,8	1224,8	5,8
20-40	0,7	1,0	6,1	0,0	25,3	41,6	7,9	33,1	49,5	12,3	76,3	3,2	1,5	0,2	0,7	1,0	9,3	189,9	6,2
40-60	2,5	1,6	6,8	0,0	49,9	78,3	10,9	60,8	89,2	7,6	82,1	3,0	1,4	0,2	0,8	1,1	16,1	42,5	7,1
P9: Organossolos Tiomórficos																			
0-20	0,8	0,6	4,9	0,1	19,3	46,6	6,4	25,7	53,0	9,2	75,2	1,0	0,5	0,1	0,6	0,3	14,9	1309,9	8,3
20-40	1,2	1,9	12,0	0,8	28,8	73,6	15,9	44,7	89,5	13,4	64,4	1,4	3,2	0,3	0,4	1,2	4,6	72,8	9,1
40-60	1,6	1,5	5,0	0,2	39,6	66,5	8,2	47,9	74,7	6,7	82,8	2,6	1,6	0,3	0,5	0,8	12,4	16,6	8,3

*Prof. = Profundidade; SB= Soma de bases; CEC_E = capacidade de troca catiônica efetiva; CEC_T = capacidade de troca catiônica total; V% = saturação por bases; ; PST = Porcentagem de sódio trocável; m = saturação por Al³⁺; P- Fósforo total; Fe_{OXA} = Fe oxalato ácido de amônia; Fe_{DCB}= Fe ditionito-citrato-bicarbonato; Fe_{PP} = Fe extraído em pirofosfato; Fe_{PT}= Fe pseudo-total; XLF = suscetibilidade magnética por unidade de massa; XFD = frequência susceptibilidade magnética dependente.

4.1.2 Extração seletiva (Fe e Al), sequencial (Fe), total (Fe e S) e grau de piritização (DOP)

Os valores do Fe_{OXA} e Fe_{DCB} (Figura 4) tem certa similaridade em alguns solos específicos (P1 (0-20 cm), P3 (0 – 80 cm), P5 (0 - 60 cm)). Não obstante, também são verificados valores de Fe_{OXA} em comparação ao Fe_{DCB} inferiores (P1 (80 - 100), P6 /P8/ P9 (0-20 cm)), e superiores (P4 (0 - 100 cm), P5 (60-100 cm), P7 (20-100 cm), P9 (20 – 60 cm)) (Figura 4). Os valores da relação Fe_{OXA} / Fe_{DCB} indicam incremento do Fe_{OXA} em até 5 vezes se comparado as formas oxidadas totais (Fe_{DCB}) (Tabela 1). Os valores de Fe_{PP} são baixos (Figura 4), o que se reflete nas relações de Fe_{PP} / Fe_{DCB} (Tabela 1).

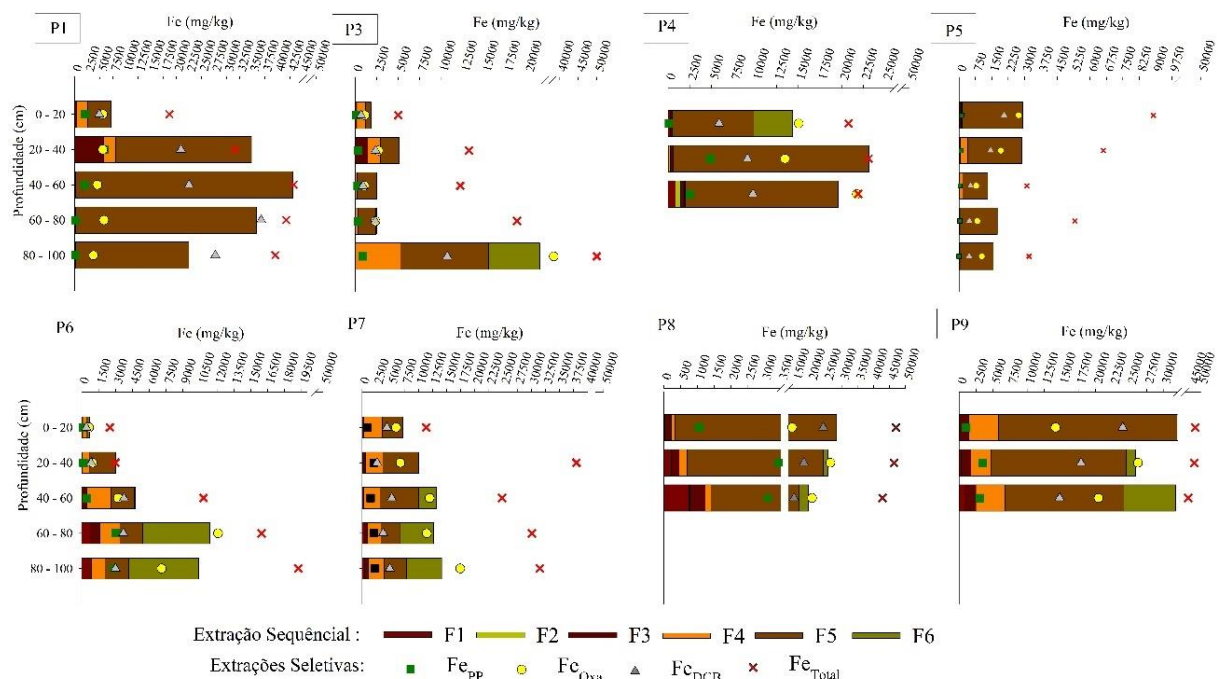


Figura 4. Distribuição de Fe após extração sequencial de Fe, extrações seletivas por ditionito citrato bicarbonato (DCB), oxalato ácido de amônio (OXA), pirofosfato de sódio (PP) e extração total dos solos.

A extração sequencial (Figura 4), de forma geral, aponta um menor reservatório de Fe nas frações F1 e F2, com valor máximo nas respectivas frações de 590,08 e 859,21 $mg\ kg^{-1}$. A fração F3 tem valor máximo de 5632,58 $mg\ kg^{-1}$, a fração F4 variou de 45,56 – 5205,60 $mg\ kg^{-1}$. Os maiores valores de Fe estão na fração F5 (162,25 – 42925,75 $mg\ kg^{-1}$) com exceção dos solos P5 e P7 que, em profundidade (> 60 cm), apresentaram o predomínio do Fe na fração F6, alcançando valores de 7553,10 $mg\ kg^{-1}$ (Figura 4).

Entre os solos, o Fe_{PT} apresenta diferenças no (Figura 4) e é distante em comparação ao Fe_{Total} (Figura 4). Os altos valores de Fe_{Total} são verificados nos solos P7, P8 e P9 (Figura 3). As relações entre o Fe_{OXA} / Fe_{PT} e o Fe_{DCB} / Fe_{PT} apresentam por vezes valores maiores que 1 (Tabela 1). Em subsuperfície, verifica-se que $(Fe_{OXA} / Fe_{PT}) > (Fe_{DCB} / Fe_{PT})$ (Tabela 1).

O S_{Total} é alto em profundidade com valor máximo de 33%, exceção é verificada nos solos predominantemente óxicos (Figura 3). Nos solos, a razão molar S_{Total} / Fe_{Total} aumenta em profundidade (Tabela 1). O grau de piritização (DOP) calculado a partir da extração sequencial alcançou valores de aproximadamente 60 %, tendo sempre maiores valores em profundidade em relação a superfície (Figura 3).

Os valores de Al_{DCB} variaram de 254 a 13679 mg kg^{-1} , Al_{OXA} de 180 a 25815 mg kg^{-1} e Al_{PP} de 113 a 9476 mg kg^{-1} (Figura 5). É destacado a similaridade na distribuição vertical dos valores de Al_{DCB} , Al_{OXA} e Al_{PP} exceto para P1 e P6 (Figura 5). Nas camadas superficiais do P8 e P9 o predomínio de Al_{OXA} é verificado em relação as demais formas.

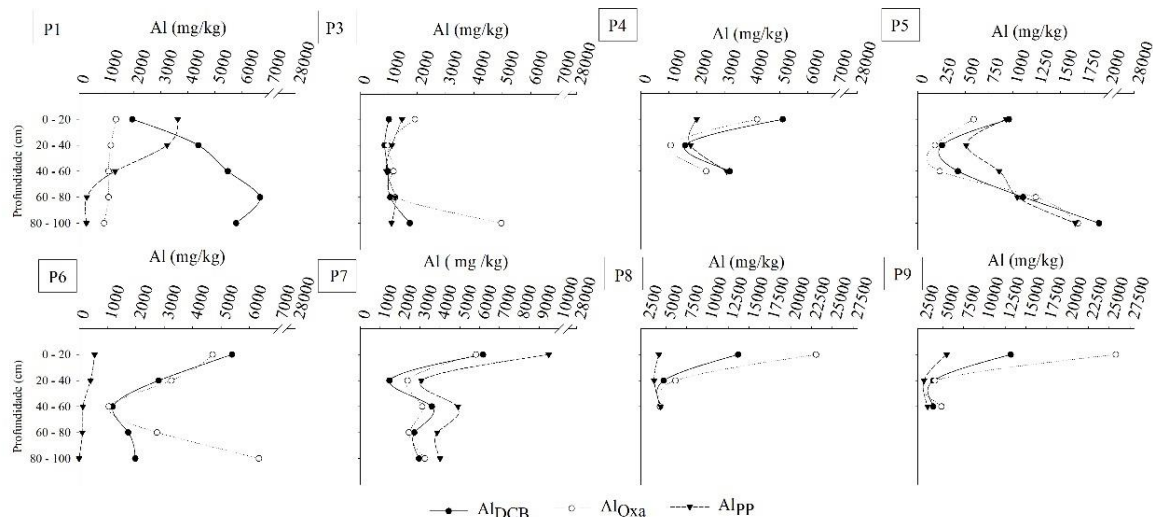


Figura 5. Distribuição do Al após extrações seletivas por ditonito citrato bicarbonato (DCB), oxalato ácido de amônio (OXA) e pirofosfato de sódio (PP).

4.1.3 Mineralogia, cristalinidade das caulinitas e susceptibilidade magnética dos solos

A mineralogia da fração areia (Figura 6) é constituída principalmente por quartzo ($d= 0,334; 0,425; 0,181; 0,245$ nm). Na fração silte, a ocorrência de mica ($d= 1,00; 0,500$ nm), feldspatos ($d= 0,324; 0,329$ nm) e caulinita ($d= 0,716; 0,357; 0,238$ nm) é verificado para todos os solos (Figura 7). Nos solos P3, P8 e P9 (40 – 60 cm), P5 e P7 (80- 100 cm), também é observado a presença de pirita ($d= 0,163; 0,270; 0,241; 0,191$ nm). Além disso, a ocorrência simultânea de jarosita e pirita foi observada na fração silte do P8 e P9. A ocorrência de goethita ($d= 0,416; 0,243; 0,267$ nm) ocorre predominantemente nos solos óxicos P1 e P4 (Figura 7).

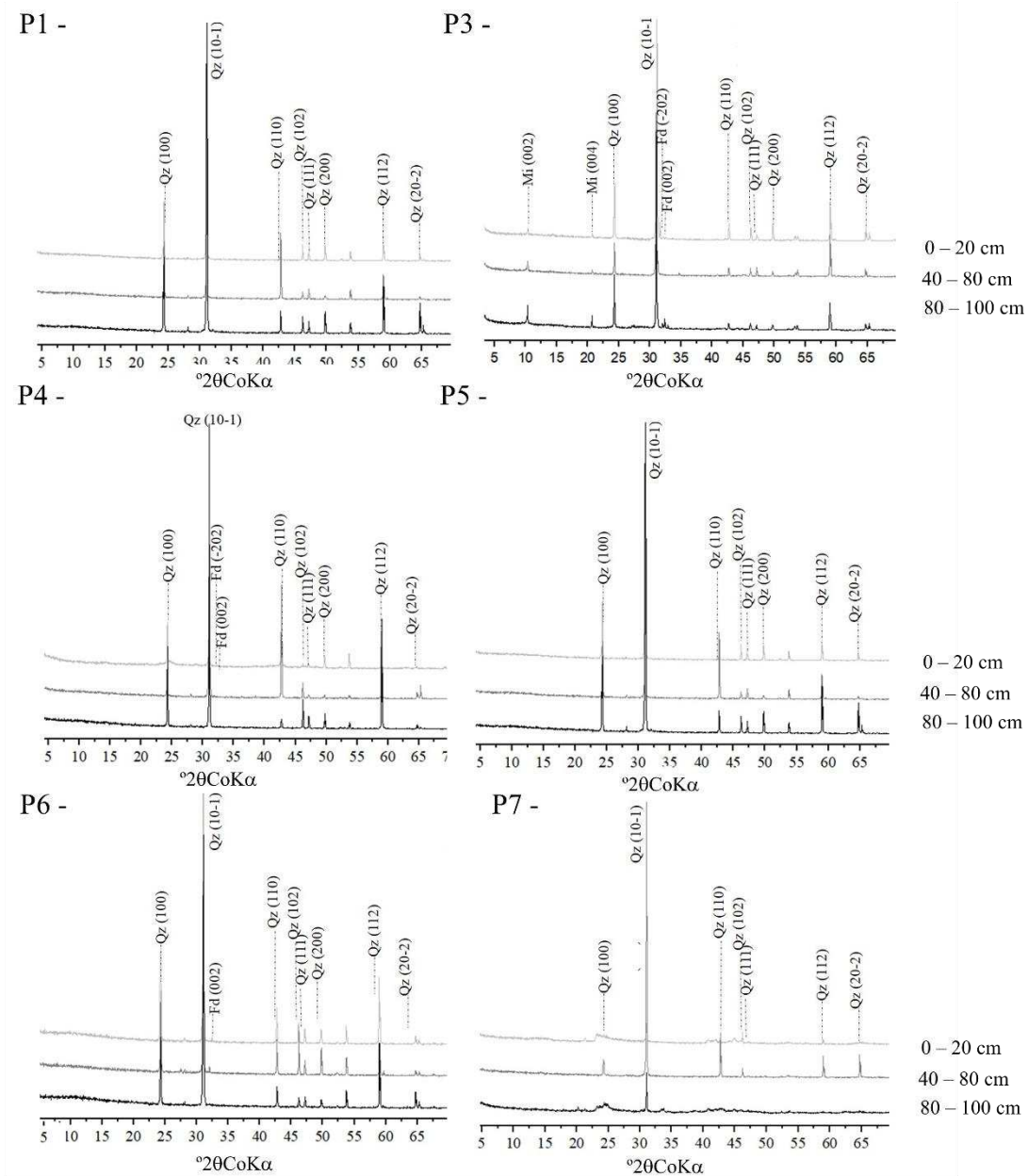


Figura 6. Difratomogramas de raios-X da fração areia dos solos estudados. Qz – quartzo; Fd-feldspato.

Os resultados de DRX da fração argila indicam a ocorrência de ilita ($d= 10,00; 5,01; 3,33$ nm), caulinita ($d=0,716; 0,357; 0,238$ nm) e gibbsita ($d= 0,488; 0,440$ nm) (Figura 8). A presença de esmectitas na fração argila foi verificada apenas no P3 (80 – 100 cm), identificada pela alteração do pico 1,49 para 1,78 nm (após saturação com Mg + Glicerol) (Figura 9). Nos solos P8 e P9, além dos minerais descritos, foram verificados na argila natural picos de jarosita ($d= 0,308; 0,311; 0,510$ nm) e a possível ocorrência de hematita/maghemita/magnetita ($d= 0,251; 0,269; 0,299$ nm).

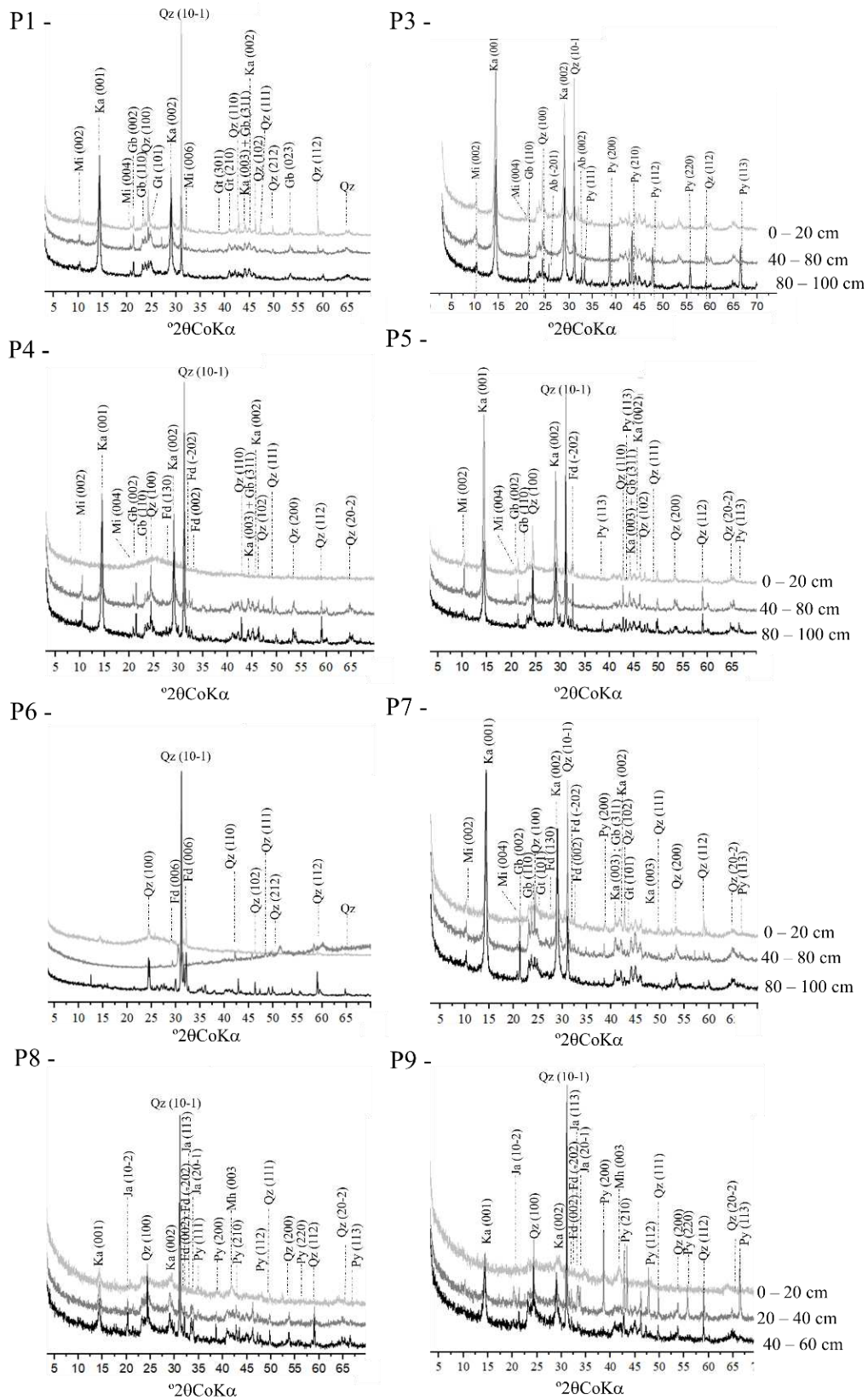


Figura 7. Difratoformas de raios-X da fração silte dos solos estudados. Qz – Quartzo, Fd – feldspato, Mi – Mica, Ka – caulinita, Go – Goethita, Ja- jarosita, Py – pirita,

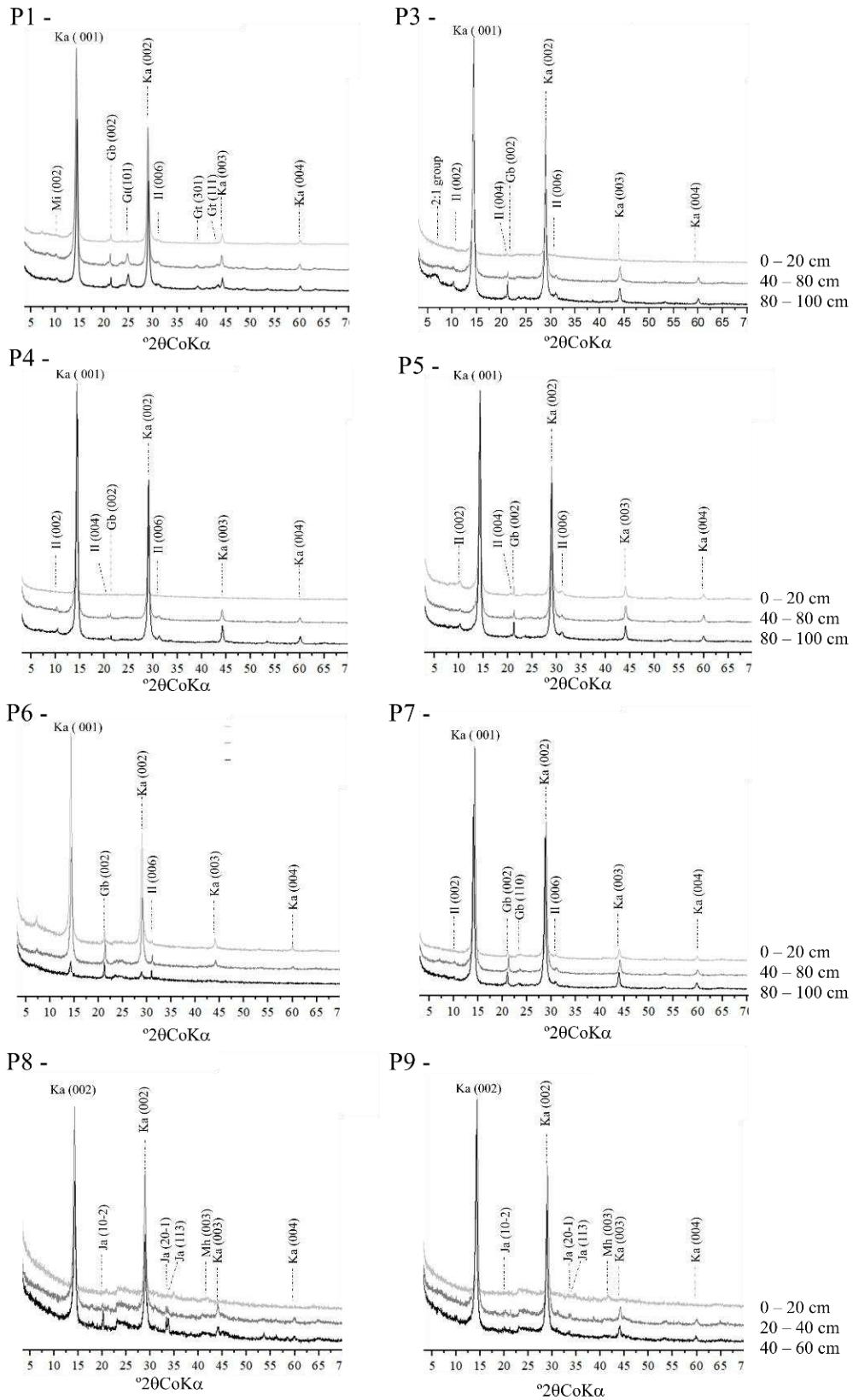


Figura 8. Difratoformas de raios-X da fração argila dos solos estudados. Il – Ilita, Ka – caulinita, Go – Goethita, Ja- jarosita.

Os valores dos índices de cristalinidade da caulinita apontam que as caulinitas têm baixa cristalinidade, independente do índice utilizado (Tabela 2). Porém, verifica-se a partir do índice HB uma alternância de 8,13-36,11 para os perfis P3 e P4, respectivamente.

Tabela 2. Índice cristalinidade da caulinita dos solos ácidos sulfatados

Profundidade (cm)	Índices de Cristalinidade				
	FWHM ₀₀₁	HB	HI	R2	KI
<i>P3: Gleissolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,44	20,49	0,50	0,63	1,20
40 - 60	0,45	24,36	0,45	0,65	1,00
80 - 100	0,44	8,13	0,17	0,55	1,09
<i>P4: Organossolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,54	-	-	-	-
20 - 40	0,49	30,23	0,39	0,75	1,31
40 - 60	0,46	36,11	0,36	0,54	1,17
<i>P5: Gleissolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,44	21,50	0,10	0,40	1,33
40 - 60	0,46	17,96	0,45	0,65	1,22
80 - 100	0,47	34,87	0,20	0,81	1,33
<i>P7: Gleissolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,47	12,54	0,25	0,67	1,22
40 - 60	0,45	28,01	0,29	0,69	0,82
80 - 100	0,44	24,39	0,47	0,93	1,06
<i>P8: Organossolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,51	-	-	-	-
20 - 40	0,45	15,62	0,25	0,35	1,45
40 - 60	0,44	14,42	0,28	0,52	1,50
<i>P9: Organossolos Tiomórficos</i>					
0 - 20	0,53	-	-	-	-
20 - 40	0,47	14,54	0,22	0,41	1,48
40 - 60	0,45	14,72	0,24	0,48	1,57
Caulinita padrão					
KGa 2	0,26	73,34	1,38	1,04	0,76
KGa 1b	0,39	27,46	0,35	0,61	1,05

- = não determinado; HI= Hincley; R2= Liètard; A001= Amigó; HB= Hugh e Brow; KI= e Stoch; KGa 2: high structural disorder kaolinite standard; KGa 1b: low structural disorder kaolinite standard.

Os valores de susceptibilidade magnética específica da massa (χ LF) foram relativamente baixos e quase que exclusivos a superfície dos solos P3, P5 e P7 (Tabela 1). No solo P4 os valores ocorrem até 60 cm. Os solos P7, P8 e P9 apresentaram respectivamente valores de 243,3, 1224,8 e 1309,9 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, os mais altos entre os solos. Os maiores valores χ LF nos solos P8 e P9 permitiram a separação das frações silte e argila para análise de DRX por meio de um imã de mão (concentrado magnético). O DRX confirmou a ocorrência de maghemita ($d= 0,251; 0,294 \text{ nm}$) e hematita ($d=0,269, 0,251 \text{ nm}$) no solo in natura para as frações silte e argila (Figura 9).

As coletas em pontos específicos nos solos P5 e P8 (Figura 9), ao contrário das frações (areia, silte e argila) isoladas, confirmou a ocorrência de jarosita ($d= 0,308; 0,312; 0,510 \text{ nm}$) e goethita ($d= 0,419; 0,244; 0,269 \text{ nm}$) nos núcleos de cor 2.5Y 6/3 (Figura 9) e picos de hematita

($d=0,270; 0,252$ nm) e alunita ($0,298; 0,494$ nm) identificados em feições de cor 5R 4/6 (Figura 9). Em ambos os mosqueados também ocorrem aluminossilicatos, a exemplo do que foi mencionado na argila natural desses solos.

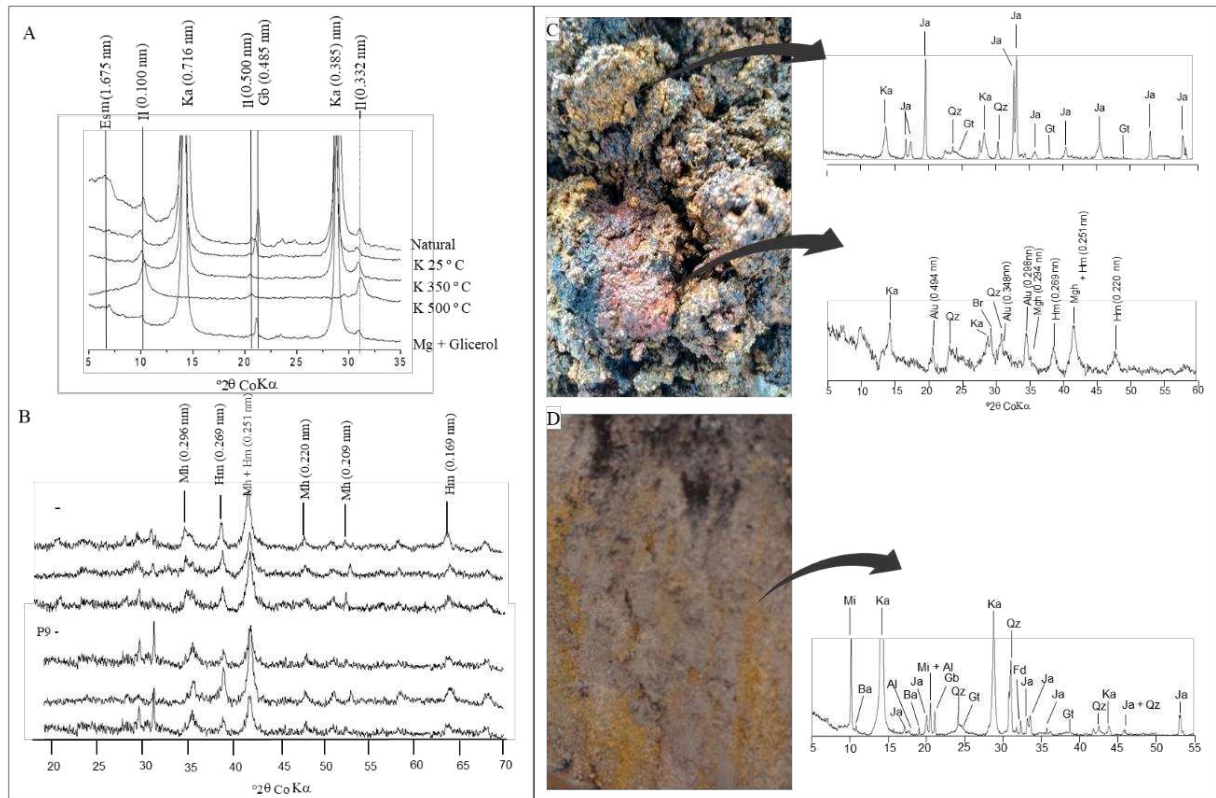


Figura 9. Difratoograma de raios-X da argila natural e após tratamentos do P3 (80-100 cm) - A; Difratoograma de raios-X do concentrado magnético de P8 e P9 – B; Núcleos específicos de mosqueados do P5(40-60 cm) e respectivo difratoograma de raios-X- C; - Núcleos específicos do P8 (0-20) e respectivo difratoograma de raios-X – D Esm – Esmectitas; Ve – Vermiculita; Ka- Caulinita; Il – Ilita; Gb – Gibbsita; Mh – Maghemita; Hm – Hematita, Ja:jarosita, Gt – Goethita.

4.2 Hierarquização e ACP dos solos

A aplicação de clusters aos resultados da separação granulométrica e química dos solos, permitiu identificar quatro grupos com características semelhantes (Figura 10). A ACP foi utilizada para verificar os atributos de afinidades associadas aos solos, verificando-se que os dois primeiros componentes explicam 57,5 % da variação dos resultados. Porém, alguns atributos podem ser alocados em diferentes grupos de solos (Figura 10). O grupo 1 abrange os solos P2, P8 e P9 e os atributos ácidos (m %, $H + Al$, Al^{3+} , APT). O grupo 2 inclui os solos P1 e P3, associado aos solos com maiores valores de pH_{H_2O} e $pH_{H_2O_2}$. O grupo 3, inclui o solo P6 agrupado as camadas superficiais do P5 (0 - 60 cm), tendo o P-disponível como variável

explicativa. O grupo 4 é composto exclusivamente pelo P7, e é semelhante ao grupo 01, porém com menores teores de COT (Figura 10).

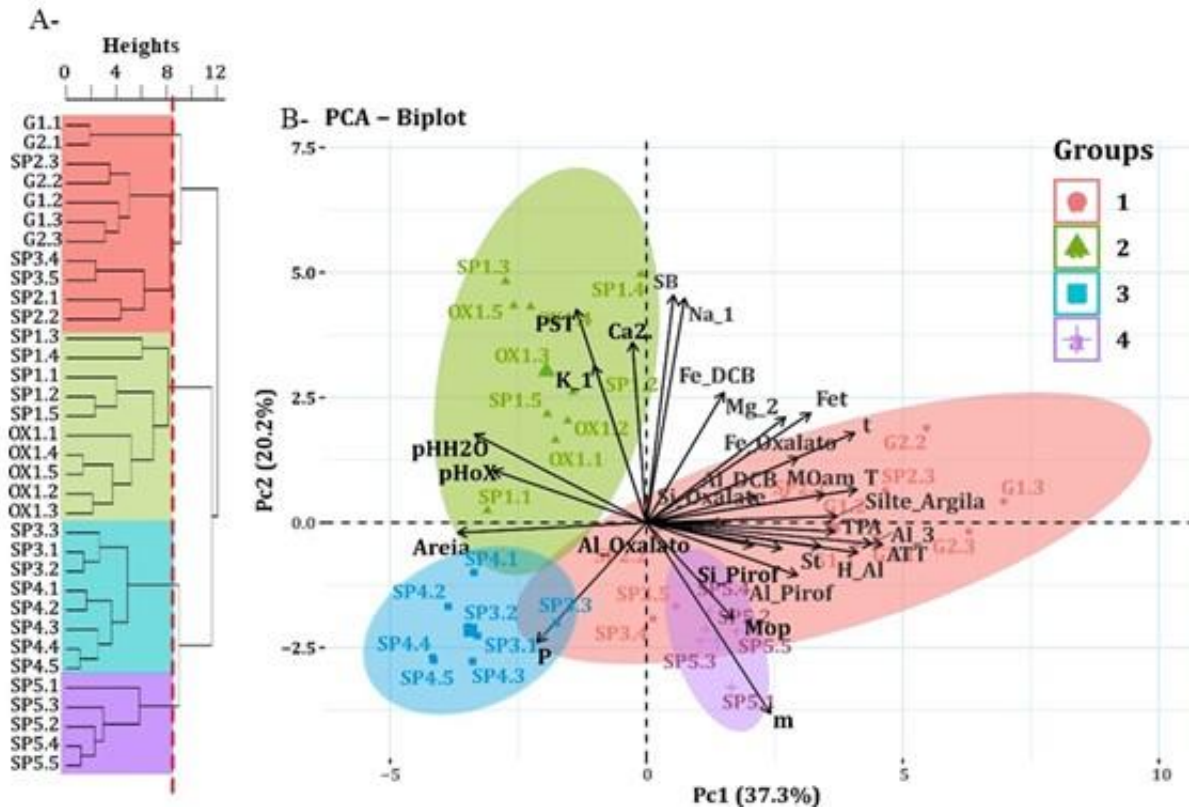


Figura 10. Cluster dos dados granulométricos e químicos dos solos - A; Análise de componentes principais dos dados granulométricos e químicos dos solos - B.

4.2 Solução do solo

Os valores de pH da solução do solo variaram de 7,4 a 2,5, concordantes aos descritos no item 4.1.1. Os valores de CE variaram de 0,8 a 7,0 mS/cm (Tabela 3), com maiores valores no solo P3. Maior parte do CTD, refere-se ao carbono orgânico (COD), apresentando altas concentrações em superfície, exceção dos solos P2 e P6 (Tabela 3).

O conteúdo do total de substâncias iônicas extraídas foi diferente entre os solos e em profundidade. Para os ânions, verificou-se o predomínio de SO_4^{2-} (765 – 22465 mg/L), geralmente, com aumento da concentração em profundidade. De forma semelhante ocorre para o PO_4^{2-} . Porém, os valores de NO_3^- apresentaram redução no sentido superfície a subsuperfície (Tabela 3).

Tabela 3. Características químicas, concentração de ânions e elementos totais da solução do solo

Prof.	pH	CE	CID	COD	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Ca	Co	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn
cm	mS/cm				mg/L																			
P3 - Gleissolos Tiomórfico																								
0-20	3,8	5,18	7,77	38,70	2,59	187,90	1,27	1,52	3,50	< LD	7457,09	626,07	360,11	1,94	0,15	1,11	87,23	313,38	28,72	186,28	1,11	0,86	35,64	2,77
20-40	3,5	5,53	7,58	94,20	2,10	137,04	1,28	1,39	4,28	< LD	6,116,64	428,45	365,60	1,62	0,07	122,48	86,28	257,43	29,02	171,93	0,98	0,98	62,45	2,76
40-60	3,5	5,08	7,57	52,90	2,31	138,45	0,93	1,67	3,51	< LD	5516,23	333,53	383,31	1,58	0,04	166,59	31,01	237,34	28,58	172,27	0,88	1,17	55,51	3,19
60-80	6,0	4,02	7,83	39,10	0,31	160,09	1,46	1,12	2,41	1003	3403,68	1,50	397,84	0,44	<LD	359,85	28,71	211,32	30,48	169,18	0,30	1,05	4,17	0,67
80-100	7,4	2,62	17,40	29,00	0,93	121,18	0,57	0,68	1,82	759	1588,14	0,08	537,20	0,04	<LD	0,49	43,54	121,98	0,61	161,28	<LD	0,94	0,81	<LD
P4 - Organossolos Tiomórfico																								
0-20	3,1	2,51	8,19	57,40	0,26	40,20	0,09	0,54	21,10	1,67	3080,27	369,49	30,80	0,78	0,01	17,69	43,16	42,33	3,75	33,90	0,35	<LD	10,65	1,27
20-40	2,8	2,48	8,28	45,30	0,44	36,15	0,08	0,56	1,80	0,51	2699,03	318,44	35,25	0,53	0,04	12,12	39,41	42,96	4,43	28,46	0,25	<LD	3,56	0,98
40-60	2,6	2,68	7,48	104,20	2,76	43,15	0,57	0,58	1,44	14,11	10228,11	756,06	37,15	1,64	0,15	116,61	34,14	64,28	6,70	27,68	0,76	0,18	20,60	2,55
P5 - Gleissolos Tiomórfico																								
0-20	4,0	0,85	8,21	22,80	0,53	13,34	0,07	0,20	17,08	0,35	795,61	90,10	41,31	0,13	<LD	5,26	21,64	8,78	0,16	16,66	0,08	<LD	13,00	0,19
20-40	3,7	0,76	8,21	14,30	0,62	9,76	0,05	0,19	21,61	1,09	764,69	85,69	1,44	0,04	<LD	1,91	21,16	3,54	0,20	8,87	0,05	<LD	5,48	0,18
40-60	3,2	1,42	8,21	16,40	0,16	13,83	0,05	0,66	8,45	0,94	1.610,25	188,69	1,82	0,17	0,10	27,24	7,11	9,28	0,13	10,24	0,15	0,08	5,15	0,24
60-80	2,9	5,38	7,59	69,10	2,10	18,86	0,03	1,00	2,43	3,31	9725,33	593,87	3,29	1,78	0,43	1,043,88	15,46	65,99	1,98	7,65	1,18	0,17	40,60	0,99
80-100	3,3	6,37	7,44	41,70	1,79	20,57	0,03	1,04	3,41	14,45	16097,60	961,90	5,44	2,77	0,18	1,485,91	< LD	108,31	3,76	7,17	2,50	0,39	59,50	2,13
P7 - Organossolos Tiomórfico																								
0-20	4,0	1,08	7,45	11,60	0,99	13,67	0,03	0,80	6,95	< LD	1627,54	183,57	6,69	0,33	<LD	16,01	45,53	12,16	1,89	10,52	0,27	<LD	15,92	0,31
20-40	3,6	1,17	18,20	64,70	0,33	11,30	0,13	0,69	4,10	< LD	1781,93	178,08	6,76	0,28	0,01	2,88	78,67	13,89	2,21	8,20	0,21	<LD	8,67	0,42
40-60	3,5	2,12	20,30	10,50	1,11	13,86	0,03	0,57	2,13	0,47	3729,71	400,49	13,96	0,91	0,05	95,92	113,80	35,53	4,67	9,13	0,60	<LD	23,74	1,36
60-80	3,6	2,38	7,35	29,80	1,39	15,96	0,11	0,68	1,63	3,44	4515,42	477,12	20,47	1,01	0,06	163,32	273,50	50,99	5,89	9,20	0,76	<LD	39,21	2,56
80-100	3,7	2,05	7,46	26,20	2,14	16,78	<LD	0,76	2,42	0,89	4105,37	316,52	30,06	0,68	0,01	223,16	24,88	49,29	5,23	8,24	0,48	0,04	23,69	3,01
P8 - Organossolos Tiomórfico																								
0-20	3,8	1,23	14,40	29,50	3,17	18,22	0,05	0,71	22,36	1,36	1903,38	233,65	22,02	0,02	<LD	2,93	23,72	19,01	0,32	16,39	0,11	<LD	52,97	0,85
20-40	3,1	3,37	52,70	27,40	0,45	33,21	0,15	0,80	4,15	11,21	7576,63	680,56	72,15	0,03	0,01	295,05	48,44	74,39	2,29	25,16	0,21	<LD	80,10	2,08
40-60	2,9	4,99	30,20	38,60	1,01	38,00	0,60	1,26	3,33	3,34	9865,47	806,96	95,03	0,36	0,11	471,20	36,13	113,91	3,73	34,39	0,33	0,01	69,35	3,56
P9 - Organossolos Tiomórfico																								
0-20	3,2	1,94	7,45	76,90	0,37	33,43	0,03	0,64	16,75	4,29	4057,83	478,64	76,27	0,08	<LD	5,53	39,41	54,68	1,68	10,97	0,14	<LD	63,73	1,29
20-40	2,6	3,07	7,25	82,70	1,09	27,35	0,06	0,66	15,52	8,49	6600,03	578,84	109,82	0,09	0,03	224,24	30,95	78,29	2,50	9,87	0,21	<LD	68,84	1,72
40-60	2,5	7,00	7,30	195,50	0,66	59,75	0,31	1,68	5,11	14,34	22464,93	1,157,14	206,65	0,16	0,08	1,103,65	30,96	219,87	8,22	17,34	0,34	0,14	81,27	4,12

<LD = Menor que o limite de detecção;

As concentrações totais dos elementos na solução dos solos são apresentadas na Tabela 3. Destaca-se o aumento na concentração do Al com a profundidade (exceção do P3), o que, de forma semelhante, ocorre para o Fe. Embora alguns elementos estejam abaixo do limite de detecção, a concentração relativamente alta é referida para Co (0,02 – 2,77 mg/L), Cr (>LD – 0,43 mg/L), Ni (<LD – 2,5 mg/L), Pb (<LD – 1,19 mg/L) e Zn (<LD – 4,12 mg/L). Enfatiza-se a concentração relativamente maior dos elementos Ca, Mg, Na e K na solução do P3 em relação aos demais solos (Tabela 3).

A especiação iônica da solução do solo é apresentada na tabela 4 para os solos mais contrastantes em granulometria e teor de COT P3 e P6. É previsto que a atividade dos íons Cr^{2+} , K^+ e Na^+ ocorre como predominantemente livres (> 76%); Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} encontram-se parcialmente livres (27 - 75%) (Figura 11).

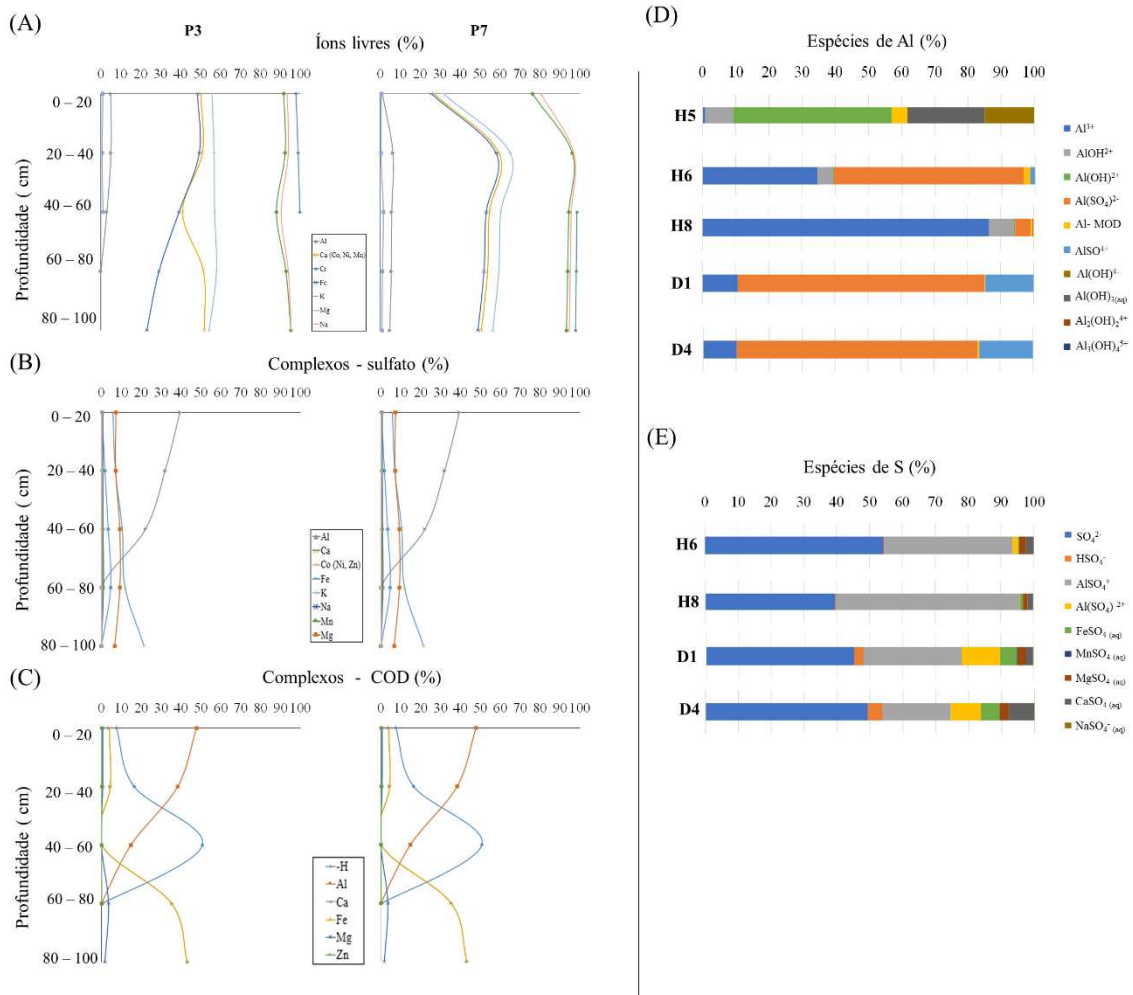


Figura 11. Especiação química para íons livres – A; complexos com o sulfato – B; complexos com o carbono orgânico dissolvido (COD) – C dos solos P3 e P7; e especiação química das espécies de Al – D; e de sulfato - E dos cursos hídricos.

Embora o Al tenha altas concentrações em solução (Tabela 3), a menor atividade do Al^{3+} (0 – 10 %) é verificada (Figura 11), em sua maior parte, o Al forma par iônico com o sulfato, com predominância da espécie catiônica AlSO_4^+ , seguida da predominância da forma aniônica $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$ (Figura 11). Entre os íons presentes, a matéria orgânica dissolvida (MOD) forma complexos predominantemente com o Al (9,4 – 54,6), mas sua forma livre e associado ao H^+ também é prevista (Figura 11).

4.3 Hidrogeoquímica da água

Uma influência clara dos SAS foi verificada sobre os cursos hídricos (Figura 2), principalmente pelas alterações do pH. É destacado a redução nos valores de pH de 7.1 para 5.9 entre H1 a H5; e a permanência de valores inferiores a 5.0 entre H5 e H8. Os drenos (D1, D2 e D3, D4) têm valores de pH ~ 3.0 (Figura 2). De forma semelhante, as alterações se repetem para a CE e STD (Figura 2). Os valores de POR variaram no canal principal de 212 – 547 mV (H1 – H6; H7), nos drenos os valores são superiores e variaram entre 483 – 547 mV (Figura 2). Do CTD (8 – 18 mg/L) verificou-se que a menor parte corresponde ao COD, exceção no D4 (Figura 2).

Entre os ânions, o SO_4^{2-} é o mais abundante, com valores oscilando de 3.8 – 1566 mg/L, predominando nos drenos em relação ao canal principal (Figura 2). De forma semelhante verifica-se alterações para Cl^- e NO_3^- , com valores máximos nos drenos de 32,8 e 6,37 mg/L respectivamente (Figura 2). Diferenças na concentração dos elementos são verificadas a depender do ponto de amostragem (Figura 2). Os elementos ácidos têm concentrações altas nos drenos, com máxima para Al, Fe e Mn de 160,14, 152,45 e 6,18 mg/L, respectivamente. Concentrações de elementos básicos ocorreram ao longo de todo o curso hídrico, variando de 4,96 – 157,76 mg/L de Ca, 2 – 42 mg/L de Mg, 0,32- 4,96 mg/L de K, e 4,14 – 23,13 mg/L de Na (Figura 2), no entanto, os altos valores estão presente nos drenos. Os elementos Co, Ni, Pb e Zn não foram detectados no curso principal, embora tenham sido detectados em todos os drenos (Figura 2). Os elementos, As, Ba e Cd estavam abaixo do limite de detecção.

Nos pontos H5, H6 e H8 (canal principal) foram determinadas a especiação iônica, realizadas também nos drenos D1 e D4 (Figura 11). De forma geral, foi previsto que Ca, K, Mg e Na estavam predominantemente como íons livres na água. No ponto H5, o Al^{3+} não foi previsto. Mas, nos demais estava predominantemente presente na forma de complexos com SO_4^{2-} (H6), mas também previsto como íon livre (H8) (Figura 11). No canal principal (H6 e H7) um aumento na complexação de Ca e Mg pelo SO_4^{2-} em relação aos drenos é verificado (Figura

11). Apesar de comumente referida associação do COD com o Al, há pouca contribuição da MOD, mesmo em altas concentrações de COD, a exemplo do D4.

4.4 Sedimentos

Os valores de pH oscilaram de 5.62 a 2.12 (Tabela 4), com menores valores nos sedimentos dos drenos (Tabela 4). A granulometria é dominada pela fração areia, principalmente no P1 (> 90%) (Tabela 4). A distribuição de silte + argila apresentou padrões erráticos nos solos, porém no SH6 um aumento em profundidade é verificado, assim como em superfície no SD1 e SD2 (Tabela 4). Os resultados de DRX da fração silte+argila indicam a ocorrência de caulinita (0,716; 0,357; 0,238 nm), gibbsita (0,488; 0,440 nm), goethita (0,419; 0,244 nm) e quartzo (0,334; 0,425; 0,181 e 0,245 nm) como minerais predominantes (Figura 12). A ocorrência de pirita (0,163; 0,270; 0,241; 0,191 nm) também é verificada em profundidade no SP3 (Figura 12).

A concentração total dos elementos (Tabela 5) aponta os menores valores de Ca e Mg nos drenos em comparação aos pontos localizados no canal principal (SP1, SP2 e SP3). De forma contrária é verificado para Al, Fe e S, com altas concentrações nos drenos. Assim como a alta concentração de elementos traço. Em profundidade no SP3 constatou-se incremento de S, Ca, Mg, Ba, Co, Mn, Ni, Pb e Zn (Tabela 5).

Tabela 4. Valores de pH e fracionamento granulométrico dos sedimentos do leito dos cursos hídricos

Amostra	Profundidade cm	pH	Areia	Silte + Argila %
SH1	0-15	5,62	90,18	9,82
	15-30	5,50	96,60	3,40
SH5	0-10	4,29	84,42	15,58
	10-20	4,14	81,69	18,31
	20-30	3,87	82,26	17,74
	30-40	3,22	83,37	16,63
SD1	0-15	2,12	40,74	59,26
	15-25	2,91	83,42	16,58
	25-35	3,00	74,90	25,10
SD3	0-10	2,54	50,16	49,84
	10-20	3,53	34,73	65,27
	20-30	3,22	81,47	18,53
	30-40	3,35	48,37	51,63
SH6	0-10	3,13	61,71	38,29
	10-20	3,57	59,05	40,95
	20-30	4,27	50,37	49,63
	30-40	3,47	55,96	44,04

Tabela 4. Concentração total dos elementos nos sedimentos do leito do curso hídrico

Amostra	Prof	Al	Fe	S	Ca	Mg	K	Mn	P	Ti	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
	cm	mg/L																	
SH1	0-15	30299,0	13282,63	78,34	1634,13	291,26	12233,31	240,71	89,09	1277,46	270,82	5,88	14,51	3,39	0,65	6,53	7,23	21,70	20,69
	15-30	13731,7	4490,42	< LD	1107,33	47,44	9859,35	92,78	33,18	325,24	229,27	1,44	6,36	0,23	0,97	1,71	5,06	6,98	5,85
SH5	0-10	30016,9	7993,53	168,81	1037,67	91,36	10725,3	51,71	70,44	1424,17	222,78	4,05	12,59	4,62	1,02	4,83	6,1	20,62	14,24
	10.-20	34790,7	8759,10	329,00	1045,88	213,4	6960,38	78,23	1037,56	1885,95	187,65	7,88	17,29	7,64	0,93	6,87	7,23	42,39	19,64
	20-30	30412,2	7362,98	326,29	1247,54	119,02	10921,76	78,27	54,73	1958,56	229,12	5,29	12	3,95	1,47	4,88	6,47	24,15	13,85
	30-40	38860,4	9352,21	337,69	1403,65	161,31	11963,59	88,98	70,30	2650,44	263,56	7,7	15,73	5,66	1,3	6,89	6,9	31,40	18,06
SD1	0-10	44920,5	62046,00	3175,91	244,17	7,27	3255,47	15,29	214,1	1782,52	75,64	6,09	59,54	13,23	< LD	4,8	9,3	67,04	34,33
	10.-20	32754,5	10862,49	3239,86	209,13	9,26	3679,87	19,2	28,54	1510,63	80,81	11,67	16,44	4,66	1,38	7,33	5,75	28,82	19,72
	20-30	36356,2	11748,01	3635,59	232,39	11,39	3998,70	22,2	32,14	1675,20	88,10	13,44	18,22	5,25	1,34	8,2	6,12	31,44	21,51
SD2	0-10	64377,1	16345,23	1046,38	252,84	13,02	5202,43	26,76	190,5	2928,43	156,2	7,13	34,6	16,54	1,86	13,2	10,13	59,28	20,84
	10.-20	93720,4	17347,26	2486,18	600,52	39,62	4895,99	52,86	435,27	3751,50	201,72	12,33	55,54	38,14	3,82	20,51	12,22	81,80	29,53
	20-30	17850,7	9775,69	666,02	220,12	3,89	1803,17	53,85	324,74	2282,25	89,32	5,14	12,46	6,26	1,35	3,12	5,21	28,53	8,15
	30-40	21393,8	32896,76	135,00	485,53	45,34	2571,85	86,36	1276,28	1775,76	163,65	11,31	25,44	12,99	1,19	8,73	4,75	75,36	12,28
SH6	0 - 10	56453,1	33748,61	1660,55	1086,91	133,93	13457,27	55,13	105,09	2436,02	301,01	6,79	29,94	7,92	0,55	9,25	9,82	58,22	26,45
	10.-20	57119,8	28296,61	1002,57	1269,20	175,83	13851,97	95,27	114,24	3407,35	321,33	9,13	30,21	8,91	1,24	9,95	8,66	53,90	27,09
	20-30	56515,2	43840,42	2149,08	2750,98	544,38	12769,48	526,70	128,75	3235,32	288,83	10,75	29,62	5,01	< LD	10,43	12,94	63,58	37,14
	30 - 40	71571,1	53372,83	9424,85	4506,45	1136,82	12239,63	918,05	64,58	3347,53	261,49	21,57	36,20	5,91	< LD	19,25	15,29	63,09	66,23

< LD = menor que o limite de detecção.

A extração sequencial do Fe e elementos traço indica a predominância nas frações F3, F4 e F5. Entre o SP2 e o SP3, é verificado um comportamento distinto na distribuição entre essas frações, predominando a fração F5 no SP3. Parte do Fe em subsuperfície, está associado a fração F6 (SH6, SD1 e SD3), mas essa não apresenta conteúdo expressivo de elementos (Figura 12).

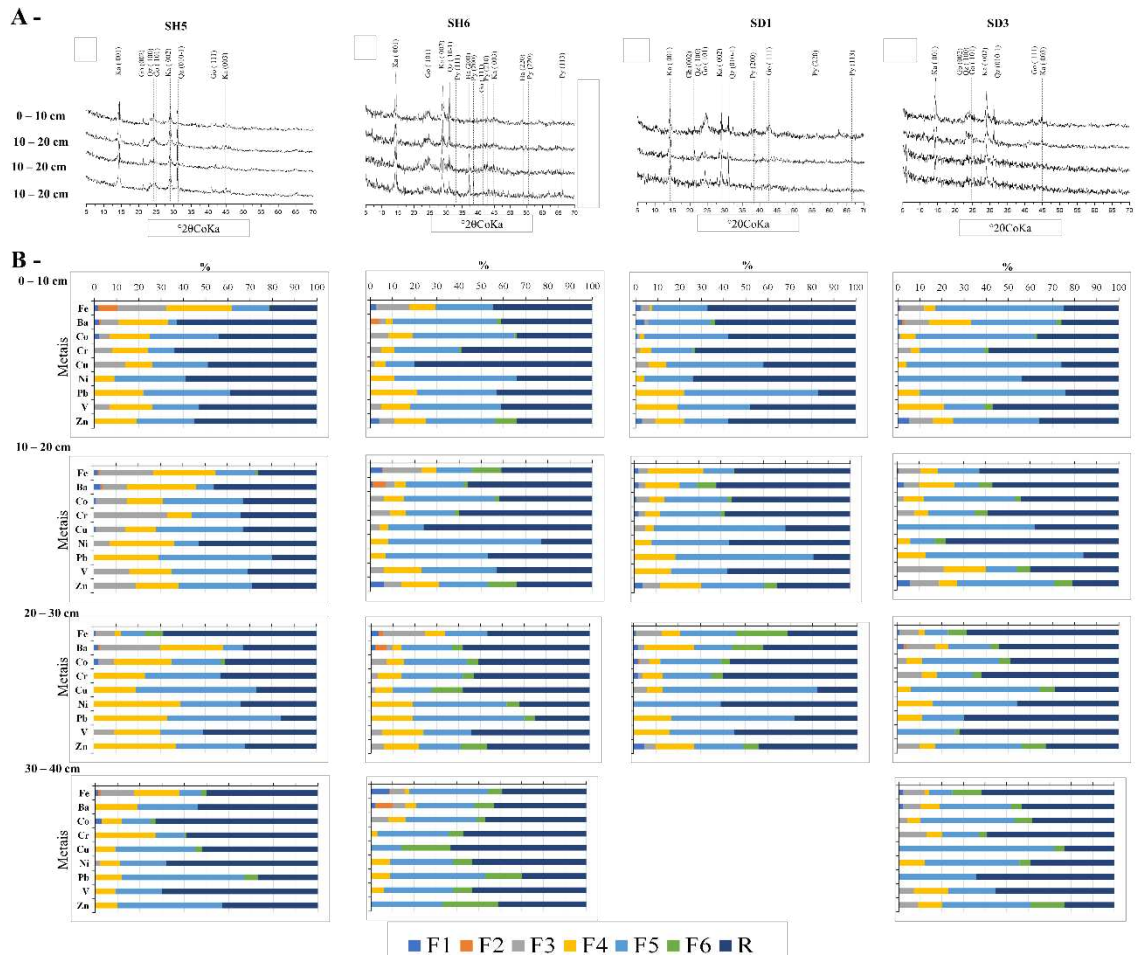


Figura 12. Mineralogia da fração silte dos sedimentos do leito dos cursos hídricos – A; extração sequencial de Fe e elementos traço dos leitos dos rios – B.

5 DISCUSSÃO

5.1 Solos ácidos sulfatados

Nos solos P1, P2 e P6, a ausência de sulfetos é verificada a partir dos valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Esses solos estão situados em altitudes > 7 m, provavelmente, inseridos nas cristas e espetos de praias, que têm origem em condições de alta energia, não favorável a acumulação de sulfetos (Widyatmanti e Sammut, 2017); e por vezes ocorrem associados às áreas que evidenciam hidromorfismo intenso (Rossetti et al., 2015). Nos demais solos é verificada a ocorrência de sulfetos, sendo a pirita dominante como identificada por DRX.

A ocorrência de pirita nos solos é resultado da sua resistência a oxidação em comparação a outros minerais sulfetados. Em razão da drenagem e confirmado pelos baixos valores de pH, de bases e alta saturação por Al^{3+} , a sulfurização nos solos é predominante (Dent, 1986). As diferenças na estimativa do teor de sulfetos (Spos) evidenciam a frente de oxidação no sentido da superfície a subsuperfície (Figura 3). Entre os solos, as variações do Spos indicam a acumulação desuniforme dos sulfetos em campos hidromórficos (Dent, 1986; Dent e Pons, 1995). E embora sejam verificados altos valores de Spos nos solos de textura mais fina (P7, P8 e P9), não há indicação da maior acumulação dos sulfetos devido a granulometria (Mattbäck et al., 2017a; McFadden et al., 1994). Pois, a maior aptidão na acumulação de COT nos solos com alto conteúdo de silte + argila, superestimam os valores do Spos pelo aporte do S orgânico (Nethaji et al., 2017; Zhao et al., 2018; Ahern et al., 2004). Mas, sabe-se que a matéria orgânica foi considerada inibidora da oxidação da pirita pela formação de complexos com Fe^{3+} , principal oxidante em $\text{pH} < 3,5$ (Bronswijk et al. 1993), podendo promover maior preservação da pirita em relação aos demais solos em períodos secos.

A APT corresponde ao resultado líquido das reações entre os componentes acidificantes e neutralizantes do solo. De modo geral, os solos apresentam alta carga líquida de acidez, principalmente em subsuperfície, em razão das menores chances de oxidação da Pirita. Segundo Ahern et al. (2004) a acidez líquida total é amenizada nos solos de granulometria fina em comparação aos solos de granulometria grosseira. Dent e Raiswell (1982) apontam que a hidrólise de argilas de aluminossilicatos contribuem em 10% do tamponamento do ácido produzido pela oxidação da pirita. Mas, a constituição mineralógica dos solos, composta predominantemente por caulinita e gibbsita na fração argila, parece ter baixa capacidade de neutralização ácida, permanecendo a elevada acidez líquida independente da textura dos solos.

Além disso, a presença de carbonatos e minerais expansíveis, considerados agentes neutralizantes de acidez, ocorrem no solo arenoso (P3). Assim, afirma-se que a atenuação da acidez líquida independe da granulometria, mas guarda relação com os constituintes mineralógicos dos solos.

Nos solos P4, P7 e P8, os maiores valores de AAT evidenciam a textura mais fina e aos altos teores de COT, favorecendo a maior complexação da acidez. Nesses solos, além dos maiores sítios para complexão da acidez, a textura provavelmente influencia no gradiente hidráulico (Smith et al., 2003). De forma contrária, os menores valores de AAT nos solos arenosos são verificados. Salienta-se que, embora verificado os menores valores de AAT nos solos arenosos, a lixiviação intensa da acidez produzida pela sulfurização pode ser mais prejudicial em curto espaço de tempo a cursos hídricos (Mosley et al., 2017). Segundo Dent (1986) o controle de pontos de severa acidez deve ser preferencial no manejo de SAS; no entanto, a acidez nos solos arenosos apesar de menor, impõe uma maior preocupação em virtude do maior potencial de oxidação e drenagem ácida (Ward et al., 2004).

A partir da hierarquização e ACP, os SAS são agrupados com os solos ausentes de sulfetos. Entre as causas do agrupamento são pontuadas as condições quase que completas da oxidação dos minerais sulfetados, a exemplo do solo P5 (0 - 60 cm), ou em razão da ocorrência de carbonatos (P3), camuflando parte das reações negativas da sulfurização. Acrescenta-se ao agrupamento à pobreza química e a mineralógica dos sedimentos fonte, proveniente principalmente da Formação Barreiras (Cohen et al., 2014b; França et al., 2013; Rossetti et al., 2015). As características do material fonte não permitem distanciar quimicamente os solos P1 e P6, dos solos em sulfurização. Mas, ressalta-se que, o manejo dos solos P1 e P6, pela ausência de acidez sulfídrica, é menos oneroso e não apresenta potencial risco ambiental.

5.2 Minerais de ferro e enxofre oxidados

No final do período de chuvas, os processos redutivos são verificados, como indicam os valores de Eh. Em geral, os processos de redução tendem a gerar alcalinidade em solos ácidos (Camargo et al., 1999; Ponnampertuma, 1972). Mas, a permanência do pH < 4,0 é verificada e é contrária as conclusões de Karimian et al. (2017). Os autores anteriores verificaram que SAS em áreas subtropicais do leste da Austrália, quando re-inundados no período chuvoso, produziram alcalinidade a partir da redução de hidróxido de Fe^{3+} e SO_4^{2-} , melhorando as características químicas do solo e os níveis de acidez e elementos na água. Mas, embora as

bactérias redutoras de ferro tolerem uma ampla faixa de pH (Blodau e Gatzek, 2006), tornando a redução do Fe^{3+} termodinamicamente factível, como evidenciado pelos diagramas de estabilidade Eh – pH dos solos (Figura 13). A faixa ácida de pH ao final do período de chuvas é atribuída ao tamponamento da acidez pelo COT e a dissolução da jarosita, considerada uma forma de acidez retida nos SAS (Mosley et al., 2017; Trueman et al., 2020). Destaca-se que os valores de pH são insuficientes para a atividade das bactérias redutoras de sulfato, que melhor ocorrem entre 5,0 – 5,5 ((Ding et al., 2019; Sánchez-Andrea et al., 2014; Yuan et al., 2015), diminuindo uma provável fonte de alcalinidade nos solos.

Nos solos, a relação $\text{Fe}_{\text{OXA}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ na maioria das vezes maior que 1 (Tabela 1), pressupõe a prevalência de hidróxidos de Fe de baixa cristalinidade. No entanto, sabe-se que as formas de baixa cristalinidade são preferencialmente reduzidas sob condições de inundação. A divergência entre as condições atuais da área e a cristalinidade dos hidróxidos de Fe, a partir da relação $\text{Fe}_{\text{OXA}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$, prevê a necessidade de cautela em SAS. Pois, embora exista uma seletividade teórica dos extratores, a dissolução de outros minerais contendo Fe, além de hidróxidos, pode ocorrer. Assim, aos maiores valores de Fe_{OXA} são atribuídos a catálise por Fe^{2+} de hidróxidos cristalinos (Dold, 2003; Ecology e Stoppe, 2015), permitindo um comportamento do oxalato semelhante ao DCB. De fato, os processos redutivos nos solos e a manutenção de pH ácido beneficiam a permanência do Fe^{2+} em solução, principalmente em profundidade como evidenciado a partir da solução do solo. Além disso, os altos valores de DOP em subsuperfície concordantes tanto com valores de $\text{Fe}_{\text{OXA}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ maiores que 1, como com a relação $\text{Fe}_{\text{OXA}}/\text{Fe}_{\text{PT}} > \text{Fe}_{\text{DCB}}/\text{Fe}_{\text{PT}}$ apontam o incremento de minerais sulfetados no Fe_{OXA} (Burton et al., 2007). Essas variações não ocorrem nos solos P1 e P6, onde as condições óxicas são predominantes.

Os resultados da extração sequencial confirmam, pelo menos em parte, que as hipóteses aventadas anteriormente são verdadeiras. Em razão das quantificações de Fe em formas trocáveis na fração F1, o que segundo a especiação indica a predominância de Fe^{2+} em relação ao Fe^{3+} . E da menor parte do reservatório de hidróxidos de Fe^{3+} estarem associados as frações F3 e F4, atribuídas na metodologia original, respectivamente à ferridrita e à lepidocrocita (Fortin et al., 1993). É porém indicado a possível adição nas frações F3 e F4 da schwertmannita, encontrada por vezes nos SAS na forma de menor cristalinidade e de difícil detecção por DRX (Cornell e Schwertmann, 2003; Karimian et al., 2018). A substituição do oxalato pela

hidroxilamina atesta a extração apenas dos reservatórios de baixa cristalinidade (Poulton e Canfield, 2005), enquanto os hidróxidos de alta cristalinidade são extraídos na fração subsequente (F5), constituída principalmente por jarosita e goethita, verificados por DRX, e referidos como os principais hidróxidos de Fe cristalinos em SAS (Karimian et al., 2018).

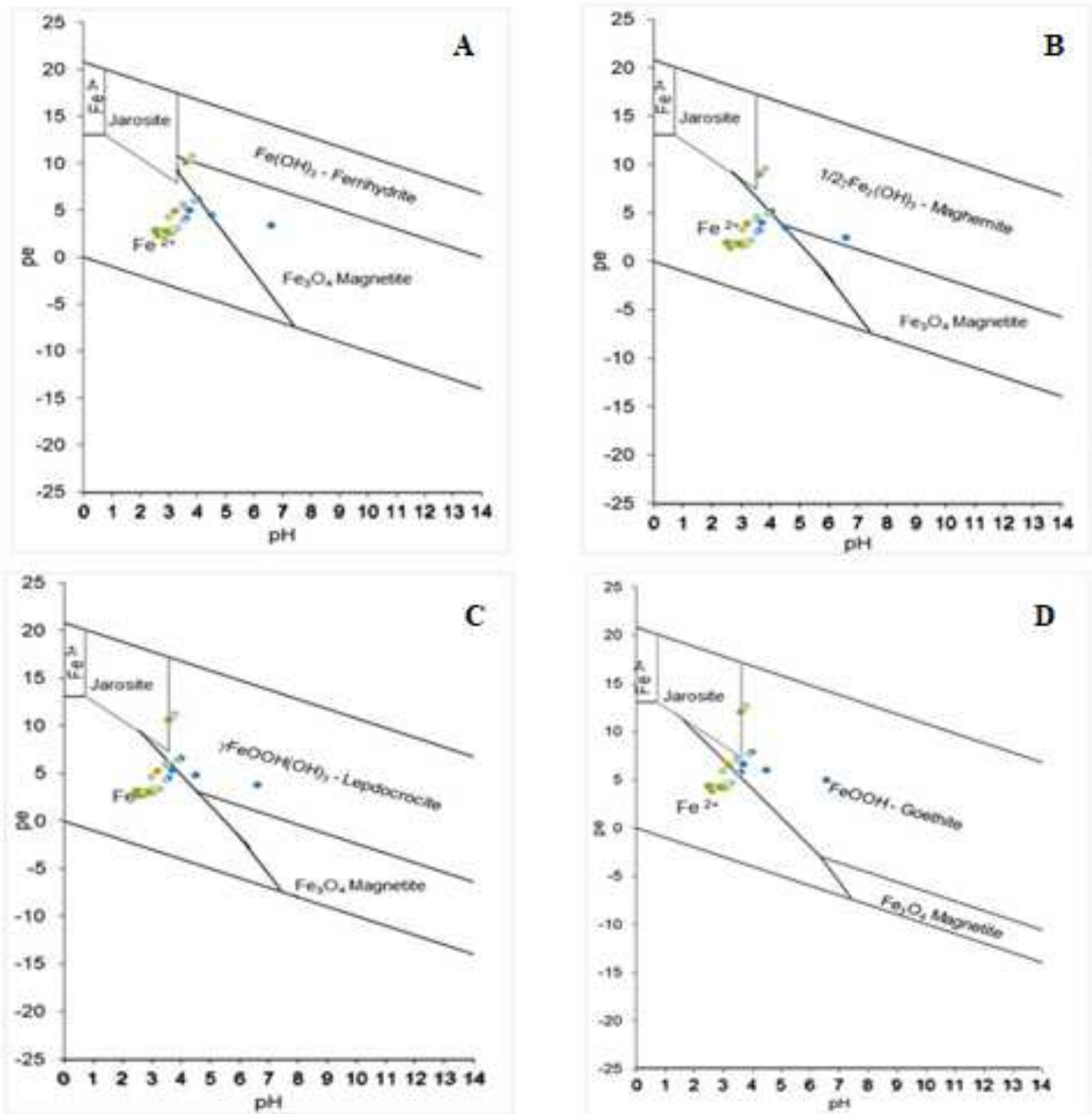


Figura 13. Distribuição dos valores de Eh e pH dos solos em diagramas de estabilidade de minerais de ferro, em A- Ferridrita; B- Maghemita; C- Lepidocrocita; D – Goethita.

A jarosita é a principal evidência mineralógica após oxidação da pirita, e está condizente com valores de Eh superiores a 400 mV e pH menor que 3,7, ideais para sua formação (Dent, 1986). No entanto, também foi verificado a ocorrência da jarosita sob condições de Eh < 400 mV (P8 e P9). A presença do mineral é relíquia da frente de oxidação no período seco. É destacado que nos solos P8 e P9, a jarosita foi constatada na argila natural por meio de DRX, mas nos demais solos, a jarosita estava restrita a núcleos específicos. A diferença na expressividade da jarosita é atribuída ao (1) efeito de diluição na proporção do solo amostrado, após difusão do Fe e posterior precipitação de Fe³⁺ em microsítios oxidantes (canais radiculares, áreas de bioturbação, truncamentos por subsidência, entre outros) (Sukitprapanon et al., 2017); e, (2) a intensidade de lixiviação dos produtos de oxidação da pirita entre as áreas, que se refletem no conteúdo de Fe_{Total}.

A presença de goethita nos solos ou em núcleos específicos ocorre de forma semelhante a outros SAS (Burton et al., 2007; Karimian et al., 2018; Sullivan e Bush, 2004)), com formação atribuída a hidrólise da jarosita (Boman et al., 2008b) ou da recristalização de ferridrita, ou schwertmannita (Claff et al., 2011; Johnston et al., 2011). No entanto, nos solos P8 e P9, a hematita ocorre em condições limitantes à sua gênese, verificada pela alta umidade e teores de COT (Schwertmann e Murad, 1988; Weihe et al., 2019). A formação da hematita é atribuída a práticas de fogo, ainda utilizadas como forma de controle para exploração de áreas agrícolas (Comte et al., 2012). Nessas áreas, o alto COT provavelmente permite a permanência do fogo por tempo suficiente para a formação e destruição de minerais. Assim, a rota de formação da hematita pode ser atribuída a desidratação da goethita (Gialanella et al., 2010), ou da transformação de schwertmannita a hematita (Henderson e Sullivan, 2010). Tanto a goethita, como a hematita são constantemente atribuída ao status de desenvolvimento dos SAS, indicando uma oxidação avançada dos sulfetos (Sukitprapanon et al., 2016). Mas, nos solos estudados, esses minerais não elucidam o status de desenvolvimento dos SAS, pois apesar das transformações envolvendo hidróxidos de Fe, há uma reserva de acidez sulfídrica como evidenciado pela pirita no DRX da fração silte.

Nos solos P8 e P9, o fogo é corroborado pela presença de óxidos magnéticos. Apesar da possibilidade de neoformação da magnetita devido aos ciclos de oxirredução, com posterior maghemitização (Maxbauer et al., 2016); os baixos valores de pH não são condizentes para neoformação de magnetita (Lovley et al., 1987), mesmo onde o valor de pH é neutro, como no

P3, ausente de susceptibilidade magnética. A maghemita tem uma formação *in situ* (Gehring, 2006; Marmet et al., 1999), entre as vias mais prováveis a sua formação são consideradas (1) a formação de maghemita oriunda da conversão da pirita, quando revestida em uma matriz de carbono (Fitzpatrick et al., 2014) ou ainda, (2) da transformação da goethita em maghemita (Grogan et al., 2003). A importância dos minerais magnéticos em SAS deve-se a dinâmica da transformação de fases dos minerais de Fe nos ciclos de inundação. Segundo Zhou et al. (2019) a ocorrência de maghemita-magnetita caracteriza uma bateria natural para o crescimento de microrganismos anaeróbicos, como as bactérias redutoras de sulfato (BRS), potencializando as transformações mineralógicas. A influência do fogo nas alterações mineralógicas dos solos é também verificada pelas menores intensidades de reflexão da caulinita e ausência de gibbsita nos DRXs da argila natural do P8 e P9, em razão da desidroxilação (Ingram-Jones et al., 1996; Ruan e Gmkes, 1995). Apesar dos valores de pH extremamente ácidos indicarem a possibilidade de dissolução da caulinita, a ausência de gibbsita apenas em superfície nesses solos confirma os efeitos de fogo, uma vez que sua desidroxilação é alcançada em temperatura relativamente menor.

5.3 Aluminossilicatos

Além da presença dos minerais que confirmam a paleo-sulfidização e os processos de sulfurização, a predominância de caulinita foi destacada nos solos. A caulinita é predominantemente herdada dos sedimentos da Formação Barreiras. No entanto, a ocorrência de muscovita e gibbsita, minerais de pouca expressividade na Formação Barreiras (Melo et al., 2002; Zangrade & Rezende, 1989; Ker et al., 2017) confirmam a contribuição de sedimentos oriundos de rochas cristalinas do pré-cambriano, transportados pelo paleo-percurso do rio Doce. Ambientes deposicionais são favoráveis a bissialitização, justificando a presença de esmectitas em subsuperfície no P3. A formação das esmectitas ocorreu em condição paleoambiental, cuja permanência só é possível pela presença de conchas marinhas, amortizando a acidez gerada pela oxidação da pirita (Mattbäck et al., 2017b), semelhantemente ao que ocorre em ecossistemas de apicum (Albuquerque et al., 2014). Aponta-se, portanto, que a acidez promovida pela oxidação dos sulfetos, direciona os processos de monossilicização e alitização (Modenesi-Gauttieri, 1983), desestabilizando minerais 2:1 e os minerais 1:1, e incrementando na fase sólida caulinita e a gibbsita (Bigham e Nordstrom, 2019; Preda e Cox, 2005; Rosicky

et al., 2004; Sammut et al., 1996). Todas essas transformações são importantes na dissolução e transformação dos minerais, disponibilizando elementos para a solução do solo.

Apesar das caulinitas apresentarem baixa cristalinidade, o índice HB criado especificamente para caulinitas de solos tropicais (Corrêa et al., 2008; Hughes e Brown, 1979) é o mais elucidativo a hipótese testada. O valor do índice HB (8,13) no P3 (80-100 cm), ausente de sulfurização, é concordante aos valores estipulados para caulinitas da Formação Barreiras (Corrêa et al., 2008; Melo et al., 2002b; Nogueirol et al., 2015), como também as caulinitas de regiões tropicais úmidas, consideradas predominantemente de baixa cristalinidade ($7,8 \pm 2,0$) (Hughes e Brown, 1979). Nas demais camadas em sulfurização, os maiores valores do índice HB (máx. $\sim 36,11$) indicam um ganho de cristalinidade, em razão da provável destruição das caulinitas de baixa cristalinidade. Assim, refere-se que, apesar da resistência das caulinitas, as de baixa cristalinidade estão mais susceptíveis a serem prováveis fontes de Al nos SAS. Nos solos com alto COT, os valores do índice HB (± 13) permanecem próximos aos dos ambientes tropicais, contrariando a contribuição dos ligantes orgânicos na destruição das caulinitas (Cama e Ganor, 2006). No entanto, a menor influência do COT na seleção de caulinitas é atribuída a inibição do envelhecimento, da cristalização ou do amadurecimento de Ostwald dos hidróxidos de Al (Yvanes-Giuliani et al., 2014), como confirmam os maiores valores de Al_{OXA} . Salienta-se que as formas amorfas de Al apresentam baixa estabilidade e podem ser consideradas uma fonte de acidez retida nos SAS.

O intemperismo dos aluminossilicatos mantém uma concentração elevada de Al no complexo de troca, conseqüentemente, mantendo alta proporção de Al em solução. Exceto em profundidade no P3, onde o pH altera a forma predominante do Al. Em superfície no P3, apesar da maior concentração de Al em solução, verifica-se a maior saturação por bases entre os solos. A permanência das bases no complexo trocável é consequência da presença do sulfato, reduzindo a atividade do Al livre (5 -7%), mantendo em solução o predomínio das espécies $AlSO_4^+$ e $Al(SO_4)_2$. Por sua vez, as bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) encontram-se parcialmente livres, o que as mantém em concentrações em solução superior ao Al^{3+} . E por efeito de fluxo de massa, as bases são preferencialmente adsorvidas nos sítios trocáveis. A permanência das bases sobre condições ácidas contraria a necessidade da sua completa lixiviação, ou avançados estágios na oxidação dos sulfetos para início da lixiviação do Al em SAS, como apresentado por (Hartikainen e Yli-Halla, 1986). Contudo, é provável que exista nesses solos um resíduo de

minerais de cargas permanentes, como verificado em subsuperfície. Pois, sob condição ácida a protonação dos grupamentos de bordas é esperada, minimizando a capacidade de troca de cátions. Com o tempo, é provável que esse solo se assemelhe aos demais, mantendo altas concentrações de Al não apenas em solução, mas também no complexo trocável.

5.4 Impacto dos SAS nos cursos hídricos circunvizinhos

No curso principal, a influência dos SAS é verificada a partir de H6 e nos drenos secundários, confirmada pela redução do pH e altas leituras de CE, concentrações de SO_4^{2-} e elementos. O fluxo contínuo de água de boa qualidade (H1), exportada do rio Doce, dilui a acidez, elementos e do SO_4^{2-} no canal principal (Creeper et al., 2015; Johnston et al., 2005). Mas, a ausência de um fluxo contínuo de água nos drenos secundário, concentram o lixiviado dos SAS e evidência a exportação dos elementos Co, Mn, Ni e Zn. A fonte dos elementos traço é atribuída a dissolução dos hidróxidos de Fe, predominantemente de baixa cristalinidade, incrementando os elementos (Co, Cr, Pb e Zn) na solução do solo. Entre os solos, as variações na concentração dos elementos são atribuídas as distinções granulométricas, aos constituintes mineralógicos e ao teor de COT; além das diferentes taxas de oxidação dos minerais sulfetados, como já constatados em ensaios de SAS (Kawahigashi et al., 2008). Na área, a exportação da solução do solo pode ocorrer pelo escoamento da água subterrânea (Johnston et al., 2005, 2004), ou por lixiviação a partir das bordas dos drenos (Green et al., 2006; Kinsela e Melville, 2004).

Na água do curso principal embora haja diluição nas concentrações de Al e Fe, essas se mantêm superior as diretrizes estabelecidas para qualidade de água doce, ou água salobra (Conama, 2005). Uma preocupação secundária destes elementos deve-se as fontes adicionais de acidez (H^+), devido a oxidação do Fe^{2+} e as reações de hidrólise subsequentes envolvendo Al^{3+} e Fe^{3+} (Cook et al., 2000; Mosley et al., 2017). No entanto, para o Al^{3+} , em função dos teores de COD e SO_4^{2-} , uma diminuição na reatividade do Al livre é esperada, minimizando a geração de acidez. A forma de maior reatividade, no entanto, é maior quanto mais distante do SAS (H8). Adicionalmente, o possível incremento de Fe^{2+} estende uma preocupação pela desoxigenação das águas (Cook et al., 2000). Têm-se referido que águas com valores de pH próximos a 5, baixo oxigênio dissolvido e alta concentração de Al são uma combinação letal para peixes e outros organismos branqueados (Cook et al., 2000; Sammut et al., 1996). Além de que, algumas pesquisas, apesar de conflitantes, apontam riscos de saúde ao homem, em razão do uso de águas ricas em Al, atreladas a manifestação de doenças neurodegenerativas, como o Mal de Alzheimer

(Rondeau et al., 2008; Van Dyke et al., 2020). Além dos elementos ácidos, o aumento na água de Ca, Mg, K e Na apontam o processo de acidificação natural dos solos (H1 a H5), e da sulfurização em razão do intemperismo preferencial de aluminossilicatos básicos, confirmando os processos de monossilicização e alitização.

As concentrações totais dos elementos nos sedimentos evidenciam a lixiviação, em razão das altas concentrações (Al, Fe, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em SH5 (após os SAS) e no SD1, SD3. A precipitação dos elementos nos sedimentos é atribuída as variações de pH no canal principal. No entanto, o mecanismo não é influenciado pelo pH nos drenos secundários, pois às águas permanecem ácidas. Sendo mais provável que haja a redução do nível de água no período seco, levando a precipitação em razão da elevada concentração de elementos. A concentração total dos elementos traço nos sedimentos de fundo são menores que os valores estipulados para os atuais sedimentos do Rio Doce (Davila et al., 2020; Hermano M. Queiroz et al., 2018). Os menores valores devem-se a baixa influência da mineração, da exploração agrícola e das alterações antrópicas que ocorrerem na atual bacia do delta do rio Doce. Os elementos, em sua maior parte, estão associados aos hidróxidos de Fe nos sedimentos de fundo. No entanto, verifica-se que antes dos SAS (S1, S2), a maior parte do Fe é alocado nos minerais de baixa cristalinidade (F3 e F4), mas após os SAS, e nos canais secundários, o Fe é concentrado predominantemente na fração F5, correspondente aos minerais de alta cristalinidade. De fato, a presença de goethita nos DRX indica como mineral predominante (Figura). A precipitação dos hidróxidos de Fe cristalinos após os SAS, ocorre em condições de alta concentração de Al, sendo provável que a formação de goethita ocorra com alta substituição de Fe por Al. O que é particularmente interessante, em razão da não susceptibilidade do Al a processos de oxirredução, conferindo maior estabilidade aos minerais e mantendo os elementos traço menos vulneráveis.

Ressalta-se que as alterações verificadas ao final do período de chuvas nos cursos hídricos podem ser mais intensas nos períodos subsequentes. Pois, ausência de alterações químicas verificadas nos solos em épocas final de inundação, provavelmente acentuarão as taxas de oxidação dos sulfetos em épocas secas em razão das taxas mais rápida de oxidação e acidificação em baixo pH, quando comparado aos solos com alto pH (Ward et al., 2004).

6 CONCLUSÕES

Em ~52 anos de drenagem, a oxidação dos sulfetos é parcial, sendo evidenciada principalmente em superfície. Embora os solos com maior teor de silte + argila concentrem maior acidez ativa, solos arenosos detêm da maior preocupação ambiental pelo potencial de lixiviação após oxidação. Nos solos, os hidróxidos de Fe cristalinos são predominantes, mas a ocorrência de óxidos de alta estabilidade, como hematita não corresponde ao avanço no desenvolvimento dos SAS. A caulinita é o principal aluminossilicato nos solos, a sulfurização promove um aumento no índice de cristalinidade das caulinitas.

A inundação sazonal apesar de minimizar a oxidação da pirita e promover a dissolução de hidróxidos de Fe, mantém valores de pH < 4,0, em razão da acidez potencial e da jarosita. Nessas condições, altas concentrações de Al e Fe, além de elementos traço, são verificadas na solução do solo. A ausência de alterações químicas em resposta às inundações sazonais aumenta os impactos ocasionados por estes solos no ambiente, tornando-os ainda mais perigosos em épocas de seca subsequente, em razão do potencial de oxidação da pirita pelo Fe³⁺, afetando as propriedades químicas do solo e dos corpos hídricos circundantes.

Na água dos corpos hídricos, o baixo pH, alta concentração de SO₄²⁻, Fe e Al evidenciam as alterações promovidas pelos SAS. O fluxo contínuo de água de boa qualidade dilui a acidez e a concentração dos elementos exportados. No entanto, a maior concentração de elementos nos sedimentos de leito, após os SAS, aponta para uma elevada contribuição de elementos em relação as áreas adjacentes. Nos sedimentos, os elementos traço estão associados principalmente a hidróxidos cristalinos. A formação dos hidróxidos em alta concentração de Al, pode indicar maior estabilidade desses minerais, em razão da substituição de Fe por Al, consequentemente, modificando a biodisponibilidade do metal com alterações redox.

7 REFERENCIAS

- Ahern, C., McElnea, A., Sullivan, L., 2004. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines, Queensland Acid Sulfate Soil Technical Manual. Laboratory Methods Guidelines 2004—Acid Sulfate Soils.
- Alan, M., Kara, D., 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta* 194, 189–198. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.10.030>
- Albuquerque, A.G.B.M., Ferreira, T.O., Nóbrega, G.N., Romero, R.E., Júnior, V.S.S., Meireles, A.J.A., Otero, X.L., 2014. Soil genesis on hypersaline tidal flats (apicum ecosystem) in a tropical semi-arid estuary (Ceará, Brazil). *Soil Res.* 52, 140–154.

- <https://doi.org/10.1071/SR13179>
- Andrade, R., Faria, W.M., Silva, S.H.G., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020a. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113960. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113960>
- Andrade, R., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Faria, W.M., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020b. Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113957. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113957>
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.064>
- Åström, M., 1998. Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. *Sci. Total Environ.* 215, 19–30. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00006-0)
- Baeyens, W., Mirlean, N., Bundschuh, J., de Winter, N., Baisch, P., da Silva Júnior, F.M.R., Gao, Y., 2019. Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: A review. *Sci. Total Environ.* 681, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.126>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2019. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in: *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Walter de Gruyter GmbH, pp. 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Sci. Total Environ.* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.12.028>
- Blodau, C., Gatzek, C., 2006. Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments. *Chem. Geol.* 235, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.08.003>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008a. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008b. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., Åström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1268–1281. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.026>
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.04.005>
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Mitchell, D.R.G., 2007. Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal

- lowlands 71, 4456–4473. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.007>
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chaillou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Sci. Total Environ.* 607–608, 304–316. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.162>
- Cama, J., Ganor, J., 2006. The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2191–2209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.028>
- Camargo, F.A. de O., Santos, G. de A., Zonta, E., 1999. Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural* 29, 171–180. <https://doi.org/10.1590/s0103-84781999000100032>
- Camêlo, D. de L., Ker, J.C., Fontes, M.P.F., Costa, A.C.S. da, Corrêa, M.M., Leopold, M., 2018. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Sci. Agric.* 75, 410–419. <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2017-0087>
- Cao, X., Diao, M., Zhang, B., Liu, H., Wang, S., Yang, M., 2017. Chemosphere Spatial distribution of vanadium and microbial community responses in surface soil of Panzhihua mining and smelting area, China. *Chemosphere* 183, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.092>
- Carvalho, L.M.V., Jones, C., Liebmann, B., 2004. The South Atlantic convergence zone: Intensity, form, persistence, and relationships with intraseasonal to interannual activity and extreme rainfall. *J. Clim.* 17, 88–108. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2)
- Castro, D.F., Rossetti, D.F., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2013. The growth of the Doce River Delta in northeastern Brazil indicated by sedimentary facies and diatoms 8347. <https://doi.org/10.1080/0269249X.2013.841100>
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x>
- Christel, S., Yu, C., Wu, X., Josefsson, S., Lillhonga, T., Högfors-Rönholm, E., Sohlenius, G., Åström, M.E., Dopson, M., 2019. Comparison of boreal acid sulfate soil microbial communities in oxidative and reductive environments. *Res. Microbiol.* <https://doi.org/10.1016/J.RESMIC.2019.06.002>
- Claff, S.R., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2011. Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil. *Chem. Geol.* 286, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.020>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014a. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014b. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>
- Comte, I., Davidson, R., Lucotte, M., de Carvalho, C.J.R., de Assis Oliveira, F., da Silva,

- B.P., Rousseau, G.X., 2012. Physicochemical properties of soils in the Brazilian Amazon following fire-free land preparation and slash-and-burn practices. *Agric. Ecosyst. Environ.* 156, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.05.004>
- Cook, F.J., Hicks, W., Gardner, E.A., Carlin, G.D., Froggatt, D.W., 2000. Export of acidity in drainage water from acid sulphate soils. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00138-7)
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides, The Iron Oxides*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Corrêa, M.M., Carlos Ker, J., Barrón, V., Torrent, J., Ferreira Fontes, M.P., Curi, N., 2008. PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DE CAULINITAS DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS, AMAZÔNIA E RECÔNCAVO BAIANO (1) SEÇÃO II-QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO.
- Crepper, N.L., Shand, P., Hicks, W., Fitzpatrick, R.W., 2015. Porewater Geochemistry of Inland Acid Sulfate Soils with Sulfuric Horizons Following Postdrought Reflooding with Freshwater. *J. Environ. Qual.* 44, 989–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.09.0372>
- Davila, R.B., Fontes, M.P.F., Pacheco, A.A., Ferreira, M. da S., 2020. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci. Total Environ.* 709, 136151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151>
- Dent, D.L., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development.
- Dent, D.L., Pons, L.J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma* 67, 263–276. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00013-E](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00013-E)
- Ding, C., Du, S., Ma, Y., Li, X., Zhang, T., Wang, X., 2019. Changes in the pH of paddy soils after flooding and drainage: Modeling and validation. *Geoderma* 337, 511–513. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.10.012>
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) 18, 1531–1540. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00015-5)
- Ecology, S., Stoppe, N., 2015. Chemical extraction of sedimentary iron oxy (hydr) oxides using ammonium oxalate and sodium dithionite revisited – an explanation of processes in coastal sediments Extracción química de oxi (hidrox) óxidos sedimentario utilizando oxalato de amonio y d 43, 11–17. <https://doi.org/10.4206/agrosur.2015.v43n2-03>
- Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., 1991. Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69, 269–276. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90117-F](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90117-F)
- Fajardo, C., Costa, G., Nande, M., Martín, C., Martín, M., Sánchez-Fortún, S., 2019. Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): Soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact. *Sci. Total Environ.* 656, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.323>
- Fanning, D.S., Rabenhorst, M.C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Historical developments in the understanding of acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 191–206. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.006>
- Fitzpatrick, R., Raven, M., Self, P., Shand, P., Grealish, G., Mosley, L., 2014. Irreversible clay mineral transformations from bushfires in acid sulfate soils : An indicator of soil processes involved in climate variability and climate change. *Aust. Clay Miner. Soc. 23rd Conf.* 2009–2012.
- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A., 1993. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391–4404.

- [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90490-N)
- França, M.C., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., Rossetti, D.F., Lorente, F.L., Álvaro, A., Junior, B., Guimarães, J.T.F., Friaes, Y., Macario, K., 2013. Catena Mangrove vegetation changes on Holocene terraces of the Doce River, southeastern Brazil. *Catena* 110, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.011>
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V.A., Faz, Á., Acosta, J.A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere* 218, 266–272. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.114>
- Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y.C., Freidenreich, A., Wang, W., Wang, R., Dai, J., 2019. Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *J. Clean. Prod.* 221, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.157>
- Gehring, A.U., 2006. The Transformation of Lepidocrocite During Heating: A Magnetic and Spectroscopic Study. *Clays Clay Miner.* 42, 409–415. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420405>
- Geng, J., Wang, Y., Luo, H., 2015. Distribution, sources, and fluxes of heavy metals in the Pearl River Delta, South China. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 914–921. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2015.10.066>
- Ghosh, S., Bakshi, M., Mitra, S., Mahanty, S., Ram, S.S., Banerjee, S., Chakraborty, A., Sudarshan, M., Bhattacharyya, S., Chaudhuri, P., 2019. Elemental geochemistry in acid sulphate soils – A case study from reclaimed islands of Indian Sundarban. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.057>
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M., 2010. On the goethite to hematite phase transformation. *J. Therm. Anal. Calorim.* 102, 867–873. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>
- Green, R., Macdonald, B.C.T., Melville, M.D., Waite, T.D., 2006. Hydrochemistry of episodic drainage waters discharged from an acid sulfate soil affected catchment. *J. Hydrol.* 325, 356–375. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X)
- Grogan, K.L., Gilkes, R.J., Lottermoser, B.G., 2003. Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays Clay Miner.* 51, 390–396. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510404>
- Hartikainen, H., Yli-Halla, M., 1986. Oxidation-induced leaching of sulphate and cations from acid sulphate soils. *Water, Air, Soil Pollut.* 27, 1–13. <https://doi.org/10.1007/BF00464764>
- Henderson, S.P., Sullivan, L.A., 2010. Low temperature transformation of schwertmannite to hematite with associated CO₂, SO₂ and SO₃ evolution.
- Hu, B., Shao, S., Fu, Z., Li, Y., Ni, H., Chen, S., Zhou, Y., Jin, B., Shi, Z., 2019. Identifying heavy metal pollution hot spots in soil-rice systems: A case study in South of Yangtze River Delta, China. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.150>
- Huang, Q., Tang, S., Huang, X., Zhang, F., Yi, Q., Li, P., Fu, H., 2017. Influence of rice cultivation on the abundance and fractionation of Fe, Mn, Zn, Cu, and Al in acid sulfate paddy soils in the Pearl River Delta. *Chem. Geol.* 448, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.012>
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. <https://doi.org/10.1016/0016->

- 7037(92)90353-K
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29, 119–144. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)
- Hughes, J.C., Brown, G., 1979. A CRYSTALLINITY INDEX FOR SOIL KAOLINS AND ITS RELATION TO PARENT ROCK, CLIMATE AND SOIL MATURITY. *J. Soil Sci.* 30, 557–563. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1979.tb01009.x>
- Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* 362, 389–417. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7>
- Ingram-Jones, V.J., Slade, R.C.T., Davies, T.W., Southern, J.C., Salvador, S., 1996. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *J. Mater. Chem.* 6, 73–79. <https://doi.org/10.1039/jm9960600073>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, I., 1987. Carta do Brasil. Folha SE-24 Rio Doce: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. p. 548.
- Ishida, D.A., Vieira-Coelho, A.C., Melfi, A.J., Lucas, Y., Camargo, J.P.B., Montes, C.R., 2018. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Appl. Clay Sci.* 162, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.025>
- J.A. Mckeague, J.H.D., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 1, 13–22.
- Jackson, M.L., 1975. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*, (second ed. ed. Parallel Press, Madison.
- Jain, C.K., Sharma, M.K., 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *J. Hydrol.* 253, 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00484-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00484-X)
- Johnston, S.G., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Burton, E.D., Smith, D., Martens, M.A., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Powell, B., Stephens, L.P., Wilbraham, S.T., van Heel, S., 2009. Changes in water quality following tidal inundation of coastal lowland acid sulfate soil landscapes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.11.002>
- Johnston, S.G., Keene, A.F., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Isaacson, L., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Smith, C.D., Powell, B., 2011. Iron geochemical zonation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland. *Chem. Geol.* 280, 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.014>
- Johnston, S.G., Morgan, B., Burton, E.D., 2016. Legacy impacts of acid sulfate soil runoff on mangrove sediments: Reactive iron accumulation, altered sulfur cycling and trace metal enrichment. *Chem. Geol.* 427, 43–53. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2016.02.013>
- Johnston, S.G., Slavich, P., Hirst, P., 2004. The acid flux dynamics of two artificial drains in acid sulfate soil backswamps on the Clarence River floodplain, Australia. *Aust. J. Soil Res.* 42, 623–637. <https://doi.org/10.1071/sr03069>
- Johnston, S.G., Slavich, P.G., Hirst, P., 2005. The impact of controlled tidal exchange on drainage water quality in acid sulphate soil backswamps. *Agric. Water Manag.* 73, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2004.10.005>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2018. Iron and sulfur cycling in acid sulfate soil wetlands under dynamic redox conditions: A review. *Chemosphere* 197, 803–816.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.096>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2017. Effect of cyclic redox oscillations on water quality in freshwater acid sulfate soil wetlands. *Sci. Total Environ.* 581–582, 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.131>
- Kawahigashi, M., Do, N.M., Nguyen, V.B., Sumida, H., 2008. Effect of land developmental process on soil solution chemistry in acid sulfate soils distributed in the Mekong Delta, Vietnam. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, 342–352. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00256.x>
- Keene, A.F., Johnston, S.G., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., 2010. Reactive trace element enrichment in a highly modified, tidally inundated acid sulfate soil wetland: East Trinity, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.006>
- Kinsela, A.S., Melville, M.D., 2004. Mechanisms of acid sulfate soil oxidation and leaching under sugarcane cropping. *Aust. J. Soil Res.* 42, 569–578. <https://doi.org/10.1071/sr03084>
- Köppen, W., 1948. *Climatologia: con un Estudio de los Llimas de la Tierra*. México.
- Landim Dominguez, J., da Silva Pinto Bittencourt, A.C., Martin, L., 1992. Controls on Quaternary coastal evolution of the east-northeastern coast of Brazil: roles of sea-level history, trade winds and climate. *Sediment. Geol.* 80, 213–232. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(92\)90042-P](https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90042-P)
- Lani, J.L., De Rezende, S.B., Sartain, J.D., Lani, J.A., 2009. Águas da região do delta do Rio Doce com ênfase no vale do Suruaca, Linhares-ES. *Rev. Geogr.* 7, 147–160. <https://doi.org/10.7147/GEO7.157>
- Lindsay, L.W., 1979. Chemical equilibria in soils.
- Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L., Phillips, E.J.P., 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252–254. <https://doi.org/10.1038/330252a0>
- Malvandi, H., 2017. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. *Mar. Pollut. Bull.* 117, 547–553. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.02.035>
- Marmet, E., Bina, M., Fedoroff, N., Tabbagh, A., 1999. Relationships between human activity and the magnetic properties of soils : a case study in the Gallic site of Levroux (France). *Archaeol. Prospect.* 6, 161–170.
- Martins, S.G., Avanzi, C., Silva, M.L.N., Curi, N., Norton, L.D., Fonseca, S., 2010. Rosividade Da Chuva E Tempo De Retorno Na Bacia Experimental Da Aracruz, Região Dos Tabuleiros Costeiros Brasileiros. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 34, 999–1004. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300042>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017a. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017b. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., Fox, D.L., 2016. Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and challenges. *Earth Sci. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.014>

- Mayakaduwege, S., Mosley, L.M., Marschner, P., 2020. Threshold for labile phosphate in a sandy acid sulfate soil. *Geoderma* 371, 114359. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114359>
- McFadden, J.P., MacDonald, N.W., Witter, J.A., Zak, D.R., 1994. Fine-textured soil bands and oak forest productivity in northwestern lower Michigan, U.S.A. *Can. J. For. Res.* 24, 928–933. <https://doi.org/10.1139/x94-122>
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 2013. IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE–CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE, in: *Clays and Clay Minerals*. Elsevier, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2002a. Distribuição de potássio, magnésio e outros elementos em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 26, 43–51. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100005>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Singh, B., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 2002b. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 26, 53–64. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100006>
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R.W., Reid, R.J., 2016. The importance of soil carbon and nitrogen for amelioration of acid sulphate soils. *Soil Use Manag.* 32, 97–105. <https://doi.org/10.1111/sum.12239>
- Mirlean, N., Baisch, P., Travassos, M.P., Nassar, C., 2011. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Lett.* 31, 65–73. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0215-x>
- Modenesi-Gauttieri, M.C., 1983. Weathering and morphogenesis in a tropical plateau. *Catena* 10, 237–251. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(83\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0341-8162(83)90034-6)
- Morgan, B., Rate, A.W., Burton, E.D., 2012. Trace element reactivity in FeS-rich estuarine sediments: Influence of formation environment and acid sulfate soil drainage. *Sci. Total Environ.* 438, 463–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.088>
- Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- Mosley, L.M., Biswas, T.K., Cook, F.J., Marschner, P., Palmer, D., Shand, P., Yuan, C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Prolonged recovery of acid sulfate soils with sulfuric materials following severe drought: causes and implications. *Geoderma* 308, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.019>
- Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S., Bordalo, A.A., 2003. Macrobenthic community in the Douro estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics. *Environ. Pollut.* 121, 169–180. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00229-4)
- Muller, G., 1996. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *J. Geol.* 2, 108–118.
- Nethaji, S., Kalaiivanan, R., Arya Viswam, Jayaprakash, M., 2017. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 469–479. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2016.11.045>
- Nogueirol, R.C., Monteiro, F.A., Azevedo, R.A., 2015. Tropical soils cultivated with tomato:

- fractionation and speciation of Al. *Environ. Monit. Assess.* 187, 160.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4366-0>
- Nystrand, M.I., Österholm, P., Yu, C., Åström, M., 2016. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. *Appl. Geochemistry* 66, 264–274.
<https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2016.01.003>
- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., Alo, B.I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ. Monit. Assess.* 172, 319–327. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1336-4>
- Paye, H. de S., Mello, J.W.V. de, Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., Castro, M.L.O., Melo, S.B. de, França, M.M., 2010. Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34, 2041–2051. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>
- Pinto, E., Almeida, A.A., Aguiar, A.A.R.M., Ferreira, I.M.P.L.V.O., 2014. Changes in macrominerals, trace elements and pigments content during lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth: Influence of soil composition. *Food Chem.* 152, 603–611.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.12.023>
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Adv. Agron.* 24, 29–96.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60633-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60633-1)
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron : implications for iron partitioning in continentally derived particulates 214, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>
- Preda, M., Cox, M.E., 2005. Chemical and mineralogical composition of marine sediments, and relation to their source and transport, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. *J. Mar. Syst.* 53, 169–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.05.003>
- Queiroz, Hermano M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci. Total Environ.* 637–638, 498–506.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>
- Queiroz, Hermano Melo, Nóbrega, G.N., Otero, X.L., Ferreira, T.O., 2018. Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves? *Mar. Pollut. Bull.* 126, 318–322. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.11.020>
- Rondeau, V., Jacqmin-Gadda, H., Commenges, D., Helmer, C., Dartigues, J.-F., 2008. Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer’s Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. *Am. J. Epidemiol.* 169, 489–496. <https://doi.org/10.1093/aje/kwn348>
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 102, 65–71.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.057>
- Rosicky, M.A., Sullivan, L.A., Slavich, P.G., Hughes, M., 2004. Factors contributing to the acid sulfate soil scalding process in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Soil Res.* 42, 587. <https://doi.org/10.1071/SR03076>
- Rossetti, D. de F., Polizel, S.P., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2015. Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: Implications for the understanding of wave-influenced deltas. *Mar. Geol.* 367, 171–190.

- <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.05.012>
- Ruan, H.D., Gmkes, R.J., 1995. Dehydroxylation of Aluminous Goethite: Unit Cell Dimensions, Crystal Size and Surface Area. *Clays Clay Miner.* 43, 196–211. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430207>
- Rudorff, N., Rudorff, C.M., Kampel, M., Ortiz, G., 2018. Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 349–361. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.02.013>
- Sammut, J., White, I., Melville, M.D., 1996. Acidification of an estuarine tributary in eastern Australia due to drainage of acid sulfate soils. *Mar. Freshw. Res.* 47, 669–684. <https://doi.org/10.1071/MF9960669>
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 269, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>
- Schwertmann, U., 1965. Delvigne, J.: Pédogenese en Zone Tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Verlag Dunod, Paris 1965. 177 S., 9 Tafeln, 55 F. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkd.* <https://doi.org/10.1002/jpln.19651100113>
- Schwertmann, U., Murad, E., 1988. The nature of an iron oxide—organic iron association in a peaty environment. *Clay Miner.* 23, 291–299. <https://doi.org/10.1180/claymin.1988.023.3.06>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>
- Silva, E. da, Curi, N., Ferreira, M.M., Volpato, M.M.L., Santos, W.J.R. dos, Silva, S.H.G., 2015. PEDOTRANSFER FUNCTIONS FOR WATER RETENTION IN THE MAIN SOILS FROM THE BRAZILIAN COASTAL PLAINS. *Ciência e Agrotecnologia* 39, 331–338. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542015000400003>
- Smith, J., Van Oploo, P., Marston, H., Melville, M.D., Macdonald, B.C.T., 2003. Spatial distribution and management of total actual acidity in an acid sulfate soil environment, McLeods creek, northeastern NSW, Australia. *Catena* 51, 61–79. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(02\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(02)00069-3)
- Sohlenius, G., Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma* 122, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.006>
- Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M., Jones, J.B., Miller, R.O., 2018. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, in: *Methods of Soil Analysis*. pp. 91–139. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c5>
- Souza Júnior, V.S., Ribeiro, M.R., Oliveira, L.B., 2001. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, estado de Alagoas. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 25, 811–822. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000400004>
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N., Jambor, J.L., 2011. Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 453–479. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.9>

- Suguio, K., Martin, L., José Maria Landim Dominguez, 1982. Evolução da planície costeira do rio Doce (ES) durante o quaternário: influencia das flutuações do nível do mar. Atas do IV Simpósio do Quaternário no Bras. 93–116.
- Sukitprapanon, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Anusontpornperm, S., Gilkes, R.J., 2016. A comparison of potential, active and post-active acid sulfate soils in Thailand. *Geoderma Reg.* 7, 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2016.08.001>
- Sukitprapanon, T., SUDDHIPRAKARN, A., KHEORUENROMNE, I., ANUSONTPORNPPerm, S., GILKES, R.J., 2017. The Nature of Redox Concentrations in a Sequence of Agriculturally Developed Acid Sulfate Soils in Thailand. *Pedosphere* 0160. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60449-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60449-1)
- Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2004. Iron precipitate accumulations associated with waterways in drained coastal acid sulfate landscapes of eastern Australia. *Mar. Freshw. Res.* 55, 727–736. <https://doi.org/10.1071/MF04072>
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. *J. Hazard. Mater.* 186, 1837–1846. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.081>
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. Manual de métodos de análise de solo., EMBRAPA. Rio de Janeiro.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Trueman, A.M., McLaughlin, M.J., Mosley, L.M., Fitzpatrick, R.W., 2020. Composition and dissolution kinetics of jarosite-rich segregations extracted from an acid sulfate soil with sulfuric material. *Chem. Geol.* 543, 119606. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119606>
- Uusi-Kämppe, J., Keskinen, R., Heikkinen, J., Guagliardi, I., Nuutinen, V., 2019. A map-based comparison of chemical characteristics in the surface horizon of arable acid and non-acid sulfate soils in coastal areas of Finland. *J. Geochemical Explor.* 200, 193–200. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2019.02.001>
- van Breemen, N., 1973. Dissolved Aluminum in Acid Sulfate Soils and in Acid Mine Waters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 694. <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700050020x>
- Van Dyke, N., Yenugadhati, N., Birkett, N.J., Lindsay, J., Turner, M.C., Willhite, C.C., Krewski, D., 2020. Association between aluminum in drinking water and incident Alzheimer's disease in the Canadian Study of Health and Aging cohort. *Neurotoxicology* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2020.04.002>
- Virtanen, S., Puustinen, M., Yli-Halla, M., 2017. Oxidation of iron sulfides in subsoils of cultivated boreal acid sulfate soil fields – based on soil redox potential and pH measurements. *Geoderma* 308, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.020>
- Virtanen, S., Simojoki, A., Rita, H., Toivonen, J., Hartikainen, H., Yli-Halla, M., 2014. A multi-scale comparison of dissolved Al, Fe and S in a boreal acid sulphate soil. *Sci. Total Environ.* 499, 336–348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.088>
- Walna, B., Siepak, J., Drzymała, S., Sobczyński, T., 2005. Research on aluminium speciation in poor forest soils using the sequential extraction method. *Polish J. Environ. Stud.*

- Ward, N.J., Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2004. Soil pH, oxygen availability, and the rate of sulfide oxidation in acid sulfate soil materials: Implications for environmental hazard assessment. *Aust. J. Soil Res.* 42, 509–514. <https://doi.org/10.1071/sr03110>
- Weihe, S.H.C., Mangayayam, M., Sand, K.K., Tobler, D.J., 2019. Hematite Crystallization in the Presence of Organic Matter: Impact on Crystal Properties and Bacterial Dissolution. *ACS Earth Sp. Chem.* 3, 510–518. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00166>
- Widyatmanti, W., Sammut, J., 2017. Hydro-geomorphic controls on the development and distribution of acid sulfate soils in Central Java, Indonesia. *Geoderma* 308, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.024>
- Woods, A.M., Lloyd, J.M., Zong, Y., Brodie, C.R., 2012. Spatial mapping of Pearl River Estuary surface sediment geochemistry: Influence of data analysis on environmental interpretation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 115, 218–233. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2012.09.005>
- Xie, S., Dearing, J.A., Bloemendal, J., Boyle, J.F., 1999. Association between the organic matter content and magnetic properties in street dust, Liverpool, UK. *Sci. Total Environ.* 241, 205–214. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00346-0)
- Xu, Fangjian, Liu, Z., Cao, Y., Qiu, L., Feng, J., Xu, Feng, Tian, X., 2017. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. *CATENA* 150, 9–16. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2016.11.004>
- Yin, S., Wu, Y., Xu, W., Li, Y., Shen, Z., Feng, C., 2016. Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary. *Chemosphere* 155, 564–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.04.095>
- Yli-Halla, M., Virtanen, S., Mäkelä, M., Simojoki, A., Hirvi, M., Inananen, S., Mäkelä, J.J., Sullivan, L., 2017. Abundant stocks and mobilization of elements in boreal acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.043>
- Yuan, C., Mosley, L.M., Fitzpatrick, R., Marschner, P., 2015. Amount of organic matter required to induce sulfate reduction in sulfuric material after re-flooding is affected by soil nitrate concentration. *J. Environ. Manage.* 151, 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.016>
- Yuan, H., Li, T., Ding, X., Zhao, G., Ye, S., 2014. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.043>
- Yvanes-Giuliani, Y.A.M., Waite, T.D., Collins, R.N., 2014. Exchangeable and secondary mineral reactive pools of aluminium in coastal lowland acid sulfate soils. *Sci. Total Environ.* 485–486, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.064>
- Zhou, T., Wu, L., Luo, Y., Christie, P., 2018. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.081>
- Zhou, Y., Gao, Y., Xie, Q., Wang, J., Yue, Z., Wei, L., Yang, Y., Li, L., Chen, T., 2019. Reduction and transformation of nanomagnetite and nanomaghemite by a sulfate-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.040>
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C., 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *Int. J. Anal. Chem.* 2010, 387803.

<https://doi.org/10.1155/2010/387803>

Zin, K.P., Lim, L.H., Holige Mallikarjunaiah, T., Bandara, J.M.R.S., 2015. Chemical properties and phosphorus fractions in profiles of acid sulfate soils of major rice growing areas in Brunei Darussalam. *Geoderma Reg.* 6, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.10.001>

CAPÍTULO 2 - GEOQUÍMICA ELEMENTAR EM SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS, ESPÍRITO SANTO - BRASIL

RESUMO

A distribuição espacial dos solos ácidos sulfatados está frequentemente associada a evolução dos processos costeiros. Em função da sua localização, estes solos podem sequestrar uma considerável quantidade de elementos traço. Foram investigadas a distribuição vertical e horizontal dos elementos maiores (Ca, Mg, K, Al, Fe, S), menores (P, Ti, Mn) e traço (Ba, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn); e usando índices de qualidade foram avaliados os níveis de contaminação de elementos traço, a partir de diferentes backgrounds em uma planície hidromórficas, afetada por processos de sulfidização e sulfurização no estado do Espírito Santo, Brasil. Foi verificado que as características do elemento, do solo e da paisagem controlam as variações na concentração de elementos maiores, menores e traço na área. Entre os atributos do solo, o teor de silte + argila parece controlar as maiores concentrações dos elementos na área. A presença de carbonato nos solos é responsável pelas maiores concentrações de Pb, e a fração orgânica controla a mobilização de elementos. A heterogeneidade nos valores de Ti em profundidade indica que as variações de elementos no solo é consequência de deposições diferenciadas do material transportado no passado, mas não se excluem entretanto mobilizações recentes. O aumento da concentração de elementos traço em profundidade independe da presença de sulfetos. O índice de geo-acumulação (Igeo) e o fator de enriquecimento (FE) foram utilizados como ferramentas para avaliar os níveis de contaminação, porém a associação de ambas foi importante para auxiliar nas conclusões de mobilidade dos elementos. A associação entre o Igeo e o FE também permitiu identificar que a acumulação de elementos em subsuperfície subestima a identificação de contaminantes em superfície. A concentração total de elementos traço por si só, não é critério para definição de contaminação, para isto são necessários uso dos índices de contaminação dos solos e a depender do background tomado como referência, as conclusões quanto ao nível de contaminação podem ser divergentes.

Palavras-chave: Elementos traço; Níveis de contaminação; Índice de qualidade;

1. INTRODUÇÃO

Os rios são os principais condutores de elementos entre a costa e os ambientes costeiros (Geng et al., 2015; Jain e Sharma, 2001). Embora a água seja o principal meio de condução, somente uma pequena quantidade de elementos permanece na coluna de água, grande parte é depositada nos sedimentos (Malvandi, 2017; Mucha et al., 2003). Altos níveis de elementos traço nos sedimentos são oriundos da ação conjunta do componente fluvial e marinho, fazendo com que grande parte dos estuários estejam entre as áreas mais poluídas do mundo (Yin et al., 2016). A evolução dos processos costeiros é acompanhada pelo favorecimento da distribuição espacial de solos ácidos sulfatados (Lin, 1995; Smith et al., 2003). Solos ácidos sulfatados tem sua formação sob condição anóxica, associada aos processos de redução de elementos, principalmente Fe e S, mediados pelas atividades microbianas, levando a formação e acúmulo de minerais sulfetados. Devido à potencialidade desses solos em produzir ácido sulfúrico e os baixos valores de pH na presença de oxigênio, eles são descritos como um dos solos mais problemáticos do mundo (Dent e Pons, 1995).

A compreensão do status de contaminação por elementos traço em solos de zonas úmidas, contribui para o entendimento e consecutivamente, a qualidade do ecossistema. Um dos principais problemas envolvendo a determinação da contaminação por elementos traço, é estabelecer os valores de referência (*background*) naturalmente presentes. Segundo Rubio et al. (2000), uma avaliação geral do grau de contaminação por elementos traço em sedimentos é difícil, em consequência das variações nos procedimentos analíticos entre os estudos e a presença de um fundo natural desconhecido. Em geral, o *background* tem sido definido a partir das concentrações de elementos em sedimentos pré-antropogênicos, de médias globais, definidas em áreas primitivas dentro do mesmo ecossistema, no material de origem (geologia da bacia hidrográfica, solos), em sedimentos fluviais primitivos e a partir do uso de núcleos sedimentares (Birch, 2017). Para conclusões dos níveis de contaminação mais próximas ao real, *backgrounds* definidos dentro do mesmo ecossistema estão entre os mais favoráveis na avaliação de anomalias de elementos traço.

O delta do Rio Doce apresenta a maior influência de ondas em sua formação. Esta peculiaridade, permitiu uma dinâmica espacial ao longo de eras, que ficou registrada por um conjunto de feições macromorfológicas que retratam períodos pretéritos do curso do rio, a exemplo da ocorrência de paleocanais, conectados diretamente às áreas de descarga,

denominadas de baias interdistributivas (planícies de inundação) (Anthony, 2015; Fátima et al., 2015; Suguio et al., 1982). Essas áreas de inundação foram submetidas a alterações antrópicas, como a drenagem, resultando na oxidação de sulfetos e provavelmente afetando a mobilização de elementos traço. Dessa forma, o presente estudo objetivou: 1) quantificar a distribuição horizontal e vertical de elementos maiores (Ca, Mg, K, Al, Fe, S), menores (P, Ti, Mn) e traço (As, Ba, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn) nos solos de uma antiga planície de inundação e; 2) avaliar o grau de contaminação de elementos traço, usando os índices de qualidade, a partir do *background* definido para o estado do Espírito Santo, Brasil (Paye et al., 2010) e da concentração de elementos na profundidade máxima amostrada, relativamente livre da influência antrópica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição da área de estudo

O local de estudo é a planície costeira no norte do Espírito Santo - Brasil, com história sedimentar fortemente controlada por mudanças relativas do nível médio dos mares e fornecimento fluvial de sedimentos (França et al., 2013; Rossetti et al., 2015; Suguio et al., 1982). O clima da região é tropical quente e úmido, com precipitação anual média de 1400 mm (Peixoto e Gentry, 1990). A precipitação geralmente ocorre no verão com uma estação seca de outono-inverno, controlada pela posição da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) e a posição da Zona de Convergência do Atlântico Sul (SACZ) (Carvalho et al., 2004).

Geologicamente, a planície costeira do rio Doce está localizada dentro de uma área formada por um complexo de rochas cristalinas pré-cambrianas da Bacia do Espírito Santo. A bacia de margem passiva foi formada em associação da abertura do Atlântico Sul no Jurássico Superior e no Cretáceo Inferior (Castro et al., 2013). Os depósitos berriasianos a albianos que formam rochas pré-cambrianas são os principais responsáveis pelo preenchimento sedimentar da Bacia do Espírito Santo (Castro et al., 2013; França et al., 2013). Além disso, a bacia contém uma sucessão do Cretáceo Superior ao Quaternário do Grupo Espírito Santo, este último incluindo os terraços marinhos do Pleistoceno e os depósitos do Holoceno. Esses estratos ocupam grande parte da planície costeira do rio Doce, registrando ambientes lagunares e fluviais relacionados as baixas cotas (Suguio et al., 1982). Uma característica importante é a

estreita associação entre essas baias interdistributivas com as morfologias dos paleocanais, que retratam a evolução geomorfológica do delta (Figura 1).

2.2 Amostragem e análises

Os pontos de coleta foram distribuídos a partir do paleocanal (Figura 1) e conduzido por variações visuais nos depósitos interdistributivos, sendo realizadas coletas em dois pontos tomados como referência, situados ao NE (P1 e P2) do paleocanal, ausente de sulfetos. E em cinco pontos (P3, P4, P5, P6 e P7) ao SE; e dois pontos ao SO (P8 e P9). Os solos foram amostrados no final da época chuvosa, num intervalo vertical de 20 cm, até nível de saturação de água encontrado (presença do lençol). As amostras foram armazenadas em embalagens plásticas e ligeiramente postas sob refrigeração ($< 4^{\circ}\text{C}$) para outras análises como descritas abaixo.

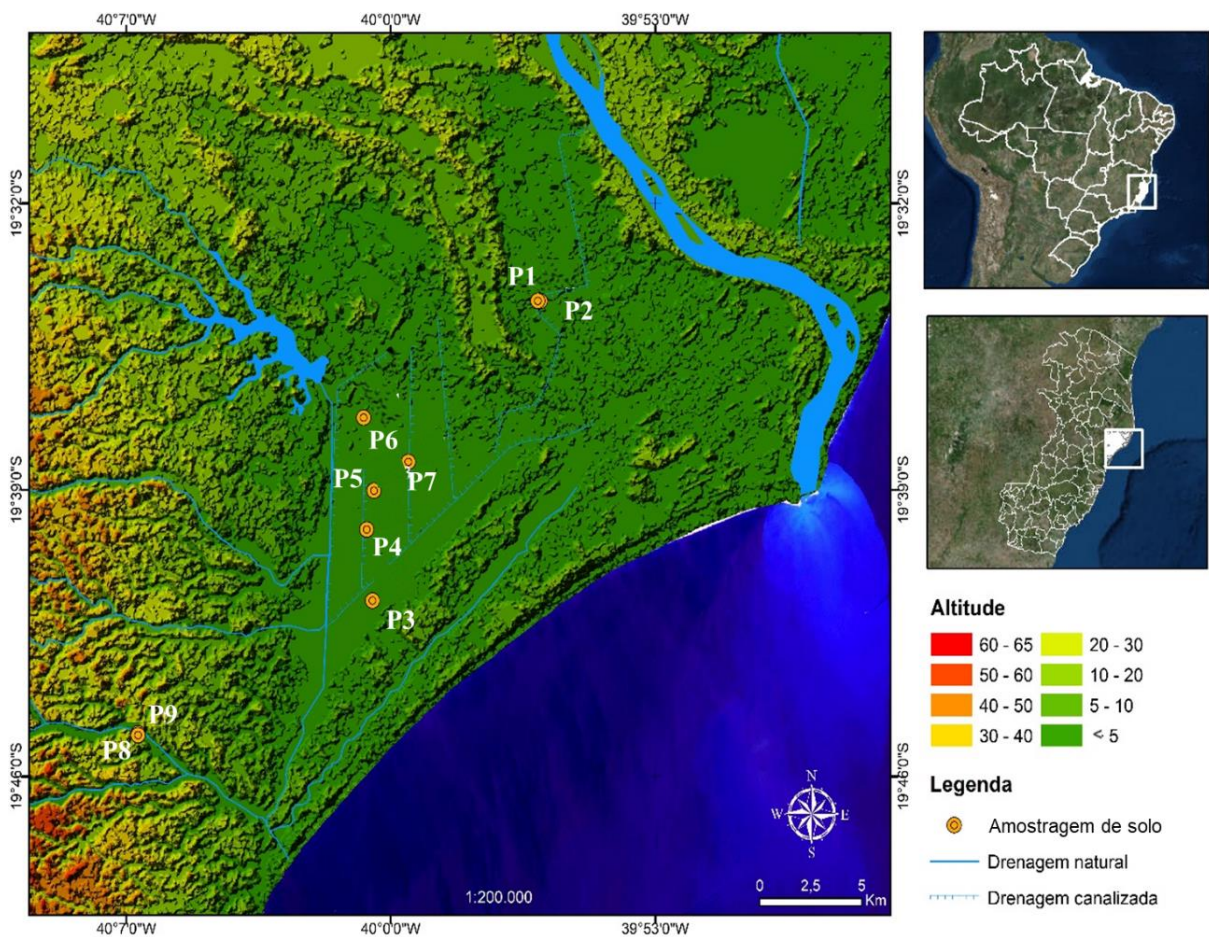


Figura 1. Distribuição dos pontos de coleta dos solos na antiga planície de inundação.

Foram determinadas em triplicatas: as concentrações de elementos maiores (Ca, Mg, K, Al, Fe, S), menores (P, Ti, Mn) e traço (As, Ba, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn) em solução após digestão de 0,5 g (< 100 mesh) do material coletado utilizando ácidos perclórico (HClO₄), nítrico (HNO₃), fluorídrico (HF) e clorídrico (HCl). Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplada indutivamente (ICP-OES). controle de qualidade das análises foi realizado utilizando-se a amostra certificada NIST SRM 2711a – Montana II Soil (Moderately Elevated Trace Element Concentrations), a cada digestão. A recuperação dos elementos foi entre 90 e 108% a depender do metal. Os limites de detecção (LD) foram calculados como $DL = 3\sigma / tg\alpha$ (onde σ é o desvio padrão de dez brancos de reagentes e $tg\alpha$ é o declive da curva de calibração).

Para aumentar o subsídio de informações foram aproveitadas as principais características físico-químicas dos solos, descritas no Capítulo 1.

2.3 Determinações de contaminação

Os níveis de contaminação de elementos traço no sedimento foram avaliados a partir do *Igeo*, originalmente introduzido por (Muller, 1996). O valor de *Igeo* foi definido pela seguinte equação:

$$Igeo = \text{Log}_2\left(\frac{C_m}{1,5} \times BG_n\right)$$

onde C_m é a concentração medida de elementos no sedimento; BG_n é a concentração de fundo de elementos. O fator de 1,5 é utilizado como correção da matriz de fundo causado pela influência litológicas.

Para fins comparativos, foram utilizados dois valores de concentração de fundo (BG) dos elemento, definidas como: BG_{Local} : os valores determinados para os solos do Estado do Espírito Santo, Brasil (Paye et al., 2016) e; 2- $BG_{In situ}$ determinado pela concentração do elemento em máxima profundidade coletada.

O valor de *Igeo* para cada metal pode ser estimado e classificado em sete classes: Classe 0 ($Igeo \leq 0$), não contaminado; Classe 1 ($0 < Igeo \leq 1$), não contaminado a moderadamente contaminado; Classe 2 ($1 < Igeo \leq 2$), moderadamente contaminado; Classe 3 ($2 < Igeo \leq 3$), moderada a fortemente contaminada; Classe 4 ($3 < Igeo \leq 4$), altamente contaminado; Classe 5 ($4 < Igeo \leq 5$), fortemente a extremamente contaminada; e Classe 6 ($Igeo \geq 5$), extremamente contaminada (Ghrefat et al., 2011).

O BG_{Local} e o $BG_{In situ}$ foram também utilizados na determinação do fator de enriquecimento (FE), que normaliza a concentração de um metal traço com a de um elemento conservador, e tem sido utilizado para avaliar melhor as influências antropogênicas (Rahn e McCaffrey, 1979). Como as fontes antropogênicas de titânio (Ti) podem ser ignoradas e seu comportamento é conservador (Bacardit et al., 2012), selecionamos Ti como o elemento normalizador. O FE é descrita com a seguinte equação:

$$FE = \frac{\frac{Cm}{Ti}}{\frac{BGm}{Ti}}$$

onde Cm é a concentração medida de elementos (n) no solo e BGm é a concentração de fundo de elementos. Ti é a concentração do titânio para a amostra e para o *Background*.

2.4 Análises estatística

Entre os solos, a análise de correlação de Spearman foi utilizada para identificar as relações entre os elementos traço e as propriedades dos solos (Capítulo 02). O coeficiente de variação (CV) dos elementos foi determinado entre os perfis. A concentração total dos elementos foi comparada em profundidade para cada perfil isolado, após ANOVA, por teste Tukey ($p < 0.05$). Os dados que não apresentaram as precedências da ANOVA, foram normalizados segundo transformação logarítmica. Uma análise hierárquica de cluster ao conjunto de dados normalizados foi conduzida para que a similaridade pudesse ser medida e uma análise de componentes principais (ACP) foi usada para indicar quais variáveis são explicativas aos grupos. Tanto a análise de clusters como a ACP foram realizadas de forma exclusiva na concentração total dos elementos. Porém, também foram realizadas na concentração total dos elementos, acrescido dos atributos do solo (pH, COT, areia, silte + argila, APT, AST, AAT) (Capítulo 2). Todas as análises estatísticas foram realizadas no software R.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Concentração total dos elementos entre os solos e em profundidade

A concentração dos elementos maiores entre os solos variou de 148,7 – 6.992,5 mg/kg para o Ca; 2486,1 – 46.978,8 mg/kg para o Fe; 2,9 – 1.324,50 mg/kg para o Mg e 12,6 – 33.328,4

mg/kg para o S (Tabela 1). Para os elementos menores os valores oscilaram de 12,6 – 344,0 mg/kg para o Mn; 618 – 12.535,0 mg/kg para o P e 727,2 – 8.440,1 mg/kg para o Ti (Tabela 1). O coeficiente de variação (CV), indicativo do grau de variação das concentrações dos elementos entre os solos, em ordem crescente para os elementos maiores e menores foi: Al (20,82%) < Ti (24,95%) < Fe (30,17%) < K (35,11%) < Mn (57,27%) < S (76,98%) < Ca (89,98%) < P (99,36%) < Mg (111,8%). A diferença nos valores do CV registrada para os elementos avaliados, é regulada pelas características destes. A exemplo do Al, que apresenta baixa mobilidade nos solos permanecendo em novas fases minerais e, do Ti, em função da sua maior estabilidade (Åström, 1998). Em contrapartida, a alta variação para os elementos Ca e Mg é proporcionada por aumentos de lixiviação em função da matriz ácida do solo, associado as condições cíclicas de saturação ou a manutenção de carbonatos entre os solos. Logo, o CV foi uma resultante da ação combinada do metal e das propriedades químicas do meio.

As alterações físico-químicas do solo também influenciam as fases minerais sujeitas a ações redox e conseqüentemente, na liberação de elementos que constituem essas fases minerais. Contudo, essas alterações não são tão intensas para o Fe, que apresenta um CV moderado (30,17%). A baixa variação do Fe entre as áreas é atribuído as conclusões de Sohlenius e Öborn (2004), que apontam a permanência do Fe em novas fases minerais após oxidação da pirita as novas condições óxicas nos solos ácidos sulfatados, diminuindo a mobilidade do Fe. Embora a área total apresente influência da elevação do nível do mar e no pretérito tenha sido enriquecida em S, a manutenção do elemento provavelmente só foi favorecida nas cotas mais baixas, onde houve condições para a formação de minerais sulfetados (sulfidização) indicando a influência do relevo na variação da concentração dos elementos, exemplificado no alto CV do S (76,98%).

A distribuição da concentração total dos elementos traço (Tabela 2) variou de 59,6 – 374,9 mg/kg para Ba; 1,1 – 30,1 mg/kg para Co; 7,0 -107 mg/kg para Cr; 0,4 – 84,9 mg/kg para Cu; 0,0 – 5,8 mg/kg pra Mo; 2,4 – 46,9 mg/kg para Ni; 1,1 – 65,8 mg/kg para Pb e 6,4 – 76 mg/kg para Zn. A concentração total de elementos é por vezes superior aos valores estipulados para o fundo geoquímico dos solos do estado do Espírito Santo (Paye et al., 2010). Embora não haja valores de referência para o Ba no estado do Espírito Santo (Paye et al., 2010), os valores encontrados são superiores ao estabelecido nacionalmente para extrações semi-totais (Conama, 2009).

Tabela 1. Concentração total dos elementos maiores e menores nos solos

Profundidade	Al	Ca	Fe	K	Mg	S	Mn	P	Ti
Cm	mg/kg								
P1 (P2) Cambissolo Háplico									
0 – 20	89895a	889 a	18696b	6021c	92b	450a	152a	345a	4586b
20 – 40	129158a	596c	31637b	6987c	79b	382b	102b	318a	5775 a
40 – 60	106208ab	843bc	40730a	12016b	214b	264c	152a	310a	5382ab
60 -80	106889bc	856ab	41690a	12106a	197a	271d	154a	311a	5386ab
80 – 100	99058c	915a	39626a	12535a	192a	241e	153a	307a	5152ab
P3Gleissolos Tiomórfico									
0 – 20	36577e	1874d	4983e	8323b	187c	1439d	77e	65a	2078d
20 – 40	78340a	2571c	13208c	10481a	754b	2751c	124b	46b	3678 a
40 – 60	40410d	6993a	18848b	7440bc	1325a	14398b	144c	33c	2494c
60 -80	56038c	3283b	38442a	7176c	638b	16158a	344a	23d	3098b
80 – 100	70613b	2328c	12192d	10976a	623b	2625c	109c	64a	3003b
Organossolo Tiomórfico									
0 – 20	29120c	408 a	20769b	775c	12b	4963b	39a	636a	1229c
20 – 40	49275b	331b	23103c	4651b	5c	2104c	33c	133b	3357b
40 – 60	905608a	296c	21858a	8000a	18a	7455a	36b	141b	4794 a
Gleissolos Tiomórficos									
0 – 20	21471c	215b	2486	1431c	3c	1149c	17e	59a	1293a
20 – 40	22206c	234b	2975	2234bc	4c	301c	27d	25bc	1679a
40 – 60	44049b	46	10794	4606a	18bc	1593c	40c	31b	2613a
60 -80	60211a	464 a	21160	4792a	42 a	21006b	57b	31b	1612a
80 – 100	44642b	339ab	19177	3584ab	27ab	24942a	76 ^a	20c	1937a
Cambissolos Háplicos									
0 – 20	53124a	265d	8931a	2905c	9a	356a	21b	394a	2198 ^a
20 – 40	39540b	232e	6602b	2917c	5b	278b	14c	148b	1852c
40 – 60	14501d	334b	3127d	3530b	4b	144c	15c	57d	1515b
60 -80	20418c	512a	5303c	3752b	12a	< LD	57a	153b	920d
80 – 100	13200d	303c	3104d	6467a	3b	< LD	13c	99c	727e
Gleissolos Tiomórficos									
0 – 20	155602ab	204a	23067c	3463e	11b	7581d	33c	576a	5207c
20 – 40	170171a	194a	37990a	5478b	9b	20240c	62b	234bc	6709 ^a
40 – 60	154563b	152b	24795c	4350d	11b	5728e	26d	252b	6188b
60 -80	151487c	197a	30118b	4334c	21a	23268b	70 ^a	145d	5281c
80 – 100	133184b	149b	31541b	6628a	26a	25889a	63b	217c	6479ab
Organossolos Tiomórficos									
0 – 20	46979a	171c	46979 ^a	618c	3c	17783b	21c	1568 ^a	4302b
20 – 40	46443a	274b	46443 ^a	3099b	20b	21173b	61b	584b	7856 ^a
40 – 60	42766a	667a	42766 ^a	3572a	78a	3328a	79a	441b	8126 ^a
Organossolos Tiomórficos									
0 – 20	85725b	305c	42866a	1442c	8c	12898b	21b	1990a	4863c
20 – 40	82167b	277b	39917b	4079b	20b	25065a	59a	472b	6708b
40 – 60	90910a	414a	37785b	4592a	27a	8255c	60a	303c	8440a

Em cada solo, as mesmas letras indicam que não há diferença entre as médias nas camadas pelo teste de Tukey (5%); as letras não representam diferenças ou similaridades entre os solos.

Em profundidade nos solos é indicado uma variação da concentração total dos elementos maiores, menores e traço (Tabelas 2 e 3). As tendências são complexas, porém na maioria das vezes, são registradas maiores concentrações de elementos em subsuperfície ($p <$

0,05). É destacado a homogeneidade do Ti em profundidade para os solos P1, P5 e P8 (Tabela 2), embora haja distinções na concentração dos demais elementos. A baixa mobilidade do Ti (Åström, 1998) é um indicativo de que as variações dos elemento em profundidade devem-se a contribuições diferentes do material transportado e depositado ao longo do tempo. Acrescidos, no entanto, de efeitos colaborativos na variação e redistribuição dos elementos em profundidade, regulada pela hidrologia, pelo caráter dos elementos, pelo ambiente do solo, e absorção pelas plantas (Husson, 2013).

Mesmo sendo amplamente estudado e sabido da alta afinidade entre o As e minerais sulfetados (Sukitprapanon et al., 2016), os valores do As na área permaneceram abaixo do limite de detecção, contrapondo-se as menções de Baeyens et al. (2019) para a atual área costeira do Delta do Rio Doce. Segundo estes autores, o enriquecimento de As é atribuído a influência das explorações de minérios de Fe e ouro na bacia do Rio Doce. Nesse sentido, as contribuições de As por alterações antrópicas sucedem o desenvolvimento das paleo planícies de inundação amostradas. Porém, para os demais elementos, a provável contribuição do grupo Barreiras, algumas vezes referido como contendo elementos traço, principalmente na fração argila (Melo et al., 2002a), atua como uma fonte direta de sedimentos para os sistemas de plataforma costeira e continental (Cagnin et al., 2017; Mirlean et al., 2011).

Segundo Don et al. (2018), a distribuição vertical dos elementos traço é bastante regular nos perfis do solo, já a contaminação desses é causada principalmente por impactos em superfície. Contudo, ao longo do tempo e por influência da eluviação, os elementos movem-se consistentemente para a subsuperfície, contaminando o subsolo. O enriquecimento de elementos em subsuperfície nos solos, pode estar relacionado a oxidação dos sulfetos, que geralmente é maior quanto mais próximos a superfície, devido a causas antrópicas ou naturais (Rosicky et al., 2004; Sukitprapanon et al., 2016); a oxidação pode favorecer a liberação de elementos traço da estrutura dos sulfetos (Åström, 1998; Ghosh et al., 2019; Sukitprapanon et al., 2016; Yli-Halla et al., 2017), ou ser regida pelas mudanças nas características químicas dos solos (García-Sánchez et al., 1999; Li et al., 2014).

Tabela 2. Concentração total dos elementos traço nos solos

Profundidade cm	Ba	Co	Cu	Cr	Mo	Ni	Pb	V	Zn
	mg kg ⁻¹								
P1 (P2)									
0 – 20	229b	15c	12c	50b	1a	25c	12b	63c	37d
20 – 40	247b	20b	15b	64ab	1a	35a	12b	111a	56c
40 - 60	306a	23ab	20a	75a	<LD	31ab	17a	88a	70ab
60 -80	352a	24a	21a	61ab	<LD	31ab	19a	87b	76a
80 - 100	353a	25a	18a	50b	<LD	29bc	17a	76bc	67b
P3									
0 – 20	316b	6d	46b	11b	3a	7e	44b	19d	17d
20 – 40	355a	12b	85a	34 ^a	1b	21a	66a	46c	40b
40 – 60	265c	10c	47b	23ab	1b	11d	30c	28d	25c
60 -80	249c	18a	48b	27a	0c	19b	46b	44b	43a
80 – 100	375a	11c	19c	31a	1b	18c	11d	45a	28c
P4									
0 – 20	144a	8b	79a	41b	6a	18b	7b	142a	22b
20 – 40	144a	8b	12c	31c	5b	10c	16a	79b	17c
40 - 60	166a	16a	15b	48a	5b	21a	14a	46c	28a
P4									
0 – 20	60c	3d	3bc	17d	2a	5c	5d	17c	7c
20 – 40	83bc	4d	2bc	12e	2a	4c	3e	14c	6c
40 - 60	161a	6c	5b	23c	2a	9b	14a	31b	13b
60 -80	77bc	13b	15a	38b	1b	17a	6c	32b	20a
80 - 100	133ab	15a	8b	33a	2a	19a	10b	43a	19a
P5									
0 – 20	115b	7a	4a	27a	1b	11a	12a	50a	16a
20 – 40	111b	5b	3b	18b	1ab	8b	6b	31b	17a
40 - 60	106bc	2d	1c	19c	1ab	4c	7b	14d	9b
60 -80	198a	4c	1c	9c	1ab	3d	6b	20c	10b
80 - 100	101c	1e	0d	7c	1ab	2e	4c	12d	8b
P6									
0 – 20	396a	21c	51a	86a	4ab	47a	25d	129b	43c
20 – 40	275b	26b	38c	96a	4ab	46ab	32bc	144a	51b
40 - 60	242c	19c	34d	107a	4ab	39c	28cd	141a	39d
60 -80	208d	27ab	33d	80a	2ab	42bc	42a	106b	56a
80 - 100	238c	29a	43b	105a	1b	47a	32b	128c	56a
P7									
0 – 20	290a	10b	33a	53a	< LD	7b	8c	122b	25b
20 – 40	311a	19a	17b	54a	< LD	14a	18a	84ab	41a
40 - 60	167b	20a	12c	52a	< LD	16a	12b	60a	46a
P8									
0 – 20	68b	11b	43c	34c	1a	7b	1c	169a	37b
20 – 40	65b	17a	20b	50a	1a	13a	4b	54b	44a
40 - 60	315a	19a	17a	45b	< LD	13a	21a	46c	39b

Em cada solo, as mesmas letras indicam que não há diferença entre as médias nas camadas pelo teste de Tukey (5%); as letras não representam diferenças ou similaridades entre os solos. < LD = Menor que o limite de detecção;

3.2 Elementos e atributos do solo

A hierarquização da concentração total dos elementos maiores, menores e traço permitiu o isolamento de três grupos (Grupo 1, Grupo 2, Grupo 3) (Figura 2). A partir da análise de

O Grupo 2 definido com os demais elementos estudados (exceção ao Mo) é hierarquicamente composto pelos solos P1, P7, P8 e P9. O agrupamento de elementos em solos com distintas condições físico-químicas, aponta uma similaridade na fonte de elementos, mas com prováveis mudanças no mineral alocado. As flutuações de inundação podem favorecer que as formas de Fe sejam precipitadas ou estejam associadas as formas de minerais sulfetados, sulfatados e óxidos/hidróxidos de Fe (Karimian et al., 2018). A correlação positiva ($p < 0.01$) entre Fe e S (Tabela 3) e a correlação positiva destes com os elementos Co, Cu, Cr, Ti, e V ($p < 0.01$), aponta a capacidade de incorporação ou adsorção destes elementos nos minerais contendo Fe e S conforme também destacado por (Bradl, 2004; Fajardo et al., 2019). Os minerais sulfetados assumem importância não apenas pela possível liberação dos elementos contidos em sua estrutura após oxidação (Schippers e Jorgensen, 2002), como também por favorecerem a dissolução dos aluminossilicatos por ataque ácido (Åström, 1998; Sohlenius e Öborn, 2004). A presença de Al no Grupo 2, associada a uma correlação positiva ($p < 0,01$) com os elementos P, Ti, Ba, Zn, Cu, Mn, Ni, Cr, V, Pb e Co, indica que os aluminossilicatos são uma das fontes de elementos, quer por incorporação em sua estrutura, quer por outros mecanismos, tais como a adsorção em suas bordas (Ding et al., 2019; García-Sánchez et al., 1999; Luo et al., 2011 Sun et al., 2019). Embora não seja possível estabelecer uma sequência exata da ocorrência de elementos e o respectivo mineral associado, são bastante reconhecidas as alterações dos minerais quando sujeitos as mudanças físico-químicas ditadas por ciclos de inundação (Shaheen et Al. 2013; Shaheen e Rinklebe, 2014). O Grupo 3 (P4, P5 e P6) apresenta similaridade quanto ao elemento Mo e são distribuídos em oposição aos outros solos, mantendo as menores concentrações de elementos.

Ao associar a concentração total dos elementos com as propriedades do solo, a construção hierárquica (Figura 3) indica um padrão distinto se comparado às concentrações isoladas (Figura 2). As propriedades do solo afetam diretamente a maior ou menor concentração dos elementos (Khan et al., 2008; Li et al., 2014; 2019), sendo identificados cinco grupos hierárquicos, denominados como Grupo 1 (P4), Grupo 2 (P8, P9, P5 (0.6 – 1.0 m)), Grupo 3 (P7), Grupo 4 (P3), Grupo 5 (OX) e o Grupo 6 (P5 (0.0 – 0.6 m) e P6).

A ACP dos grupos (Figura 3) aponta que a variação dos elementos entre os solos é influenciada inicialmente pelo tamanho das partículas, já relatado como componente importante na distribuição de elementos. Os solos com maiores teores de areia (Grupo 4), possuem as

menores concentrações de elementos. Assim como na ACP da concentração total isolada, as maiores concentrações de Pb estão associadas a presença de carbonatos, que influenciam os valores de pH, conservando Ca e Mg em relação aos demais solos. Com a diminuição do pH, é prevista a maior perda de Ca e Mg (Åström, 1998), confirmado pela correlação positiva ($p < 0,01$) entre o pH com Ca e Mg. As condições oxidadas quase exclusivas do Grupo 5 (OX) não afetam a dinâmica do Mn, quando comparado aos demais solos. Em geral, processos de redução do Mn numa matriz ácida favorecem sua lixiviação (Christel et al., 2019).

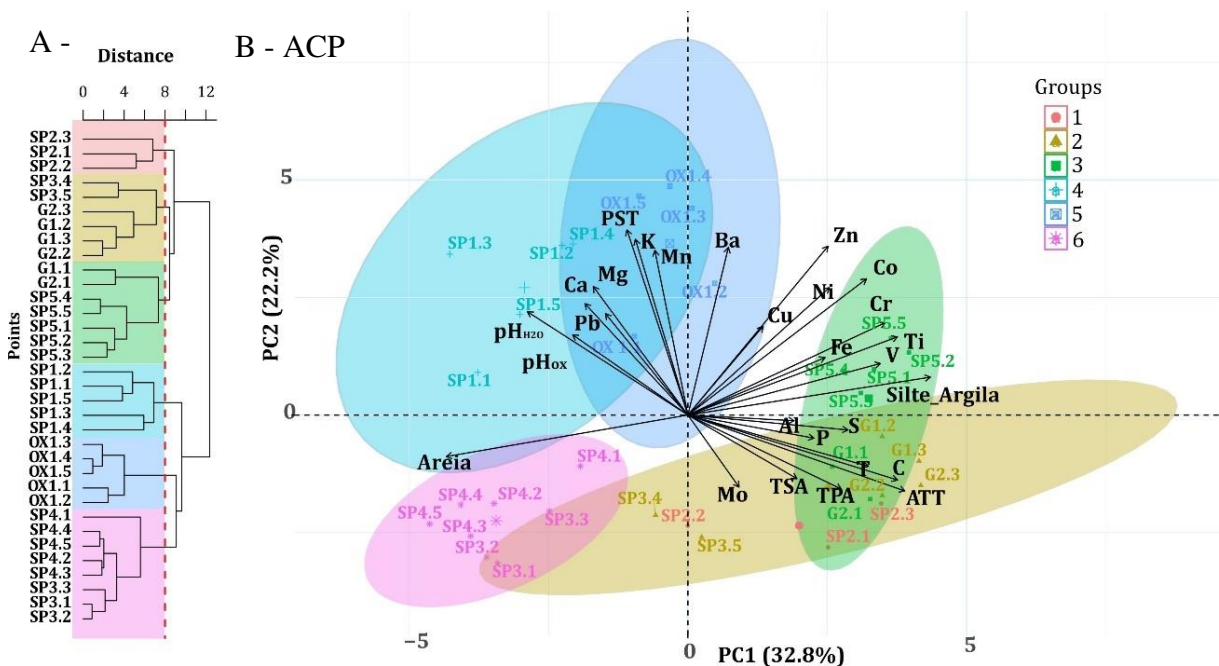


Figura 3. Hierarquização da concentração total e propriedades do solo - A Análise de componentes principais das concentrações médias e das propriedades do solo - B.

A correlação negativa ($p < 0,01$) entre o pH e o COT condiz com à capacidade da fração orgânica na adsorção de H^+ (Ding et al., 2019; Yan et al., 1996; Yuan et al., 2015), e caracteriza-se pela oposição de ambas as variáveis na ACP (Figura 3). Os solos com maior conteúdo de COT (Grupo 2) estão associados a acidez ativa (ATT), como a maior reserva acidez total potencial (ATP), provavelmente devido à contribuição da oxidação do carbono. No entanto, o tempo de inundação, que outrora favoreceu o processo de paludização, também foi responsável pelo acúmulo de S na forma de minerais sulfetados, inferido a partir da correlação positiva entre COT e S ($p < 0.01$). Estes processos são regulados diretamente pela fração fina (silte + argila)

conforme também constataram (Nethaji et al., 2017; Zhao et al., 2018), confirmado pela correlação positiva ($p < 0,01$) do silte + argila com o C e S.

Embora não tenha sido observado um agrupamento claro entre COT e elementos traço na ACP, sabe-se que a matéria orgânica é de grande importância na adsorção de elementos (Kasilingam et al., 2016; Wen et al., 2018). O que é confirmado pela correlação positiva entre COT e os elementos Al, Zn, Ni, Cr, V, Co ($p < 0,001$) e Cu ($p < 0,05$). A presença de Fe associada ao Grupo 03 (P7) está relacionada ao maior teor de silte + argila, o que favorece a preservação da oxidação de sulfeto e reduz os efeitos de drenagem após oxidação (Capítulo 2). Sabe-se que os principais reservatórios de ferro cristalino (goethita e jarosita) de solos ácidos sulfatados podem levar à incorporação desses elementos em sua estrutura (Stoffregen et al., 2011).

Embora a concentração total de elementos tenha pouca influência nos conceitos de mobilidade, reatividade ou biodisponibilidade, a forte correlação entre os elementos e entre elementos e propriedades do solo, indicam interdependência. Apesar da complexidade dos minerais e matéria orgânica nesses solos, há maior preocupação quanto aos ciclos de inundação e secagem da área, favorecendo possíveis processos de oxirredução, que tendem a alterar a estrutura mineral permitindo maior disponibilidade de elementos (Semenkov et al. 2019).

Tabela 1. Correlação de diversos elementos e propriedades dos solos

	pHoX	S+A	Areia	ATT	TPA	C	Fe	S	Alt	Ca	Mg	K	P	Ti	Ba	Zn	Cu	Mn	Ni	Cr	V	Pb	Mo	Co	
pHoX	-																								
Finos	-0,31	-																							
Areia	0,28	-0,99	-																						
ATT	-0,65	0,77	-0,76	-																					
TPA	-0,86	0,46	-0,44	0,79	-																				
C	-0,51	0,88	-0,86	0,86	0,64	-																			
Fe	-0,24	0,76	-0,77	0,52	0,44	0,57	-																		
S	-0,81	0,55	-0,53	0,71	0,88	0,59	0,51	-																	
Alt	-0,11	0,81	-0,80	0,44	0,12	0,62	0,65	0,39	-																
Ca	0,26	<u>-0,36</u>	<u>0,35</u>	<u>-0,35</u>	-0,20	-0,44	0,06	-0,21	-0,19	-															
Mg	-0,04	-0,01	0,01	-0,12	0,01	-0,12	0,30	0,20	0,31	0,74	-														
K	0,15	-0,13	0,12	-0,31	-0,29	-0,29	0,14	-0,08	0,27	0,60	0,78	-													
P	0,07	0,69	-0,71	0,50	0,12	0,62	0,57	0,08	0,49	-0,20	-0,14	-0,31	-												
Ti	-0,33	0,82	-0,82	0,58	0,33	0,66	0,78	0,52	0,88	-0,12	0,31	0,22	0,53	-											
Ba	0,16	0,19	-0,19	-0,07	-0,16	-0,04	0,36	0,10	0,49	0,39	0,62	0,66	0,07	0,43	-										
Zn	-0,09	0,66	-0,66	0,31	0,14	0,45	0,77	0,38	0,88	0,11	0,55	0,44	0,43	0,84	0,63	-									
Cu	-0,25	0,48	-0,44	0,34	0,35	0,38	0,47	0,49	0,51	0,13	0,44	0,23	0,26	0,43	0,59	0,60	-								
Mn	-0,01	0,09	-0,09	-0,11	-0,01	-0,07	0,42	0,24	0,44	0,66	0,93	0,76	-0,08	0,42	0,70	0,66	0,44	-							
Ni	-0,13	0,60	-0,58	0,29	0,09	0,50	0,47	0,35	0,88	-0,06	0,47	0,39	0,24	0,65	0,53	0,83	0,56	0,57	-						
Cr	-0,22	0,86	-0,84	0,55	0,26	0,72	0,69	0,47	0,95	-0,27	0,23	0,13	0,56	0,86	0,41	0,86	0,53	0,37	0,88	-					
V	-0,14	0,86	-0,86	0,59	0,27	0,73	0,72	0,37	0,79	-0,28	0,02	-0,07	0,73	0,69	0,29	0,69	0,61	0,15	0,67	0,85	-				
Pb	-0,11	0,14	-0,11	-0,01	-0,01	0,06	0,18	0,27	0,49	0,25	0,60	0,62	-0,19	0,37	0,80	0,55	0,66	0,62	0,63	0,40	0,22	-			
Mo	-0,18	-0,11	0,15	0,12	0,06	0,08	-0,53	-0,05	-0,18	-0,28	<u>-0,34</u>	-0,17	-0,30	-0,36	-0,27	-0,43	0,01	-0,38	0,00	-0,13	-0,04	0,02	-		
Co	-0,22	0,73	-0,72	0,38	0,23	0,56	0,74	0,49	0,93	-0,06	0,47	0,37	0,40	0,86	0,53	0,96	0,56	0,60	0,90	0,93	0,74	0,53	-0,29	-	

Negrito: p < 0,01; sublinhado p < 0,05.

3.3 Níveis de contaminação

O valor do Igeo a partir do $BG_{In situ}$ variou de 0,02 – 2,11 para Co, 0,25 – 1,37 para Cr, 0,4 – 2,54 para Cu, 0,2 -1,6 para Mo, 0,2 -1,65 para Ni, 0 – 0,95 para Pb, 0 – 1,44 e 0,1 – 0,42 para Zn, caracterizando valores de não contaminados a uma contaminação moderada (Muller, 1996). A contaminação é verificada principalmente em superfície. A maior concentração de elementos traço em profundidade para a maioria dos solos (Tabela 2), ocasiona ao utilizar o $BG_{In situ}$, o enquadramento como áreas não contaminadas, sendo predominantes os valores menores que zero (Figura 4). No entanto, existem pontos específicos de maior contaminação para alguns elementos, como na superfície do solo P6 (Co, Cr, Cu, Ni, Pb). As contribuições antropogênicas, no uso de correções de acidez e fertilizantes, estão entre as principais causas do aumento de elementos em superfície (Beraldi et al., 2019; Ghosh et al., 2016; Rosolen et al., 2015). O P6, apesar de enquadrado na ACP com as menores concentrações de elementos, ao apresentar níveis de contaminação moderado em superfície, indica que apenas os valores de concentração total não indicam a contaminação do solo.

Há um indicativo de contaminação em superfície para os elementos Cu e V nos solos P4, P7, P8 e P9 apresentados na Figura 4. Em geral, a contaminação por V em superfície, geralmente, é consequência da combustão de combustíveis fósseis, resíduos industriais, emissões de gases, poeira, águas residuais e escórias de metalúrgicas (Cao et al., 2017). O cobre, geralmente está associado à pirita em solos ácidos sulfatados (Burton et al., 2007; Sukitprapanon et al., 2017). A baixa mobilidade do Cu em relação a outros elementos é bastante conhecida em solos ácidos sulfatados (Sohlenius e Öborn, 2004). A manutenção do Cu é creditada a alta afinidade com o COT, favorecendo a formação de complexos e consequentemente, diminuindo sua mobilidade. No P3, há aumento nos valores de Igeo no sentido da superfície a subsuperfície para os elementos Cu e Pb.

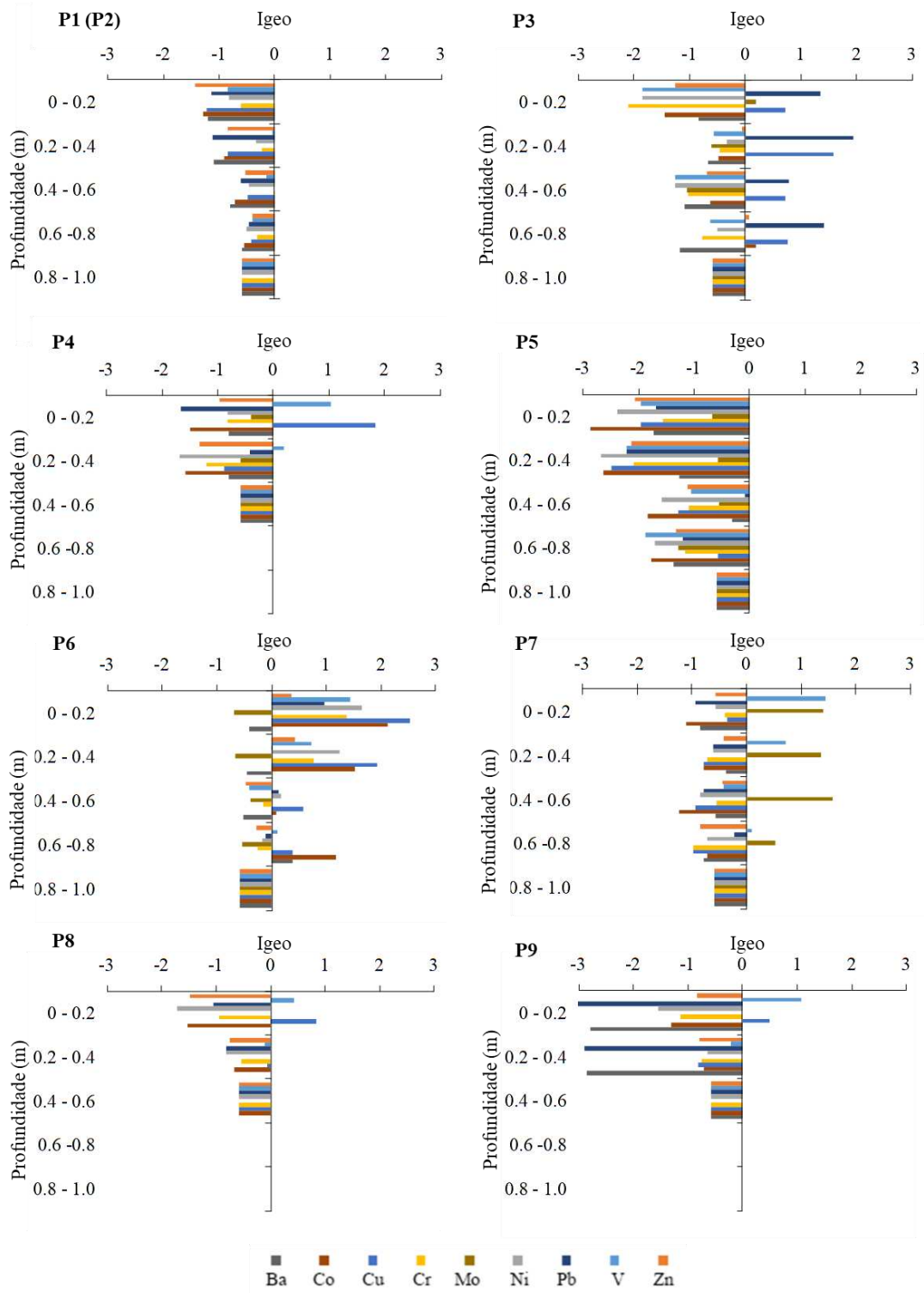


Figura 4. Índice de geocumulação (Igeo) de elementos traço calculado a partir do Background em máxima profundidade amostrada.

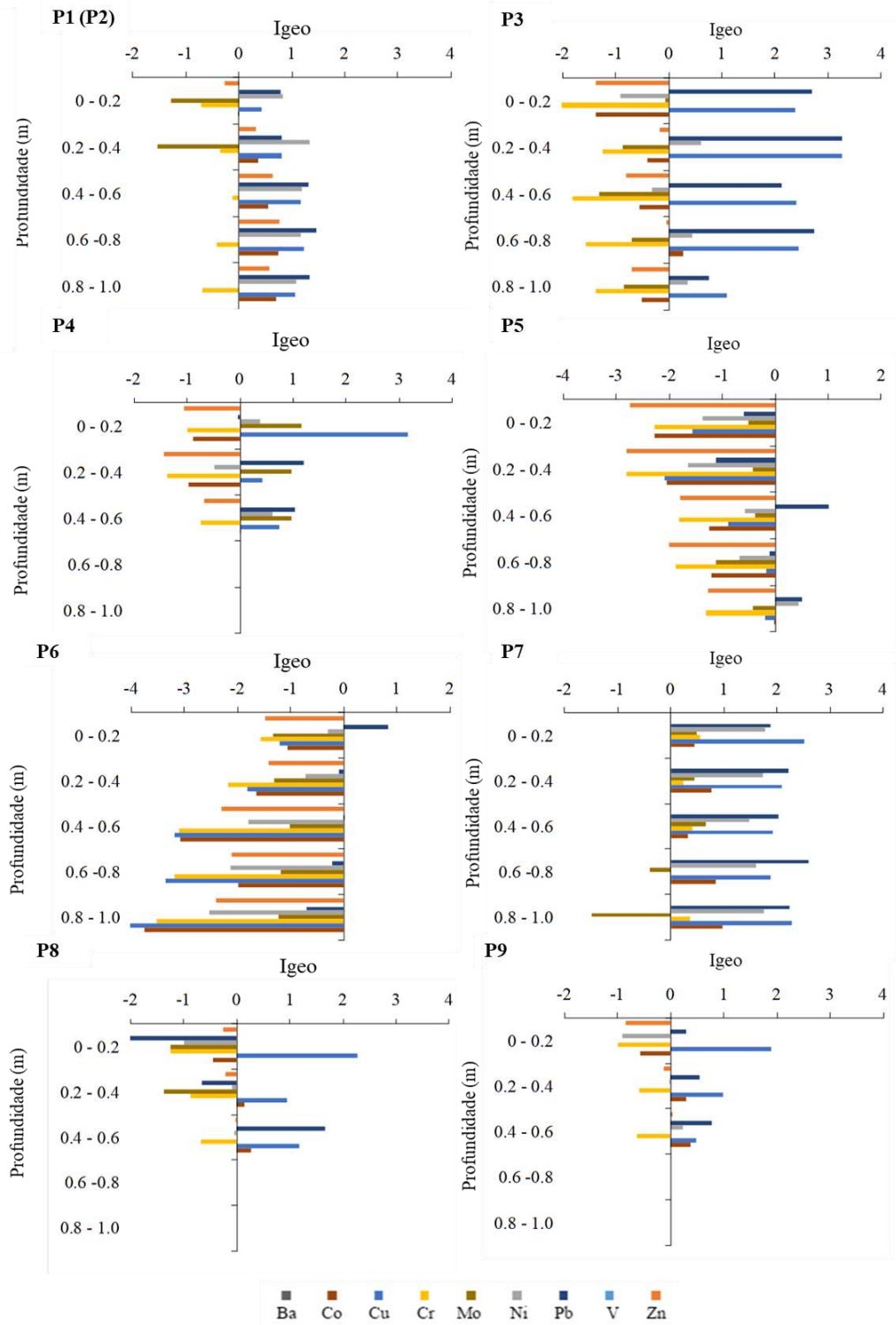


Figura 5: Índice de geocumulação (Igeo) de elementos traço calculado a partir do Background local (Paye, 2018).

Tabela 4. Fator de enriquecimento (FE) dos solos estudados

Perfil	Prof (cm)	BG <i>in situ</i>								BG Local							
		Ba	Co	Cu	Cr	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Co	Cu	Cr	Mo	Ni	Pb	Zn
OX	0-20	0,7	0,7	0,7	1,1	-	0,9	0,8	0,9	0,6	2,9	3,8	1,8	1,2	5,1	5,0	2,4
	20-40	0,6	0,7	0,7	1,1	-	1,1	0,6	1,3	0,7	3,0	4,0	1,8	0,8	5,8	4,0	2,8
	40-60	0,8	0,8	1,0	1,4	-	1,0	0,9	1,2	0,9	3,4	5,2	2,1	0,0	5,3	5,8	3,6
	60-80	1,0	1,0	1,1	1,2	-	1,0	1,0	1,1	1,1	4,1	5,7	1,8	0,0	5,5	6,7	4,1
	80-100	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0	4,2	5,3	1,6	0,0	5,4	6,5	3,8
P3	0-20	1,2	0,8	3,6	0,5	-	0,6	5,6	0,6	0,9	2,4	33,2	0,9	6,1	3,4	41,0	2,4
	20-40	0,8	0,9	3,7	0,9	-	1,0	4,7	0,8	1,2	2,7	34,3	1,5	2,0	5,5	34,6	3,2
	40-60	0,9	1,2	3,0	0,9	-	0,8	3,1	0,8	1,1	3,6	27,9	1,5	2,1	4,2	23,1	3,0
	60-80	0,6	1,7	2,5	0,8	-	1,0	3,9	0,9	1,5	5,1	23,1	1,4	0,0	5,8	28,5	4,1
	80-100	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0	3,1	9,3	1,7	2,4	5,6	7,30	2,7
P4	60-80	3,4	2,1	21,0	3,3	4,4	3,3	0,8	11,9	3,0	5,8	95,8	5,4	23,8	13,9	8,4	5,2
	80-100	1,2	0,7	1,2	0,9	1,4	0,7	1,6	2,4	0,9	2,0	5,3	1,5	7,6	2,8	9,1	1,5
	P4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,8	4,6	1,6	5,4	4,2	5,7	1,7
P5	0-20	0,7	0,3	0,6	0,8	1,4	0,4	0,7	0,6	0,5	2,1	3,4	2,1	7,1	3,9	6,8	1,5
	20-40	0,7	0,3	0,3	0,4	1,2	0,3	0,4	0,4	0,4	1,9	1,8	1,1	5,9	2,5/	3,6	1,1
	40-60	0,9	0,3	0,5	0,5	0,8	0,4	1,1	0,5	0,5	2,1	2,7	1,4	3,9	3,4	10,2	1,4
	60-80	0,7	0,5	1,2	0,8	0,7	0,6	0,8	0,5	0,7	3,6	7,3	2,2	3,7	5,1	7,6	2,0
	80-100	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	6,7	6,0	2,8	5,0	9,2	9,6	2,8
P6	0-20	0,4	2,1	2,9	1,3	0,3	1,6	1,0	1,3	0,6	2,9	2,6	2,0	2,4	4,8	10,8	2,1
	20-40	0,5	2,1	2,7	1,2	0,5	1,7	0,7	1,2	1,0	2,8	2,5	1,9	3,5	5,3	8,1	3,3
	40-60	0,8	1,2	1,8	1,1	0,9	1,3	1,3	0,9	0,8	1,7	1,6	1,7	7,1	4,1	14,4	2,9
	60-80	0,8	1,3	0,8	0,5	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	1,8	0,7	0,8	3,1	1,6	6,1	1,6
	80-100	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	0,9	1,6	7,8	3,1	11,2	3,4
P7	0-20	1,0	0,9	1,5	1,4	5,0	1,3	1,0	1,3	1,0	3,5	14,5	3,7	3,6	8,6	9,3	2,4
	20-40	1,1	0,8	0,8	0,9	3,7	0,9	0,9	1,1	0,9	3,3	8,3	2,3	2,7	6,5	9,1	2,2
	40-60	1,1	0,7	0,8	1,1	4,7	0,9	0,9	1,2	0,7	2,6	8,1	2,8	3,4	6,0	8,7	1,8
	60-80	1,1	1,1	0,9	0,9	2,6	1,1	1,6	1,0	1,2	4,5	9,2	2,5	1,9	7,6	15,2	3,1
	80-100	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	9,9	2,6	0,7	6,9	9,6	2,6
P8	0-20	3,3	1,0	5,0	1,5	-	0,9	1,4	3,8	1,0	2,1		1,5	0,0	1,6	3,8	1,7
	20-40	1,2	1,0	1,5	1,1	-	0,9	0,9	1,4	0,9	2,1	3,3	1,1	0,0	1,7	2,4	1,5
	40-60	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0	2,1	2,2	1,0	0,0	1,9	2,8	1,7
P9	0-20	0,4	1,1	3,7	1,2	-	0,9	0,1	5,5	1,5	2,0	13,0	1,1	1,1	1,3	0,4	2,3
	20-40	0,3	1,2	1,1	1,1	-	1,2	0,3	1,6	1,1	2,2	3,8	1,1	0,8	1,8	1,2	1,7
	40-60	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,9	3,5	1,0	0,0	1,5	4,9	1,5

Os valores de Igeo a partir do BG_{local} indicam, em partes, a maior contaminação em comparação ao uso do $BG_{in situ}$ (Figura 5). Os níveis de contaminação foram não contaminados em vários locais, porém também se identificou áreas de não contaminadas a contaminadas para os elementos Cr e Zn; áreas moderadas contaminadas para Co, Mo e Ni; e áreas moderadas a fortemente contaminada para Cu e Pb (Figura 5). Em geral, o BG_{local} representa uma diversidade de solos com condições geológicas, de vegetação e físico-químicas distintas. Os maiores níveis de contaminação confirmam que os ambientes estuarinos acumulam as maiores concentrações de elementos traço em relação aos solos adjacentes (Gan et al., 2019; Hu et al., 2019; Yuan et al., 2014).

No uso de ambos backgrounds (BG_{Local} e $BG_{In situ}$) foi identificado um fator de enriquecimento (FE) complexo entre os elementos, tanto em superfície quanto em subsuperfície (Tabela 4). O $FE_{In situ}$ (Tabela 4) variou de 0,4 – 3,4 para Ba, 0,3-2,1 para Co, 0,4-3,3 para Cr, 0,3-21 para Cu, 0,0-5,0 para Mn, 0,3-3,3 para Mn, 0,1-5,6 para Pb, 0,4 – 11,9 para V e 0,4-3,0 para Zn. Em geral, valores de FE < 1 indicam que o enriquecimento de elementos nos solos se deve a processos geogênicos naturais. Os incrementos em superfície (FE > 1,5) são identificados no P3 (Cu e Pb), P4 (Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Zn), P6 (Co, Cu e Ni), P7 (Cu Ni e Mo), P8 (Ba, Cu, Cr, V e Pb) e P9 (Cu, V, e Zn) indicando prováveis contribuições antrópicas (Malvandi, 2017; Nethaji et al., 2017). Provavelmente, há uma dependência do incremento das frações orgânicas, complexando elementos em superfície e favorecendo acúmulo em relação a subsuperfície conforme já constatado (Pinto et al., 2014; Zhou et al., 2018).

Em profundidade, o maior $FE_{In situ}$ (> 1,5) é observado para o P3 (Co e Zn), P4 (Mo, Pb e V) e P7 (Pb). O efeito do elemento normalizador (Ti) no $FE_{In situ}$, favoreceu a identificação de maior número de elementos como enriquecidos, quando comparado ao Igeo determinado pelo $BG_{In situ}$. O Igeo normaliza as variações dos elementos a partir de um valor arbitrário (1,5), não favorecendo a complexidade dos ambientes deposicionais. De fato, o FE é o indicador de enriquecimento de elementos mais utilizado e mais bem sucedido para áreas costeiras no tempo atual (Birch, 2017). O FE_{local} exhibe altos valores que reforçam a afirmação do maior enriquecimento dessas áreas em relação aos solos adentro a costa (Tabela 4). A similaridade numérica do FE_{local} , verticalmente nos solos, assume maior importância do que a grandeza do valor, pois quanto mais próximos são os valores, maior a homogeneidade em distribuição vertical dos elementos no solo, corrigida por Ti.

Embora alguns solos apresentem regularidade na concentração total do Ti, são observados incrementos no FE_{local} em subsuperfície, a exemplo dos solos P5 (Co, Cu, Pb, Ni e Zn) e P1 (Co, Cu, Pb e Zn). Isto confirma a provável contribuição na mobilização de elementos no sentido superfície a subsuperfície, associado a processos inerentes aos solos (lixiviação, quelação, lessivagem). Apesar de anteriormente o Cu ser indicado como de baixa mobilidade em solos ácidos sulfatados, é observado seu incremento em profundidade em ambos os solos (P5 e P1). Provavelmente, a maior mobilidade de Cu nesses solos é atribuída a menor contribuição da fração orgânica, como indicado pela oposição desses solos com o COT na ACP (Figura 3), como pela completa oxidação dos sulfetos em superfície. É destacado para o P1 suas

características físico-químicas distintas em relação aos demais solos, inferindo que a movimentação ou maior enriquecimento não depende da acidez pronunciada ($\text{pH} < 4,0$) ou da presença de sulfeto, semelhança foi verificada por Uusi-Kämpä et al. (2019).

O uso do BG_{local} indicou maiores níveis de contaminação por elementos se comparado as determinações a partir do $BG_{In situ}$, que indicam áreas não contaminadas. Diferentes conclusões sobre os níveis de contaminação foram relatadas a depender do BG escolhido (Milhomem et al., 2006; Rubio et al., 2000). O contraste no uso dos backgrounds indica os processos relacionados a formação desses solos. A referência externa (BG_{local}) possibilitou associar a “contaminação” e a mobilidade do metal no sentido superfície a subsuperfície, indicando que a delimitação do $BG_{In situ}$ estipulado em máxima profundidade, apesar de teoricamente livre da contaminação antrópica, apresenta uma acumulação de elementos decorrente das características do solo. O acúmulo de elementos em subsuperfície pode favorecer a subestimação das contaminações recentes em superfície.

4. CONCLUSÕES

As maiores concentrações de elementos em subsuperfície independem da presença de sulfetos e respondem às deposições complexas dos sedimentos, acrescidos de translocação. A depender da escolha do BG, as conclusões de contaminação podem ser divergentes, subestimando ou superestimando a contaminação por elementos traço. A utilização de um elemento normalizador (FE) na avaliação dos níveis de contaminação é mais eficiente que o uso de um índice com definição arbitrária (Igeo). Os resultados presumem que a concentração total dos elementos se deve a uma rede complexa de interdependência de elementos em ambientes ácidos sulfatados, provavelmente influenciados pela destruição e neoformação de minerais.

5. REFERÊNCIAS

- Ahern, C., McElnea, A., Sullivan, L., 2004. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines, Queensland Acid Sulfate Soil Technical Manual. Laboratory Methods Guidelines 2004—Acid Sulfate Soils.
- Alan, M., Kara, D., 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta* 194, 189–198. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.10.030>
- Albuquerque, A.G.B.M., Ferreira, T.O., Nóbrega, G.N., Romero, R.E., Júnior, V.S.S., Meireles, A.J.A., Otero, X.L., 2014. Soil genesis on hypersaline tidal flats (apicum

- ecosystem) in a tropical semi-arid estuary (Ceará, Brazil). *Soil Res.* 52, 140–154. <https://doi.org/10.1071/SR13179>
- Andrade, R., Faria, W.M., Silva, S.H.G., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020a. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113960. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113960>
- Andrade, R., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Faria, W.M., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020b. Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113957. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113957>
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.064>
- Åström, M., 1998. Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. *Sci. Total Environ.* 215, 19–30. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00006-0)
- Baeyens, W., Mirlean, N., Bundschuh, J., de Winter, N., Baisch, P., da Silva Júnior, F.M.R., Gao, Y., 2019. Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: A review. *Sci. Total Environ.* 681, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.126>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2019. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in: *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Walter de Gruyter GmbH, pp. 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Sci. Total Environ.* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.12.028>
- Blodau, C., Gatzek, C., 2006. Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments. *Chem. Geol.* 235, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.08.003>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008a. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008b. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., Åström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1268–1281. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.026>
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.04.005>
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Mitchell, D.R.G., 2007. Reductive transformation of

- iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands 71, 4456–4473. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.007>
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chaillou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Sci. Total Environ.* 607–608, 304–316. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.162>
- Cama, J., Ganor, J., 2006. The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2191–2209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.028>
- Camargo, F.A. de O., Santos, G. de A., Zonta, E., 1999. Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural* 29, 171–180. <https://doi.org/10.1590/s0103-84781999000100032>
- Camêlo, D. de L., Ker, J.C., Fontes, M.P.F., Costa, A.C.S. da, Corrêa, M.M., Leopold, M., 2018. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Sci. Agric.* 75, 410–419. <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2017-0087>
- Cao, X., Diao, M., Zhang, B., Liu, H., Wang, S., Yang, M., 2017. Chemosphere Spatial distribution of vanadium and microbial community responses in surface soil of Panzhihua mining and smelting area, China. *Chemosphere* 183, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.092>
- Carvalho, L.M.V., Jones, C., Liebmann, B., 2004. The South Atlantic convergence zone: Intensity, form, persistence, and relationships with intraseasonal to interannual activity and extreme rainfall. *J. Clim.* 17, 88–108. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2)
- Castro, D.F., Rossetti, D.F., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2013. The growth of the Doce River Delta in northeastern Brazil indicated by sedimentary facies and diatoms 8347. <https://doi.org/10.1080/0269249X.2013.841100>
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments 1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x>
- Christel, S., Yu, C., Wu, X., Josefsson, S., Lillhonga, T., Högfors-Rönholm, E., Sohlenius, G., Åström, M.E., Dopson, M., 2019. Comparison of boreal acid sulfate soil microbial communities in oxidative and reductive environments. *Res. Microbiol.* <https://doi.org/10.1016/J.RESMIC.2019.06.002>
- Claff, S.R., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2011. Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil. *Chem. Geol.* 286, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.020>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014a. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014b. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>

- Comte, I., Davidson, R., Lucotte, M., de Carvalho, C.J.R., de Assis Oliveira, F., da Silva, B.P., Rousseau, G.X., 2012. Physicochemical properties of soils in the Brazilian Amazon following fire-free land preparation and slash-and-burn practices. *Agric. Ecosyst. Environ.* 156, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.05.004>
- Cook, F.J., Hicks, W., Gardner, E.A., Carlin, G.D., Froggatt, D.W., 2000. Export of acidity in drainage water from acid sulphate soils. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00138-7)
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides, The Iron Oxides*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Corrêa, M.M., Carlos Ker, J., Barrón, V., Torrent, J., Ferreira Fontes, M.P., Curi, N., 2008. PROPRIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE CAULINITAS DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS, AMAZÔNIA E RECÔNCAVO BAIANO (1) SEÇÃO II-QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO.
- Creeper, N.L., Shand, P., Hicks, W., Fitzpatrick, R.W., 2015. Porewater Geochemistry of Inland Acid Sulfate Soils with Sulfuric Horizons Following Postdrought Reflooding with Freshwater. *J. Environ. Qual.* 44, 989–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.09.0372>
- Davila, R.B., Fontes, M.P.F., Pacheco, A.A., Ferreira, M. da S., 2020. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci. Total Environ.* 709, 136151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151>
- Dent, D.L., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development.
- Dent, D.L., Pons, L.J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma* 67, 263–276. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00013-E](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00013-E)
- Ding, C., Du, S., Ma, Y., Li, X., Zhang, T., Wang, X., 2019. Changes in the pH of paddy soils after flooding and drainage: Modeling and validation. *Geoderma* 337, 511–513. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.10.012>
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) 18, 1531–1540. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00015-5)
- Ecology, S., Stoppe, N., 2015. Chemical extraction of sedimentary iron oxy (hydr) oxides using ammonium oxalate and sodium dithionite revisited – an explanation of processes in coastal sediments Extracción química de oxi (hidrox) óxidos sedimentario utilizando oxalato de amonio y d 43, 11–17. <https://doi.org/10.4206/agrosur.2015.v43n2-03>
- Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., 1991. Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69, 269–276. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90117-F](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90117-F)
- Fajardo, C., Costa, G., Nande, M., Martín, C., Martín, M., Sánchez-Fortún, S., 2019. Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): Soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact. *Sci. Total Environ.* 656, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.323>
- Fanning, D.S., Rabenhorst, M.C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Historical developments in the understanding of acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 191–206. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.006>
- Fitzpatrick, R., Raven, M., Self, P., Shand, P., Grealish, G., Mosley, L., 2014. Irreversible clay mineral transformations from bushfires in acid sulfate soils : An indicator of soil processes involved in climate variability and climate change. *Aust. Clay Miner. Soc. 23rd Conf.* 2009–2012.
- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A., 1993. Characteristics of lacustrine diagenetic iron

- oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391–4404.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90490-N)
- França, M.C., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., Rossetti, D.F., Lorente, F.L., Álvaro, A., Junior, B., Guimarães, J.T.F., Friaes, Y., Macario, K., 2013. Catena Mangrove vegetation changes on Holocene terraces of the Doce River, southeastern Brazil. *Catena* 110, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.011>
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V.A., Faz, Á., Acosta, J.A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere* 218, 266–272.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.114>
- Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y.C., Freidenreich, A., Wang, W., Wang, R., Dai, J., 2019. Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *J. Clean. Prod.* 221, 98–107.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.157>
- Gehring, A.U., 2006. The Transformation of Lepidocrocite During Heating: A Magnetic and Spectroscopic Study. *Clays Clay Miner.* 42, 409–415.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420405>
- Geng, J., Wang, Y., Luo, H., 2015. Distribution, sources, and fluxes of heavy metals in the Pearl River Delta, South China. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 914–921.
<https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2015.10.066>
- Ghosh, S., Bakshi, M., Mitra, S., Mahanty, S., Ram, S.S., Banerjee, S., Chakraborty, A., Sudarshan, M., Bhattacharyya, S., Chaudhuri, P., 2019. Elemental geochemistry in acid sulphate soils – A case study from reclaimed islands of Indian Sundarban. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.057>
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M., 2010. On the goethite to hematite phase transformation. *J. Therm. Anal. Calorim.* 102, 867–873.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>
- Green, R., Macdonald, B.C.T., Melville, M.D., Waite, T.D., 2006. Hydrochemistry of episodic drainage waters discharged from an acid sulfate soil affected catchment. *J. Hydrol.* 325, 356–375. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X)
- Grogan, K.L., Gilkes, R.J., Lottermoser, B.G., 2003. Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays Clay Miner.* 51, 390–396.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510404>
- Hartikainen, H., Yli-Halla, M., 1986. Oxidation-induced leaching of sulphate and cations from acid sulphate soils. *Water, Air, Soil Pollut.* 27, 1–13.
<https://doi.org/10.1007/BF00464764>
- Henderson, S.P., Sullivan, L.A., 2010. Low temperature transformation of schwertmannite to hematite with associated CO₂, SO₂ and SO₃ evolution.
- Hu, B., Shao, S., Fu, Z., Li, Y., Ni, H., Chen, S., Zhou, Y., Jin, B., Shi, Z., 2019. Identifying heavy metal pollution hot spots in soil-rice systems: A case study in South of Yangtze River Delta, China. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.150>
- Huang, Q., Tang, S., Huang, X., Zhang, F., Yi, Q., Li, P., Fu, H., 2017. Influence of rice cultivation on the abundance and fractionation of Fe, Mn, Zn, Cu, and Al in acid sulfate paddy soils in the Pearl River Delta. *Chem. Geol.* 448, 93–99.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.012>
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine

- sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29, 119–144. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)
- Hughes, J.C., Brown, G., 1979. A CRYSTALLINITY INDEX FOR SOIL KAOLINS AND ITS RELATION TO PARENT ROCK, CLIMATE AND SOIL MATURITY. *J. Soil Sci.* 30, 557–563. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1979.tb01009.x>
- Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* 362, 389–417. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7>
- Ingram-Jones, V.J., Slade, R.C.T., Davies, T.W., Southern, J.C., Salvador, S., 1996. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *J. Mater. Chem.* 6, 73–79. <https://doi.org/10.1039/jm9960600073>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, I., 1987. Carta do Brasil. Folha SE-24 Rio Doce: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. p. 548.
- Ishida, D.A., Vieira-Coelho, A.C., Melfi, A.J., Lucas, Y., Camargo, J.P.B., Montes, C.R., 2018. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Appl. Clay Sci.* 162, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.025>
- J.A. Mckeague, J.H.D., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 1, 13–22.
- Jackson, M.L., 1975. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*, (second ed. ed. Parallel Press, Madison.
- Jain, C.K., Sharma, M.K., 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *J. Hydrol.* 253, 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00484-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00484-X)
- Johnston, S.G., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Burton, E.D., Smith, D., Martens, M.A., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Powell, B., Stephens, L.P., Wilbraham, S.T., van Heel, S., 2009. Changes in water quality following tidal inundation of coastal lowland acid sulfate soil landscapes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.11.002>
- Johnston, S.G., Keene, A.F., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Isaacson, L., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Smith, C.D., Powell, B., 2011. Iron geochemical zonation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland. *Chem. Geol.* 280, 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.014>
- Johnston, S.G., Morgan, B., Burton, E.D., 2016. Legacy impacts of acid sulfate soil runoff on mangrove sediments: Reactive iron accumulation, altered sulfur cycling and trace metal enrichment. *Chem. Geol.* 427, 43–53. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2016.02.013>
- Johnston, S.G., Slavich, P., Hirst, P., 2004. The acid flux dynamics of two artificial drains in acid sulfate soil backswamps on the Clarence River floodplain, Australia. *Aust. J. Soil Res.* 42, 623–637. <https://doi.org/10.1071/sr03069>
- Johnston, S.G., Slavich, P.G., Hirst, P., 2005. The impact of controlled tidal exchange on drainage water quality in acid sulphate soil backswamps. *Agric. Water Manag.* 73, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2004.10.005>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2018. Iron and sulfur cycling in acid sulfate soil

- wetlands under dynamic redox conditions: A review. *Chemosphere* 197, 803–816.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.096>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2017. Effect of cyclic redox oscillations on water quality in freshwater acid sulfate soil wetlands. *Sci. Total Environ.* 581–582, 314–327.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.131>
- Kawahigashi, M., Do, N.M., Nguyen, V.B., Sumida, H., 2008. Effect of land developmental process on soil solution chemistry in acid sulfate soils distributed in the Mekong Delta, Vietnam. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, 342–352. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00256.x>
- Keene, A.F., Johnston, S.G., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., 2010. Reactive trace element enrichment in a highly modified, tidally inundated acid sulfate soil wetland: East Trinity, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 620–626.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.006>
- Kinsela, A.S., Melville, M.D., 2004. Mechanisms of acid sulfate soil oxidation and leaching under sugarcane cropping. *Aust. J. Soil Res.* 42, 569–578.
<https://doi.org/10.1071/sr03084>
- Köppen, W., 1948. *Climatologia: con un Estudio de los Llimas de la Tierra*. México.
- Landim Dominguez, J., da Silva Pinto Bittencourt, A.C., Martin, L., 1992. Controls on Quaternary coastal evolution of the east-northeastern coast of Brazil: roles of sea-level history, trade winds and climate. *Sediment. Geol.* 80, 213–232.
[https://doi.org/10.1016/0037-0738\(92\)90042-P](https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90042-P)
- Lani, J.L., De Rezende, S.B., Sartain, J.D., Lani, J.A., 2009. Águas da região do delta do Rio Doce com ênfase no vale do Suruaca, Linhares-ES. *Rev. Geogr.* 7, 147–160.
<https://doi.org/10.7147/GEO7.157>
- Lindsay, L.W., 1979. *Chemical equilibria in soils*.
- Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L., Phillips, E.J.P., 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252–254.
<https://doi.org/10.1038/330252a0>
- Malvandi, H., 2017. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. *Mar. Pollut. Bull.* 117, 547–553.
<https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.02.035>
- Marmet, E., Bina, M., Fedoroff, N., Tabbagh, A., 1999. Relationships between human activity and the magnetic properties of soils : a case study in the Gallic site of Levroux (France). *Archaeol. Prospect.* 6, 161–170.
- Martins, S.G., Avanzi, C., Silva, M.L.N., Curi, N., Norton, L.D., Fonseca, S., 2010. Rosividade Da Chuva E Tempo De Retorno Na Bacia Experimental Da Aracruz, Região Dos Tabuleiros Costeiros Brasileiros. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 34, 999–1004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300042>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017a. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017b. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., Fox, D.L., 2016. Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and

- challenges. *Earth Sci. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.014>
- Mayakaduwege, S., Mosley, L.M., Marschner, P., 2020. Threshold for labile phosphate in a sandy acid sulfate soil. *Geoderma* 371, 114359. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114359>
- McFadden, J.P., MacDonald, N.W., Witter, J.A., Zak, D.R., 1994. Fine-textured soil bands and oak forest productivity in northwestern lower Michigan, U.S.A. *Can. J. For. Res.* 24, 928–933. <https://doi.org/10.1139/x94-122>
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 2013. IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE–CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE, in: *Clays and Clay Minerals*. Elsevier, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2002a. Distribuição de potássio, magnésio e outros elementos em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 26, 43–51. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100005>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Singh, B., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 2002b. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 26, 53–64. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100006>
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R.W., Reid, R.J., 2016. The importance of soil carbon and nitrogen for amelioration of acid sulphate soils. *Soil Use Manag.* 32, 97–105. <https://doi.org/10.1111/sum.12239>
- Mirlean, N., Baisch, P., Travassos, M.P., Nassar, C., 2011. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Lett.* 31, 65–73. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0215-x>
- Modenesi-Gauttieri, M.C., 1983. Weathering and morphogenesis in a tropical plateau. *Catena* 10, 237–251. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(83\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0341-8162(83)90034-6)
- Morgan, B., Rate, A.W., Burton, E.D., 2012. Trace element reactivity in FeS-rich estuarine sediments: Influence of formation environment and acid sulfate soil drainage. *Sci. Total Environ.* 438, 463–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.088>
- Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- Mosley, L.M., Biswas, T.K., Cook, F.J., Marschner, P., Palmer, D., Shand, P., Yuan, C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Prolonged recovery of acid sulfate soils with sulfuric materials following severe drought: causes and implications. *Geoderma* 308, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.019>
- Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S., Bordalo, A.A., 2003. Macro-benthic community in the Douro estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics. *Environ. Pollut.* 121, 169–180. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00229-4)
- Muller, G., 1996. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *J. Geol.* 2, 108–118.
- Nethaji, S., Kalaivanan, R., Arya Viswam, Jayaprakash, M., 2017. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 469–479. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2016.11.045>

- Nogueirol, R.C., Monteiro, F.A., Azevedo, R.A., 2015. Tropical soils cultivated with tomato: fractionation and speciation of Al. *Environ. Monit. Assess.* 187, 160. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4366-0>
- Nystrand, M.I., Österholm, P., Yu, C., Åström, M., 2016. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. *Appl. Geochemistry* 66, 264–274. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2016.01.003>
- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., Alo, B.I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ. Monit. Assess.* 172, 319–327. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1336-4>
- Paye, H. de S., Mello, J.W.V. de, Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., Castro, M.L.O., Melo, S.B. de, França, M.M., 2010. Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34, 2041–2051. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>
- Pinto, E., Almeida, A.A., Aguiar, A.A.R.M., Ferreira, I.M.P.L.V.O., 2014. Changes in macrominerals, trace elements and pigments content during lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth: Influence of soil composition. *Food Chem.* 152, 603–611. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.12.023>
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Adv. Agron.* 24, 29–96. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60633-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60633-1)
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron : implications for iron partitioning in continentally derived particulates 214, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>
- Preda, M., Cox, M.E., 2005. Chemical and mineralogical composition of marine sediments, and relation to their source and transport, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. *J. Mar. Syst.* 53, 169–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.05.003>
- Queiroz, Hermano M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci. Total Environ.* 637–638, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>
- Queiroz, Hermano Melo, Nóbrega, G.N., Otero, X.L., Ferreira, T.O., 2018. Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves? *Mar. Pollut. Bull.* 126, 318–322. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.11.020>
- Rondeau, V., Jacqmin-Gadda, H., Commenges, D., Helmer, C., Dartigues, J.-F., 2008. Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. *Am. J. Epidemiol.* 169, 489–496. <https://doi.org/10.1093/aje/kwn348>
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 102, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.057>
- Rosicky, M.A., Sullivan, L.A., Slavich, P.G., Hughes, M., 2004. Factors contributing to the acid sulfate soil scalding process in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Soil Res.* 42, 587. <https://doi.org/10.1071/SR03076>
- Rossetti, D. de F., Polizel, S.P., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2015. Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: Implications for the

- understanding of wave-influenced deltas. *Mar. Geol.* 367, 171–190.
<https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.05.012>
- Ruan, H.D., Gmkes, R.J., 1995. Dehydroxylation of Aluminous Goethite: Unit Cell Dimensions, Crystal Size and Surface Area. *Clays Clay Miner.* 43, 196–211.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430207>
- Rudorff, N., Rudorff, C.M., Kappel, M., Ortiz, G., 2018. Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 349–361.
<https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.02.013>
- Sammut, J., White, I., Melville, M.D., 1996. Acidification of an estuarine tributary in eastern Australia due to drainage of acid sulfate soils. *Mar. Freshw. Res.* 47, 669–684.
<https://doi.org/10.1071/MF9960669>
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 269, 98–109.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>
- Schwertmann, U., 1965. Delvigne, J.: Pédogenese en Zone Tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Verlag Dunod, Paris 1965. 177 S., 9 Tafeln, 55 F. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkd.
<https://doi.org/10.1002/jpln.19651100113>
- Schwertmann, U., Murad, E., 1988. The nature of an iron oxide—organic iron association in a peaty environment. *Clay Miner.* 23, 291–299.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1988.023.3.06>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>
- Silva, E. da, Curi, N., Ferreira, M.M., Volpato, M.M.L., Santos, W.J.R. dos, Silva, S.H.G., 2015. PEDOTRANSFER FUNCTIONS FOR WATER RETENTION IN THE MAIN SOILS FROM THE BRAZILIAN COASTAL PLAINS. *Ciência e Agrotecnologia* 39, 331–338. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542015000400003>
- Smith, J., Van Oploo, P., Marston, H., Melville, M.D., Macdonald, B.C.T., 2003. Spatial distribution and management of total actual acidity in an acid sulfate soil environment, McLeods creek, northeastern NSW, Australia. *Catena* 51, 61–79.
[https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(02\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(02)00069-3)
- Sohlenius, G., Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma* 122, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.006>
- Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M., Jones, J.B., Miller, R.O., 2018. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, in: *Methods of Soil Analysis*. pp. 91–139.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c5>
- Souza Júnior, V.S., Ribeiro, M.R., Oliveira, L.B., 2001. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, estado de Alagoas. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 25, 811–822. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000400004>
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N., Jambor, J.L., 2011. Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 453–479.

- <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.9>
- Suguio, K., Martin, L., José Maria Landim Dominguez, 1982. Evolução da planície costeira do rio Doce (ES) durante o quaternário: influência das flutuações do nível do mar. Atas do IV Simpósio do Quaternário no Bras. 93–116.
- Sukitprapanon, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Anusontpornperm, S., Gilkes, R.J., 2016. A comparison of potential, active and post-active acid sulfate soils in Thailand. *Geoderma Reg.* 7, 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2016.08.001>
- Sukitprapanon, T., SUDDHIPRAKARN, A., KHEORUENROMNE, I., ANUSONTPORNERM, S., GILKES, R.J., 2017. The Nature of Redox Concentrations in a Sequence of Agriculturally Developed Acid Sulfate Soils in Thailand. *Pedosphere* 0160. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60449-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60449-1)
- Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2004. Iron precipitate accumulations associated with waterways in drained coastal acid sulfate landscapes of eastern Australia. *Mar. Freshw. Res.* 55, 727–736. <https://doi.org/10.1071/MF04072>
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. *J. Hazard. Mater.* 186, 1837–1846. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.081>
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. Manual de métodos de análise de solo., EMBRAPA. Rio de Janeiro.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Trueman, A.M., McLaughlin, M.J., Mosley, L.M., Fitzpatrick, R.W., 2020. Composition and dissolution kinetics of jarosite-rich segregations extracted from an acid sulfate soil with sulfuric material. *Chem. Geol.* 543, 119606. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119606>
- Uusi-Kämppe, J., Keskinen, R., Heikkinen, J., Guagliardi, I., Nuutinen, V., 2019. A map-based comparison of chemical characteristics in the surface horizon of arable acid and non-acid sulfate soils in coastal areas of Finland. *J. Geochemical Explor.* 200, 193–200. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2019.02.001>
- van Breemen, N., 1973. Dissolved Aluminum in Acid Sulfate Soils and in Acid Mine Waters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 694. <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700050020x>
- Van Dyke, N., Yenugadhati, N., Birkett, N.J., Lindsay, J., Turner, M.C., Willhite, C.C., Krewski, D., 2020. Association between aluminum in drinking water and incident Alzheimer's disease in the Canadian Study of Health and Aging cohort. *Neurotoxicology* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2020.04.002>
- Virtanen, S., Puustinen, M., Yli-Halla, M., 2017. Oxidation of iron sulfides in subsoils of cultivated boreal acid sulfate soil fields – based on soil redox potential and pH measurements. *Geoderma* 308, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.020>
- Virtanen, S., Simojoki, A., Rita, H., Toivonen, J., Hartikainen, H., Yli-Halla, M., 2014. A multi-scale comparison of dissolved Al, Fe and S in a boreal acid sulphate soil. *Sci. Total Environ.* 499, 336–348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.088>
- Walna, B., Siepak, J., Drzymała, S., Sobczyński, T., 2005. Research on aluminium speciation

- in poor forest soils using the sequential extraction method. *Polish J. Environ. Stud.*
- Ward, N.J., Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2004. Soil pH, oxygen availability, and the rate of sulfide oxidation in acid sulfate soil materials: Implications for environmental hazard assessment. *Aust. J. Soil Res.* 42, 509–514. <https://doi.org/10.1071/sr03110>
- Weihe, S.H.C., Mangayayam, M., Sand, K.K., Tobler, D.J., 2019. Hematite Crystallization in the Presence of Organic Matter: Impact on Crystal Properties and Bacterial Dissolution. *ACS Earth Sp. Chem.* 3, 510–518. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00166>
- Widyatmanti, W., Sammut, J., 2017. Hydro-geomorphic controls on the development and distribution of acid sulfate soils in Central Java, Indonesia. *Geoderma* 308, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.024>
- Woods, A.M., Lloyd, J.M., Zong, Y., Brodie, C.R., 2012. Spatial mapping of Pearl River Estuary surface sediment geochemistry: Influence of data analysis on environmental interpretation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 115, 218–233. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2012.09.005>
- Xie, S., Dearing, J.A., Bloemendal, J., Boyle, J.F., 1999. Association between the organic matter content and magnetic properties in street dust, Liverpool, UK. *Sci. Total Environ.* 241, 205–214. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00346-0)
- Xu, Fangjian, Liu, Z., Cao, Y., Qiu, L., Feng, J., Xu, Feng, Tian, X., 2017. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. *CATENA* 150, 9–16. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2016.11.004>
- Yin, S., Wu, Y., Xu, W., Li, Y., Shen, Z., Feng, C., 2016. Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary. *Chemosphere* 155, 564–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.04.095>
- Yli-Halla, M., Virtanen, S., Mäkelä, M., Simojoki, A., Hirvi, M., Inananen, S., Mäkelä, J.J., Sullivan, L., 2017. Abundant stocks and mobilization of elements in boreal acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.043>
- Yuan, C., Mosley, L.M., Fitzpatrick, R., Marschner, P., 2015. Amount of organic matter required to induce sulfate reduction in sulfuric material after re-flooding is affected by soil nitrate concentration. *J. Environ. Manage.* 151, 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.016>
- Yuan, H., Li, T., Ding, X., Zhao, G., Ye, S., 2014. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.043>
- Yvanes-Giuliani, Y.A.M., Waite, T.D., Collins, R.N., 2014. Exchangeable and secondary mineral reactive pools of aluminium in coastal lowland acid sulfate soils. *Sci. Total Environ.* 485–486, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.064>
- Zhou, T., Wu, L., Luo, Y., Christie, P., 2018. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.081>
- Zhou, Y., Gao, Y., Xie, Q., Wang, J., Yue, Z., Wei, L., Yang, Y., Li, L., Chen, T., 2019. Reduction and transformation of nanomagnetite and nanomaghemite by a sulfate-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.2015.10.001>

CAPÍTULO 3 - PARTIÇÃO DE FERRO E ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS, ESPÍRITO SANTO – BRASIL

RESUMO

As oscilações de inundação nos solos de áreas costeiras abrem espaço para dúvidas quanto a distribuição dos minerais contendo Fe e S. É de conhecimento que a concomitância de minerais em fases reduzidas e oxidadas é possível de ocorrer nos solos e compreender a alocação de elementos traço associados a estas fases minerais torna-se importante em estudos de contaminação ambiental. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi particionar Fe e elementos traço em solos ácidos sulfatados e não ácidos sulfatados a partir de dois métodos de extração sequencial e compará-los. Sabendo, porém, que nos solos ácidos sulfatados submetidos a oxidação, a jarosita é o mineral predominantemente, foi ensaiado a aplicação dos extratores redutíveis sobre a fase sintética do mineral, com a finalidade de melhorar as conclusões do particionamento de Fe e elementos traço. Adicionalmente, foram avaliadas as similaridades dos resultados entre os métodos. De forma geral, foi verificado por meio dos métodos de extração uma interdependência entre as fases minerais de Fe no controle e disponibilidade de elementos traço. Ao final do período de inundação há o favorecimento da dissolução de hidróxidos de Fe amorfos, alocando elementos traço (Co, Cu, Ni) no complexo trocável. A matéria orgânica assume importância na complexação dos elementos traço (Cr, Cu, Co, Pb, Zn), seja após dissolução de hidróxidos de Fe ou após oxidação de minerais sulfídricos. A pirita, em profundidade, apresenta elementos traço (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) associados à sua estrutura. As fases oxidadas de Fe (hidróxidos e sulfatos) funcionam como sumidouros importantes de elementos traço após oxidação da pirita. A combinação dos esquemas de extração sequencial permitiu melhores conclusões quanto: 1- a importância do complexo trocável na adsorção de elementos; 2- a instabilidade dos monossulfetos de Fe em condições ácidas e a provável possibilidade de incorporação de elementos traço a sua estrutura; 3- a matéria orgânica do solo como importante complexante de elementos e; 4- a subestimação de fases cristalinas de hidróxidos e sulfatos de Fe. As limitações na aplicação de metodologias sequenciais em solos ácidos sulfatados são observadas pela sobreposição de fases em diferentes estados redox.

Palavras-chave: Extração sequencial; Ferro; Pirita; Jarosita; Sulfurização

1. INTRODUÇÃO

Os solos ácidos sulfatados (SAS) ocorrem naturalmente nas áreas costeiras e são caracterizados por conter minerais sulfetados e uma variedade de produtos de oxidação da pirita. O processo de oxidação dos minerais sulfetados é complexo, sendo demonstrados que mesmo após intervenções antrópicas, a oxidação total desses minerais não ocorre, principalmente em ambientes com inundações sazonais (Capítulo 1; Sukitprapanon et al., 2016). As transformações químicas e mineralógicas são extremamente severas em solos ácidos sulfatados. Em geral, minerais termodinamicamente estáveis apenas em condições oxidativas ou em condições redutivas, podem ser concomitante (Burton et al., 2007). Durante a pedogênese oxidativa, interações a longo prazo entre hidrologia e topografia influenciam a distribuição dos minerais contendo Fe e S (Araujo filho et al., 2019). Não obstante, condições de re-inundação podem beneficiar reduções dissolutiva dos minerais oxidados de Fe e a possível formação de minerais sulfídricos (Moses et al., 1987; Nystrand et al., 2016; Yli-Halla et al., 2017). Alterações nos ciclos de inundação de solos ácidos sulfatados influenciam diretamente a transformação, retenção ou mobilização de oligoelementos e podem favorecer a contaminação de rios e estuários (Ghosh et al., 2019; Huang et al., 2017; Shaheen e Rinklebe, 2014; Yli-Halla et al., 2017).

A antiga planície de inundação no norte do Espírito Santo, Brasil, apresenta por vezes, uma quantidade significativa na concentração total de elementos traço (Capítulo 2). No entanto, apesar da concentração total de elementos ser geralmente utilizada como indicador da poluição do solo, ela não fornece informações sobre distribuição, mobilidade e/ou biodisponibilidade de elementos nos solos (Oyeyiola et al., 2011). Esquemas de extrações sequenciais (EES) envolvendo a adição de uma série de reagentes a uma única amostra de solo, têm sido amplamente utilizadas para avaliar a partição geoquímica de elementos em solos e sedimentos (Claff et al., 2011; Ecology e Stoppe, 2015; Poulton e Canfield, 2005; Sundaray et al., 2011). Em geral, a determinação do procedimento de extração mais apropriada para aplicação é dependente do pesquisador e deve levar em consideração muitos fatores, incluindo tipo de solo, nível de contaminação e métodos de comparação de resultados, bem como os possíveis problemas ou limitações associados a um conjunto de extrações específicas (Zimmerman e Weindorf, 2010).

O método de extração sequencial BCR e as várias modificações do método de Tessier estão entre os esquemas sequenciais mais aplicados em estudos de contaminantes ambientais (Alan e Kara, 2019; Gabarrón et al., 2019; Oyeyiola et al., 2011; Walna et al., 2005; Zimmerman e Weindorf, 2010). Segundo Claff et al. (2011) há uma imprudência em adotar esquemas de extração sequencial projetados para solos ácidos sulfatados, pois eles não refletem a especificidade dos minerais de Fe típicos desses solos. Os mesmos autores propunham um método de extração sequencial para solos ácidos sulfatados, mas apesar de conclusão favorável à sua aplicação, há uma sobreposição de fases minerais oxidadas e reduzidas, como também, alguns extratores não são exclusivamente seletivos a determinadas fases. Os efeitos anteriores ocasionam problema quanto as conclusões da geoquímica do Fe e elementos traço em solos ácidos sulfatados, principalmente quando se busca compreender a dinâmica de elementos atreladas a oscilações de inundação.

Apesar das incertezas no uso dos métodos não projetados para os solos ácidos sulfatados, o método BCR e as várias modificações de Tessier fornecem informações relevantes, que devem ser consideradas nos estudos de risco ambiental. Segundo Anju e Banerjee (2010) a comparação dos resultados de dois ou mais esquemas de extrações em um lote de amostras pode gerar informações adicionais sobre os pontos fortes do solo, como as limitações dos métodos, e se sequências complementares de lixiviação forem combinadas, dados mais valiosos do que os obtidos com o uso de sistemas únicos poderão ser derivados. Nesse sentido, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a partição de Fe e elementos traço em solos ácidos sulfatados e não ácidos sulfatados a partir de dois métodos de extração sequencial e comparar a sua aplicação. Contudo, sabendo que em solos ácidos sulfatados a jarosita assume grande importância como fase oxidada de Fe (Stoffregen et al., 2011) foi ensaiado a aplicação dos extratores redutíveis sobre a fase sintética do mineral, a fim de melhorar as conclusões após extração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O local de estudo faz parte da planície costeira do norte do Espírito Santo, Brasil (Figura 1), cuja história sedimentar é fortemente influenciada por mudanças relativas do nível médio dos mares, influência fluvial e continental (França et al., 2013; Rossetti et al., 2015;

Suguio et al., 1982). O clima da região é classificado segundo Köppen como tropical quente e úmido, com precipitação anual média de 1400 mm e temperatura média entre 20 e 26 ° C (Martins et al., 2010). O período úmido geralmente ocorre no verão com uma estação seca de outono-inverno, controlada pelas posições da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) e da Zona de Convergência do Atlântico Sul (SACZ) (Carvalho et al., 2004). A área está localizada dentro do cinturão de ventos alísios do Atlântico Sul (NE – E – SE), que está relacionada a uma célula local de alta pressão e ao avanço periódico da Frente Polar Atlântica durante o outono e inverno (Landim Dominguez et al., 1992).

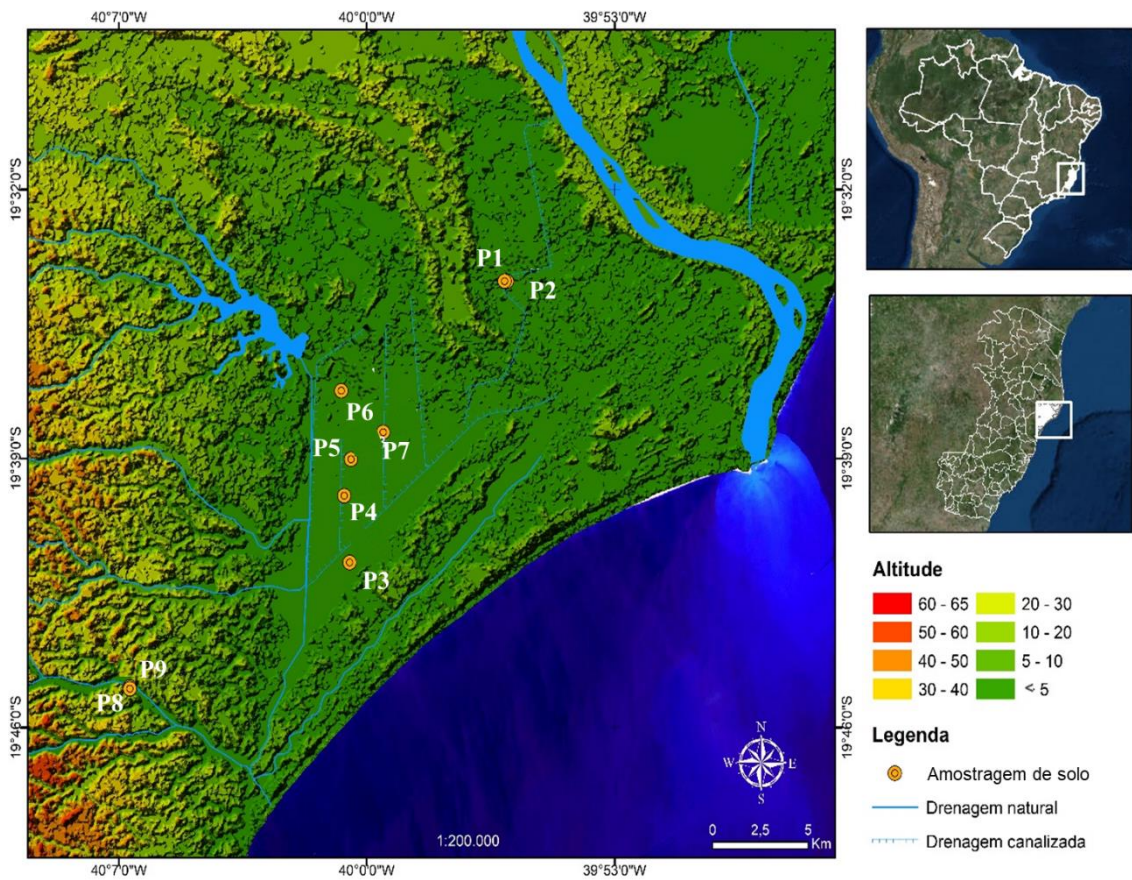


Figura 1. Localização da área e distribuição dos solos amostrados na antiga planície de inundação.

Geologicamente, a planície costeira do rio Doce está localizada dentro de uma área formada por um complexo de rochas cristalinas pré-cambrianas da Bacia do Espírito Santo. A bacia de margem passiva foi formada em associação da abertura do Atlântico Sul no Jurássico Superior e no Cretáceo Inferior (Castro et al., 2013). Os depósitos berriasianos a albianos que

formam rochas pré-cambrianas são os principais responsáveis pelo preenchimento sedimentar da Bacia do Espírito Santo (Castro et al., 2013; França et al., 2013). Além disso, a bacia contém uma sucessão do Cretáceo Superior ao Quaternário do Grupo Espírito Santo, este último incluindo os terraços marinhos do Pleistoceno e os depósitos do Holoceno. Esses estratos ocupam grande parte da planície costeira do rio Doce, registrando ambientes lagunares e fluviais relacionados as baixas cotas (Suguio et al., 1982). Uma característica importante é a estreita associação entre essas baías interdistributivas com as morfologias dos paleocanais, que retratam a evolução geomorfológica do delta (Figura 1). Os solos da área são classificados como Gleissolos e Organossolos Tiómorficos (Vilarinho, 2005).

2.2 Métodos de extração sequencial

2.2.1 Método A

Amostras de solos foram submetidos à extração sequencial proposta pelo BCR (European Community Bureau of Reference) (Ure et al., 1993), modificada por Rauret et al. (1999). Resumidamente, foi pesado 1 g da amostra de solos após liofilizada e passada em peneira 200 mesh; O material pesado foi transferido para tubos de centrífuga de 50 mL, onde a análise se processou durante todas as etapas. As etapas realizadas no método e as frações de interesse em cada uma delas foram:

F1 – Fe e elementos traço: solúvel, trocável e associado a carbonatos, extraídos em 40 mL de ácido acético (CH_3COOH) $0,11 \text{ mol L}^{-1}$; Temperatura ambiente; Agitação mecânica (16h). Nessa etapa até a F3, o extrato foi separado do resíduo por centrifugação e foi armazenado.

F2 – Fe e elementos traço: redutível (Óxidos amorfos de Fe e Mn), extraído com 40 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com HNO_3 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$); Temperatura ambiente; Agitação mecânica (16h).

F3 – Fe e elementos traço: oxidável (matéria orgânica e sulfetos), extraído com 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $8,8 \text{ mol L}^{-1}$, com duas extrações seguidas; 1º Temperatura ambiente por 1h; Temperatura 85°C , digestão até quase secar a amostra. Posteriormente, foram adicionados 40 mL de acetato de amônio 1 mol L^{-1} acidificado com HNO_3 ; Temperatura ambiente; Agitação mecânica (16h).

A F4 – Fe e elementos traço: residual + silicatos, obtida por diferença entre a concentração total dos elementos (Capítulo 2) e o somatório das frações F1, F2 e F3 descritas anteriormente.

O Fe e os elementos traço (Cr, Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn) foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e o controle de qualidade foi realizado utilizando-se a amostra certificada BCR-701 durante todas as etapas da extração.

2.2.3 Método B

Uma combinação dos métodos propostos por Tessier et al. (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortin et al. (1993) foi realizada. O fracionamento permitiu a diferenciação de 6 frações definidas operacionalmente:

T1: Fe e elementos traço: solúveis e permutáveis, extraídos por agitação as amostras durante 30 min com 30 ml de 1 mol/L $MgCl_2$ ajustada para pH 7,0 com NaOH 0,1 M.

T2: Fe e elementos traço: associados a carbonatos, extraídos por agitação das amostras durante 5 h com 30 ml de acetato de sódio 1 mol/L ajustado para pH 5,0 com ácido acético concentrado;

T3: Fe e elementos traço: associado a ferridrita, extraídos agitando as amostras por 6 horas a 30 ° C, com 30 ml de $NH_2OH.HCl$ 0,04 mol/L + ácido acético 25% (v / v);

T4: Fe e elementos traço: associado a lepidocrocita, extraídos agitando as amostras por 6 horas a 96 ° C com 30 ml de $NH_2OH.HCl$ 0,04 mol/L + ácido acético 25% (v / v).

T5: Fe e elementos traço: associado a óxidos de Fe cristalinos, extraídos por agitação das amostras por 30 min com 20 ml de citrato de sódio 0,25 mol/L + bicarbonato de sódio 0,11 mol/L e 3 g de ditionito de sódio (DCB);

T6: Fe e elementos traço associados à fração pirita, extraídos por agitação das amostras por 2h com HNO_3 concentrado; o resíduo será lavado com 15 ml de água Milli-Q, desoxigenada.

. Neste passo e nos passos seguintes, o extrato foi centrifugado a 3.000 rpm durante 30 min; ao final de cada etapa o material foi “lavado” com água desoxigenada para eliminar possíveis impurezas.

Considerou-se que o $Metal_{REATIVO}$ corresponde à soma de F1 a F5 ($\Sigma F1 \rightarrow F5$), que envolve as frações redutíveis que podem reagir para formar pirita (Otero e Macias, 2002). O

GPMT (Grau de piritização de elementos traço, ver Huerta-Díaz e Morse, 1990) foi determinado com base nas porcentagens de elementos reativos incorporados na pirita e, assim, calculado como:

$$\text{GPMT}_{\text{METAL}} (\%) = [(\text{METAL}_{\text{Pirita}}) / (\text{METAL}_{\text{Reativo}} + \text{METAL}_{\text{Pirita}})] \times 100$$

2.3 Síntese de Jarosita

Jarosita ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) foi preparada seguindo os métodos de Baron e Palmer (1996) e posteriormente submetida ao DRX para confirmação. Um ensaio na relação solo: extrator (leia-se solo como fase mineral pura) foi utilizada nas proporções 1:400; 1:160; 1:80 e 1:20. As extrações foram realizadas tanto isolada para cada extrator, como também de forma sequencial. Após extração a quantidade de Fe foi determinada por ICP-OES. A porcentagem recuperada de Fe em relação ao total, foi obtida para cada fração. Após cada extração, o material residual foi avaliado por difratometria de raios-X.

2.4 Microscopia eletrônica de varredura e mapas microquímicos

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de retoespalhamento acoplado ao espectrômetro de dispersão de raios-X (MEV- EDS), foi realizada em aparelho marca Zeiss modelo LEO 430i. Esta técnica permite registrar a presença e o hábito dos minerais, assim como seus elementos constituintes. As amostras de silte de solos selecionados foram recobertos por uma fina película de grafite, para formar uma superfície condutora, sendo feitas microanálises (análise pontual quantitativa).

2.5 Comparação entre os métodos A e B

A recuperação dos elementos foi obtida para cada fração em relação ao total. O método A (MA) e o método B (MB) foram comparados entre as frações, da seguinte forma: 1- trocáveis e carbonatos: ($F_{1\text{MA}}$) e ($T_{1\text{MB}} + T_{2\text{MB}}$); 2- parcialmente redutível: $F_{2\text{MA}}$ e ($T_{3\text{MB}} + T_{4\text{MB}}$); 3- totalmente redutível: $F_{2\text{MA}}$ e ($T_{3\text{MB}} + T_{4\text{MB}} + T_{5\text{MB}}$) e; 4- oxidáveis: $F_{3\text{MA}}$ e $T_{6\text{MB}}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Aplicação dos extratores redutíveis sobre a jarosita sintética

A síntese de jarosita é confirmada pelos picos característicos do mineral após DRX (Figura 2a e 2b). A recuperação de Fe da jarosita após extração das três etapas redutíveis que constituem o método B é apresentada na Figura 2c. A fração T3 recuperou < 2% de Fe

independente da relação solo: extrator (Figura 2c). A baixa recuperação, os valores constantes e a permanência da fase mineral em DRX, indica que provavelmente a quantidade extraída é “artefato” do processo de síntese.

Os valores de Fe recuperados na fração T4 foram dependentes da relação solo: extrator, com recuperação de 27%, 17%, 9% e 4% respectivamente as proporções 1:400, 1:160, 1:80 e 1:20. A fração T4 faz uso do mesmo extrator que a fração T3, porém com incremento de temperatura (75° C); ao incremento de temperatura é atribuído a maior dissolução da jarosita, provavelmente por acelerar as reações de redução (He et al., 2013). A maior ou menor dissolução da jarosita é também controlada pela relação solo: extrator, como mostrado pelas variações na quantidade de Fe recuperada. Mas, é salientado que dentro de um padrão ideal da relação solo: extrator (1:20) (referida pela metodologia), < 4% de Fe é recuperado, e que mesmo em maiores recuperações, a permanência da fase residual sintética de jarosita é confirmada por DRX (Figura 2). A permanência do mineral confirma a baixa seletividade do extrator sobre a jarosita. Enquanto, o uso do extrator DCB (fração T5) dissolveu todo o material sintético independente da relação solo: extrator, indicando eficiência do extrator sobre a jarosita.

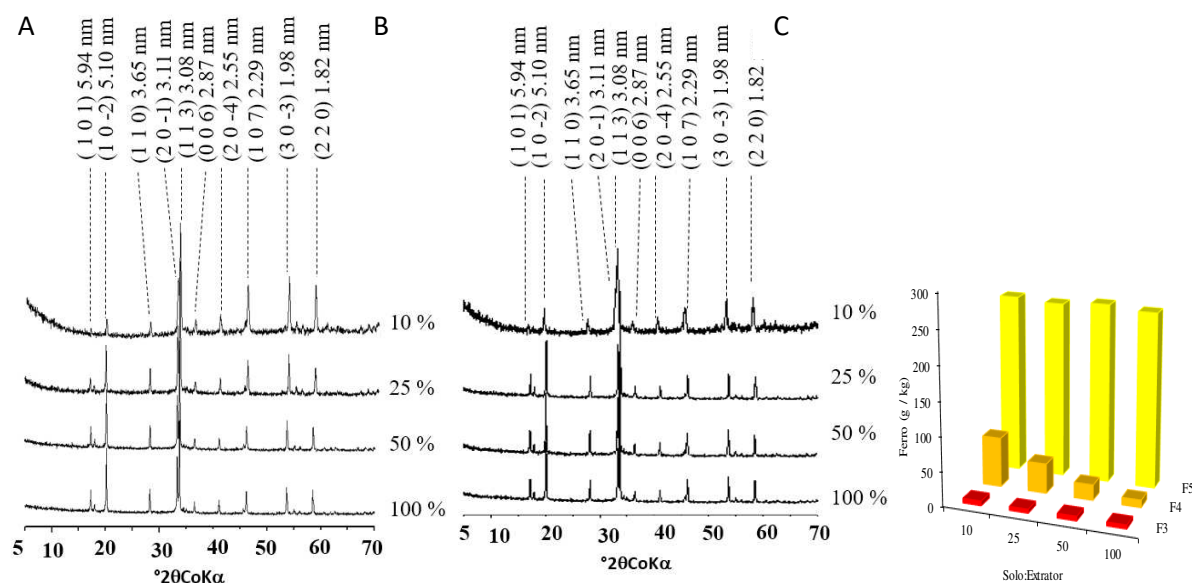


Figura 2. A- DRX pós extração com F3; B- DRX pós extração com F4; C- Quantidade de Fe extraída para F3, F4 e F5 (Jarosita).

3.2 Particionamento de Fe e elementos traço (Método A)

O fracionamento de Fe nos solos é apresentado na Figura 3. Uma recuperação oscilando de 0 – 18% na F1, 3 – 41% na F2 e, 1 - 37% na F3 são verificadas entre os solos. O somatório das frações F1, F2 e F3 recuperou de 5 a 67% do Fe total (Figura 3). Conseqüentemente, uma manutenção de 33 – 95% do Fe total foi alocado na fração residual + silicatos (F4). A alta porcentagem na fração F4, provavelmente é efeito da ineficiência do extrator $NH_2OH.HCl$ sobre óxidos de maior cristalinidade, a hipótese é corroborada pela baixa correlação entre o Fe extraído na F2 e a quantidade de Fe extraído por DCB (Figura 4).

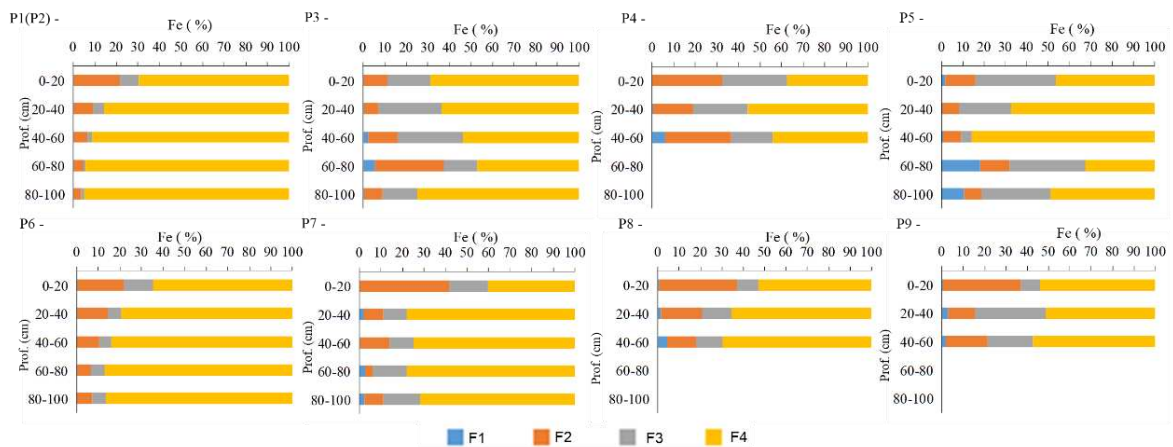


Figura 3. Partição de Fe pelo Método A.

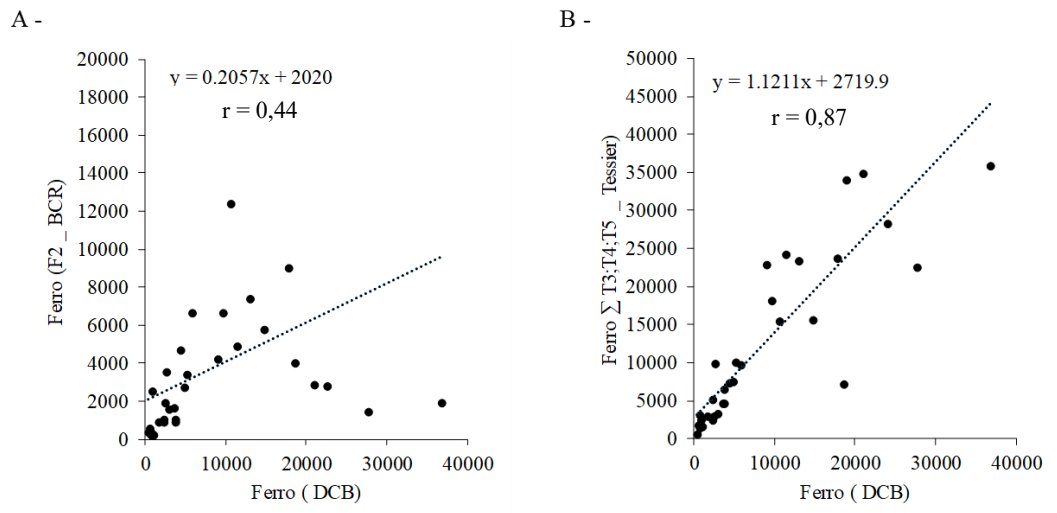


Figura 4. A- Correlação de Fe (DCB) e Fe (F2 - BCR); B- Correlação de Fe (DCB) e (Fe - \sum T3; T4; T5).

A recuperação de elementos traço associado a fração F1 variou de 0 – 18% pra Cr, 0 - 27% para Cu, 0 - 30% para Ni, 0 – 60 % para Pb, 0 - 55 % para V e 0 - 43% para Zn (Figura 5). Alguns solos (P3, P7, P8) exibem uma tendência complexa na distribuição das frações, devido a heterogeneidade na natureza de sedimentação dos solos (Capítulo 2). Os solos provavelmente não apresentam condições para a manutenção de carbonatos, exceção do solo P3 que foi verificado a presença de carbonatos no momento da coleta (Capítulo 1), indicando que a maior parte dos elementos na fração F1 está provavelmente associado ao complexo trocável. Os elementos alocados na fração F1, predominantemente trocáveis, são oriundos provavelmente da dissolução dos hidróxidos de Fe sob as condições redutoras atuais (Capítulo 1), com exceção dos solos predominantemente óxicos (P1 e P6). É sabido que formas amorfas de hidróxidos de Fe são portadores de elementos traço (Chao e Zhou, 1983) e preferencialmente redutíveis em relação a óxidos mais cristalinos (Lindsay, 1979).

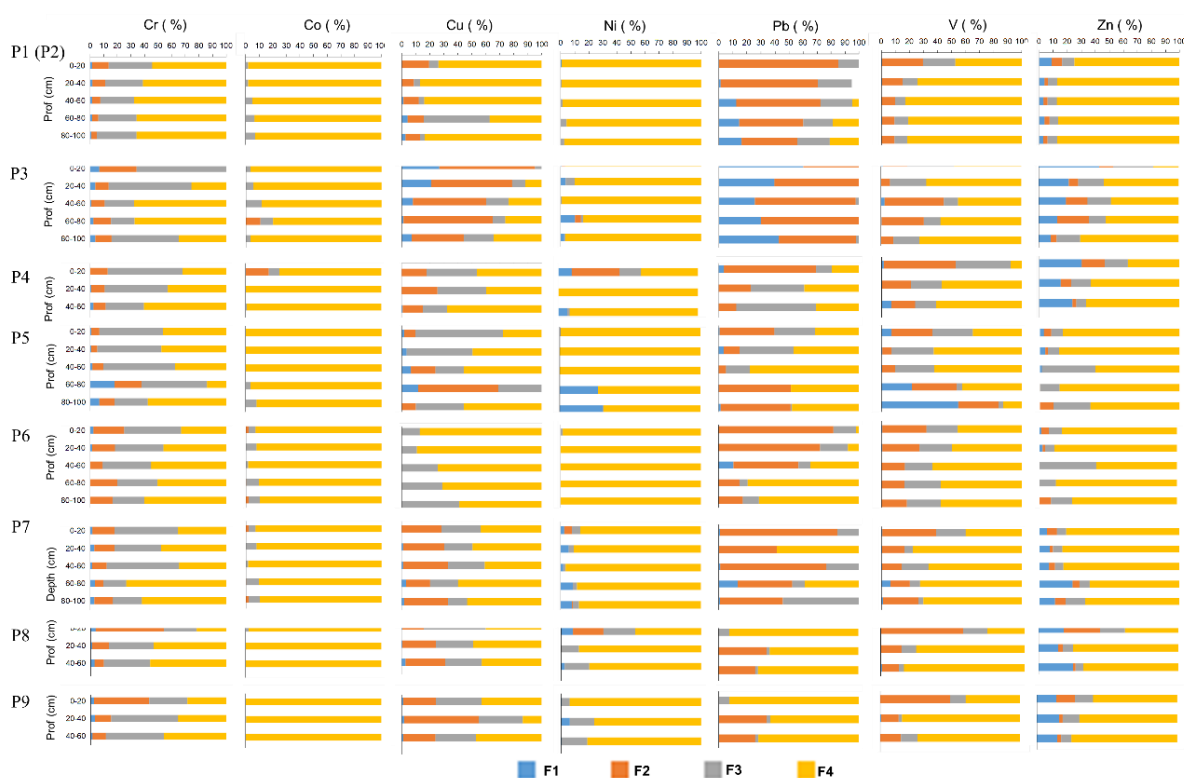


Figura 5. Particionamento de elementos traço pelo método A.

A recuperação associada as fases oxidadas (F2) oscilou de 4 - 51% para Cr, 0 - 17 % para Co, 0 - 68% para Cu, 0 - 35% para Ni, 0 - 85% para Pb, 0 - 56% para V, 0 - 26% para Zn.

De forma geral, a fração F2 tem uma distribuição de Fe e elementos traço inversa em profundidade se comparados a distribuição de F1. O predomínio de formas oxidadas em superfície é resultado do menor tempo de submersão em resposta a drenagem livre, como também das maiores prováveis perdas de umidade por evapotranspiração, em comparação a profundidade. Segundo Sukitprapanon et al. (2016) maior concentração de formas oxidadas de Fe em superfície nos solos hidromórficos é o resultado da diferença no gradiente redox, favorecendo a ascensão de Fe^{2+} e posteriormente sua oxidação

Os solos P1 e P6 são ausentes de sulfetos (Capítulo 1), sendo os elementos da fração F3 majoritariamente associados a fração orgânica, os demais solos têm contribuição dos minerais sulfetados devido a não seletividade do extrator. Na fração F3, a recuperação de elementos traço foi de 17 – 53% para Cr, 0 – 12% para Co, 3 – 63% para Cu, 0 - 23% para Ni, 0 - 58% para Pb, 0 - 39% para V, 6 - 40% para Zn. Por vezes, entre os solos a fração F3 tem maior recuperação em comparação a fração F2 (Figura 4) indicando importância da fase reduzida. Porém, não é possível distinguir se o maior reservatório de Fe e elementos traço é efeito da MOS ou, dá maior participação dos minerais sulfetados. Mas, em profundidade a fração F3 apresenta maiores recuperações e marca e provavelmente marca a baixa oxidação dos sulfetos em relação a superfície. Ademais, a mineralogia predominantemente formada por caulinita e gibbsita, aliada a uma alta saturação por alumínio (Capítulo 1) nos solos, não favorece uma alta carga líquida negativa no complexo trocável, incumbindo participação efetiva da MOS na formação de complexos. A adsorção de elementos pela matéria orgânica é um mecanismo importante diminuindo a mobilidade dos elementos para rios e estuários (Karimian et al., 2018; Mosley et al., 2017; Sukitprapanon et al., 2016).

O somatório das frações pseudo - totais (F1 + F2 + F3) recuperou de 0 – 25% para Co, 26 -100% para Cr, 0 - 106% para Cu, 0 - 59% para Mn, 7.8 -108% para Pb, 16 – 87 % para V, 0- 59 % para Ni, 13 – 82 % para Zn. Para alguns solos, a alta recuperação indica que grande parte dos elementos traço está associado a fração biodisponível, passível de disponibilidade e mobilidade caso haja alterações ambientais. Mas, não estão necessariamente acima dos valores de referência do Conama (2005).

3.3 Partição de Fe e elementos traço (Método B)

A recuperação do Fe foi de < 4 % na fração T1, < 3 % na fração T2, < 18 % na fração T3, < 23 % na fração T4, 3 - 100 % na fração T5 e < 32% na fração T6 (Figura 6). Como descrito anteriormente para o MA, as variações entre as frações (Figura 6) são dependentes das características físico-químicas dos solos. Para alguns solos há uma recuperação total do Fe no somatório das frações de T1 a T6, para outros uma recuperação menor que 13% do total foi observada. A recuperação de Fe apresentou bons resultados em relação ao total (> 32%) quando adicionados as concentrações de Fe dos silicatos, mas ainda existe um déficit na recuperação de Fe para alguns solos. É suposto que a purificação das amostras com H₂SO₄ como pré-tratamento para eliminação da MOS, ou as lavagens entre as frações, tenham favorecido sua perda principalmente de algum reservatório de materiais sulfídricos.

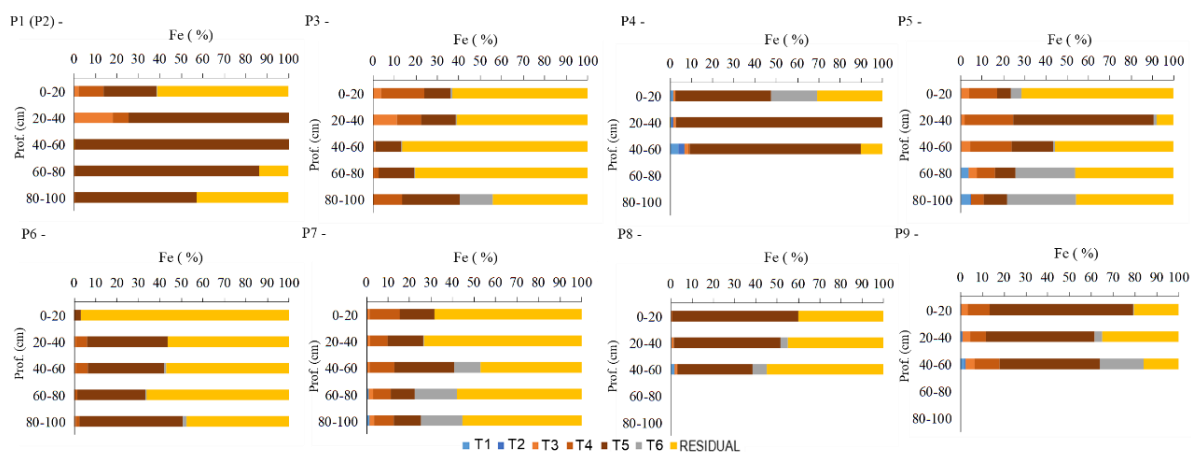


Figura 6. Particionamento de Fe pelo método B.

A recuperação dos elementos traço (Figura 7) oscilou na fração T1 de 0 – 31% para Zn, 0 – 19% para Pb e Ni, 0 – 17% para Cu, < 1% para Cr e < 4% para Co. Na fração T2 oscilou de 0 – 31% para Ni, 0 – 26% para Pb, 0 – 20% para Zn e Cu, < 5% para Cr e Co. Uma recuperação < 30% para Cr, < 11 % para Co, < 35% para Cu, < 21% para Ni, < 15% para Pb, < 7% para Zn, foi obtida na fração T3. A fração T4 recuperou < 2% para Cr, < 11% para Co, < 15% para Cu, < 22% para Ni, < 23% para Pb, < 5% para Zn. Maior parte dos elementos foram recuperados na fração T5 oscilando de 0 – 90% para Cr, 2 – 100% para Cu, 9 - 98% para Zn, 0 – 96% para Ni e Co. A manutenção predominante de elementos na fração T5 é atribuída à natureza do mineral, capaz de adsorver ou incorporar elementos em sua estrutura.

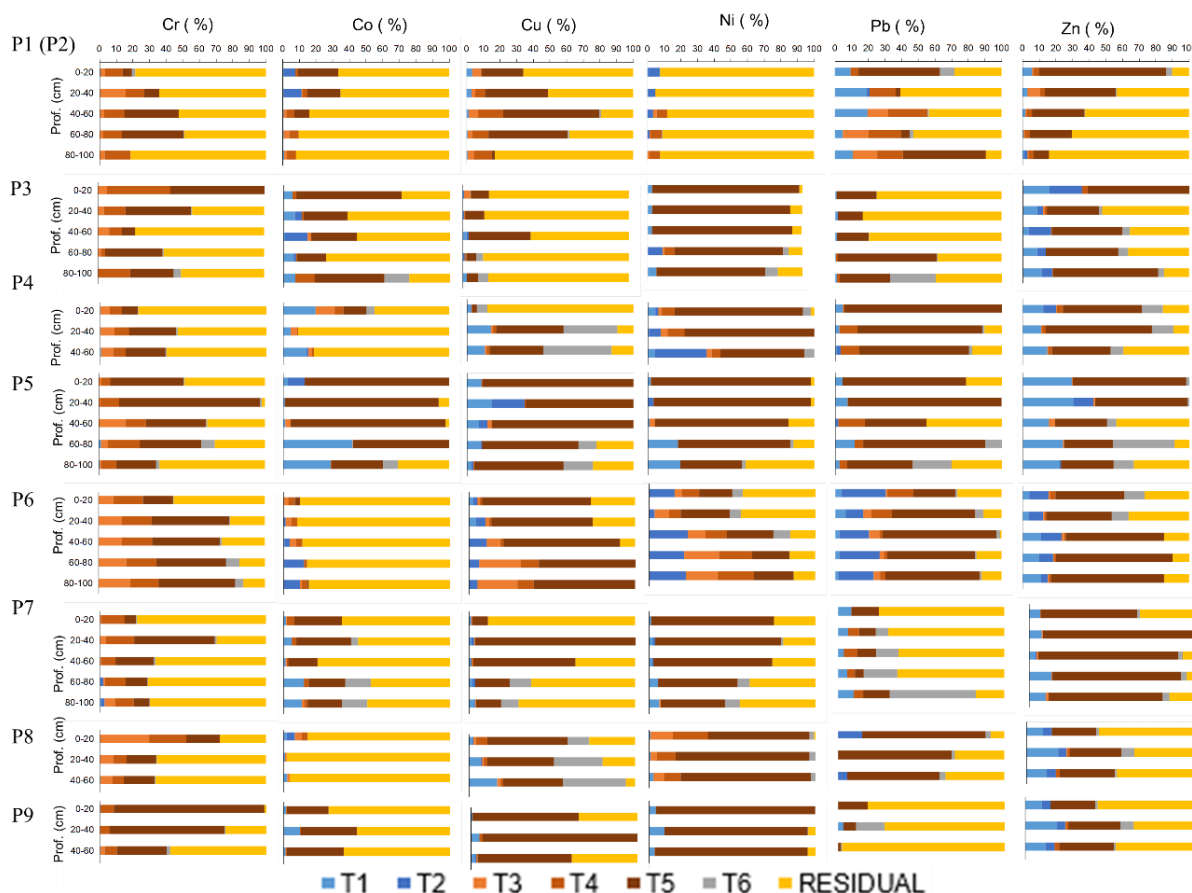


Figura 7. Particionamento de elementos traço pelo método B

A predominância de hidróxidos de Fe é comum em solos ácidos sulfatados severamente acidificados. Mas, em geral, estes solos tendem a concentrar as formas oxidadas de Fe em núcleos oxidantes, como canais radiculares ou macroporos (Sukitprapanon et al., 2016; Capítulo 1), nesses núcleos os hidróxidos de Fe parecem ser mais estáveis aos processos dissolutivos, quando comparados a matriz do solo (Capítulo 1). Assim, acrescenta-se, que apesar da maior alocação de elementos nos na fração T5, a depender da sua alocação, os processos dissolutivos podem não ocorrer (Capítulo 1). Alta correlação positiva ($r= 0.81$) é verificada entre o somatório das frações T3, T4 e T5 e o Fe_{DCB} (Capítulo 1), indicando uma tendência assertiva no reservatório oxidado de Fe (Figura 4B).

A fração T6 oscilou de 0 - 8% para Cr, 0 - 15% para Co, 0 - 41% para Cu, 0 - 10 % para Ni, 0 - 52% para Pb, 0 - 37% para Zn (Figura 5). Esses valores indicam a incorporação de elementos associado a estrutura da pirita e são concordantes com a maior concentração de Fe em profundidade, quando a preservação de minerais sulfetados é esperada (Huang et al., 2017).

De fato, o GPMT indica que em profundidade a pirita é o principal reservatório de alguns elementos (Tabela 1). Entre os elementos, o Cr apresentou a menor associação com os sulfetos. O predomínio de Co, Cu, Ni, Zn e Pb associados a pirita é observado predominantemente em subsuperfície. De fato, Zn, Cu, Cd e Pb são elementos facilmente incorporados em estruturas de minerais sulfetados (Rosado et al., 2016; Sukitaporam, 2010; Åström e Spiro, 2000). Foi identificado que grande parte da baía interdistributiva apresenta um potencial enriquecimento de Cu, provavelmente devido à alta afinidade com minerais sulfetados (Capítulo 2), como já constatados por (Sukitaporan, 2018; Burton et al., 2006, Claff et al., 2011). Mapas microquímicos da fração silte apesar de confirmarem a ocorrência de pirita, evidenciada por sua estrutura framboidal, não indicaram sua associação com os elementos traço (Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn) (Figura 8).

Tabela 1. Grau de piritização de elemento traço dos solos (GPMT)

Amostras	Profundidade cm	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0 - 20	1	-	-	-	-	5
	20 - 40	1	-	-	-	-	4
	40 - 60	2	-	-	-	1	4
	60 - 80	1	-	35	4	1	7
	80 - 100	9	12	37	18	46	9
P2	0 - 20	1	6	50	5	7	15
	20 - 40	2	-	36	3	1	14
	40 - 60	2	-	47	6	3	13
P3	0 - 20	2	-	-	-	-	4
	20 - 40	1	-	-	-	-	6
	40 - 60	1	-	-	-	-	10
	60 - 80	11	6	14	4	30	41
	80 - 100	6	7	24	6	34	18
P5	0 - 20	3	-	-	-	-	3
	20 - 40	1	5	2	7	25	3
	40 - 60	3	-	-	-	36	3
	60 - 80	1	18	35	30	56	4
	80 - 100	1	19	36	34	63	5
P7	0 - 20	-	-	18	3	4	26
	20 - 40	1	-	36	5	3	14
	40 - 60	3	-	40	4	6	13
P8	0 - 20	-	-	-	-	-	3
	20 - 40	-	-	-	-	62	12
	40 - 60	5	-	-	-	22	2

- Valor nulo;

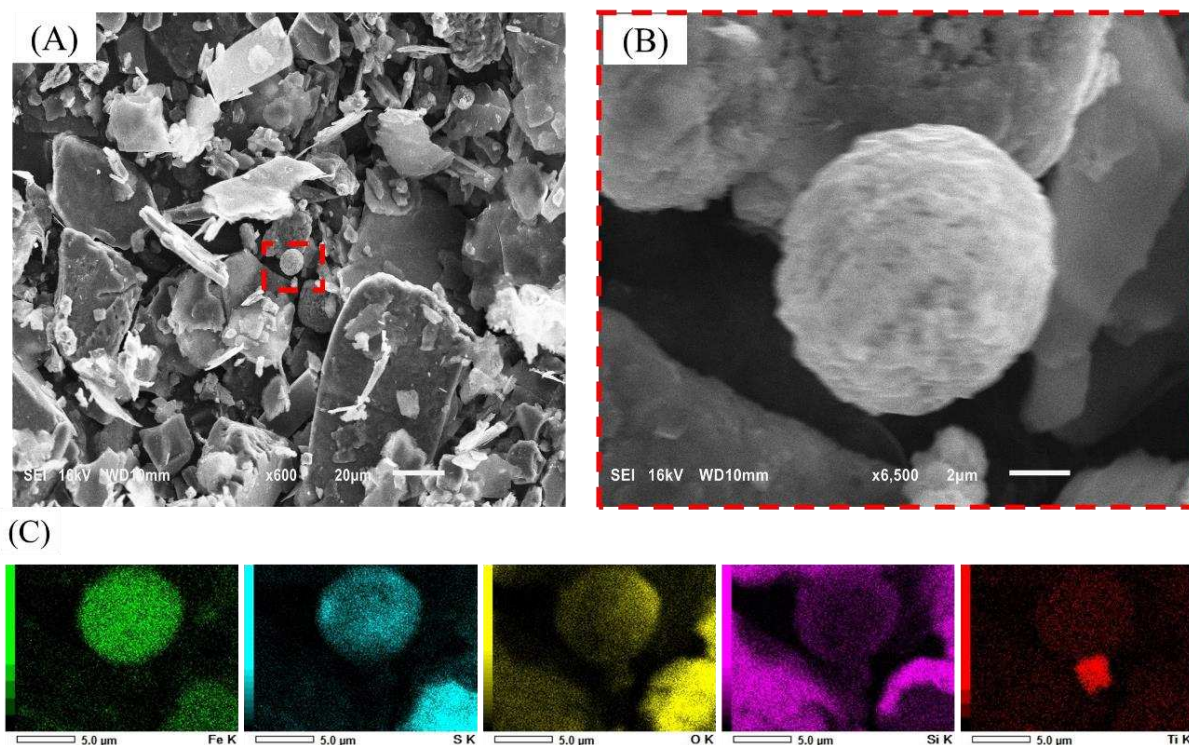


Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração silte (P5, 80 -100 cm) – A; Estrutura framboidal da pirita em MEV – B; Mapas microquímico da imagem descrita em B, evidenciando a associação com Fe, S, O, Si e Ti – C.

3.4 Comparação entre os métodos

A Figura 9 apresenta um comparativo entre os reservatórios de elementos associados a fração trocável e aos carbonatos para ambos os métodos. Em solos ácidos sulfatados ativos os valores de pH (< 4) não favorecem a estabilidade dos carbonatos (Exceção do solo P3). De fato, são verificados valores nulos a baixos dos teores de elementos extraídos na fração T2 do método B (Figura 9) que corresponde exclusivamente aos elementos associados aos carbonatos. Os menores valores recuperados e, T2 indicam que a maior parte dos elementos recuperados na fração F1 do método A, teoricamente, correspondem as fases solúveis e trocáveis. Apesar do uso de diferentes extratores entre os métodos, os reservatórios de elementos atingidos para Fe são predominantes similares como verificado pelos conteúdos recuperados (Figura 9). Porém, por vezes, maior recuperação a partir do método A é verificada, consequência da maior eficiência do extrator do método A em relação ao extrator do método B (Oyeyiola et al., 2011).

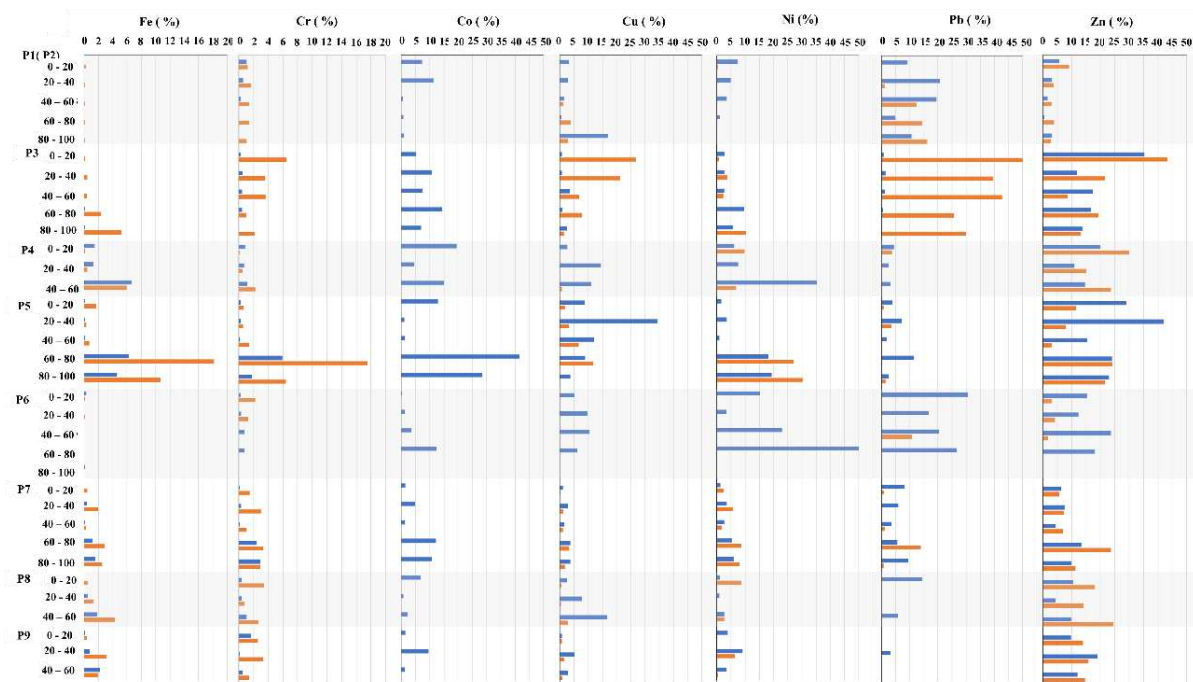


Figura 9. Comparação da recuperação do Σ (solúveis, trocáveis e carbonatos) pelo método A (laranja) e método B (azul).

Provavelmente, as maiores recuperações de Fe e elementos traço no método A dos solos submergidos tem contribuição da dissolução dos minerais sulfídricos (excluindo pirita), pelo extrator ácido acético. A predominância dos maiores valores em subsuperfície, onde há condição plausível na manutenção ou neoformação dos minerais sulfídricos (Capítulo 1), corrobora a afirmação anterior. É difícil prever o mecanismo de dissolução dos minerais sulfídricos, porém atribui-se a oxidação a partir do Fe^{3+} , condição semelhante ao verificado para a oxidação dos minerais sulfídricos em soluções ácidas, como na extração por oxalato de amônio (Capítulo 1). Grande parte de elementos após dissolução dos hidróxidos de Fe podem ser alocados em mono sulfetos de Fe sob condições reduzidas (Huang et al., 2017) e, em geral, esses apresentam relação inversa com a superfície (Hermano Melo Queiroz et al., 2018) como verificados para as maiores recuperações de Pb, Cu e Zn.

É destacado a prevalência da recuperação de Pb no P3 a partir do método A, nos demais solos o Pb é predominantemente extraído pelo método B. Associamos a maior recuperação de Pb a já relatada eficiência do CH_3COOH (Oyeyiola et al., 2011), mas também as maiores chances dissolutivas dos carbonatos favorecidos pela granulometria inicial no método A em

comparação ao método B. Para os demais elementos (Co, Cu e Ni) é verificado a eficiência do extrator $MgCl_2$ do método B, propenso em deslocar os elementos dos sítios trocáveis por ação de massas.

As recuperações de elementos nas fases oxidadas apresentam divergências entre os métodos (Figura 10 e Figura 11). Enquanto o método A faz uso de uma única fração (F2) a partir da extração em hidroxilamina, três frações (T3, T4 e T5) pelo método B, almejam o mesmo reservatório. As frações T3 e T4 do método B, adotam a hidroxilamina como no método A (F2), porém em menores concentrações. Nas concentrações e temperaturas requeridas, a fração T3 e a T4 são apontadas como capazes de atingir o mineral ferridrita e a lepidocrocita, respectivamente. Ao comparar a fração F2 do método A e o somatório das frações T3 e T4 (método B) (Figura 10), a similaridade na extração de Fe, indica a atuação dos extratores sobre fases oxidadas semelhantes. Recentemente Leermakers et al. (2019) verificaram que a ineficiência da dissolução de óxidos de Fe na extração sequencial BCR (Método A), é explicada por revestimento de matéria orgânica sobre as partículas de hidróxidos de ferro, inibindo a redução, ou por favorecer novas precipitações de coloides de Fe e matéria orgânica. Apesar de concordarmos com as conclusões dos autores, ressaltamos que a ineficiência é devida ao próprio caráter do $NH_2OH.HCl$ em não atuar sobre fases mais cristalinas oxidadas, como já verificados em sistemas puros (Poulton e Canfield, 2005). A ausência de seletividade do extrator, inclusive sobre a jarosita sintética corroboram sua ineficiência.

A ineficiência da hidroxilamina é salientada quando comparada a fração F2 do método A, com o somatório das frações oxidadas (T3, T4 e T5) do método B (Figura 11), marcando a eficiência do uso de DCB, principalmente sobre a jarosita. Mas, é salientado que há relatos da baixa eficiência de DCB principalmente para solos com alto teor de óxidos de ferro; segundo Claff et al. (2010) a etapa de extração do DCB não é capaz de dissolver completamente os minerais de óxido de ferro cristalinos, estando a eficiência do extrator, atrelada a dominância de jarosita nesses solos. Ao subestimar os teores de elementos da fração oxidável no Método A, os elementos são incrementados na fração residual, considerada como não reativa em relação à dinâmica do metal e não susceptível a disponibilidade (Silveira et al., 2006). É acrescentado que pode existir uma participação da solubilização de compostos orgânicos na fração F5 do método B. Para o Cu e Pb maior eficiência de extração a partir do método A em relação ao método B foram verificados.

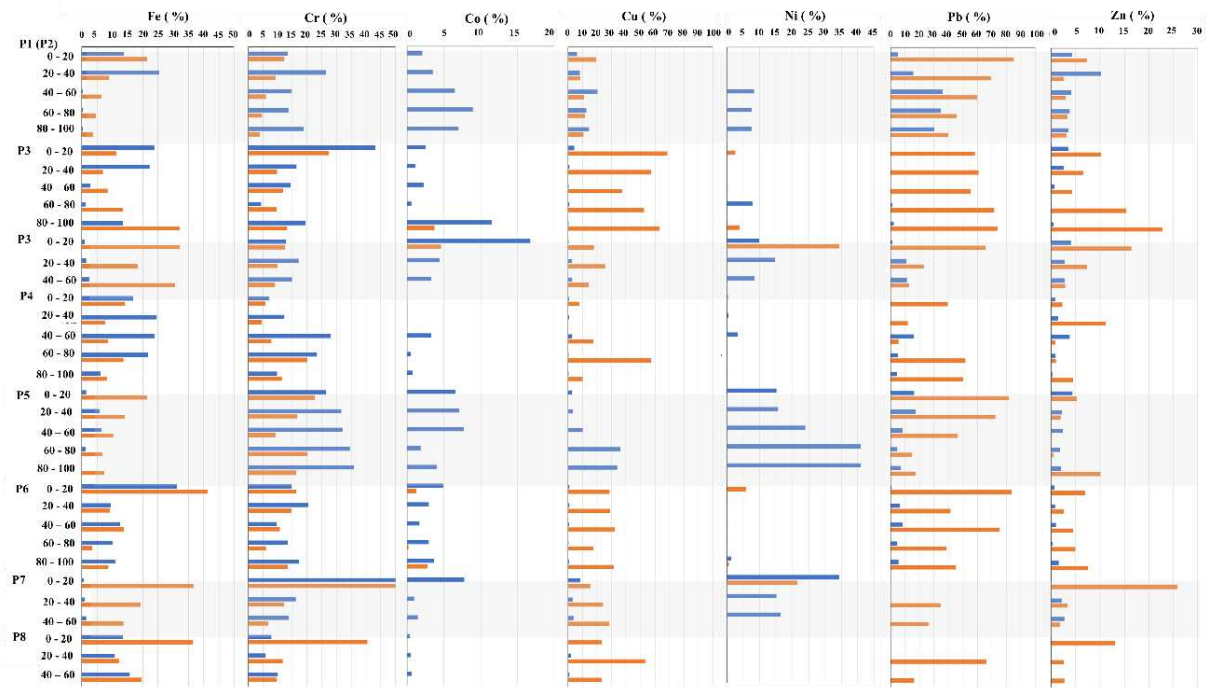


Figura 10. Comparação da recuperação das fases oxidadas extraídas pelo método A (F2) (laranja) e método B (T3 + T4) (azul).

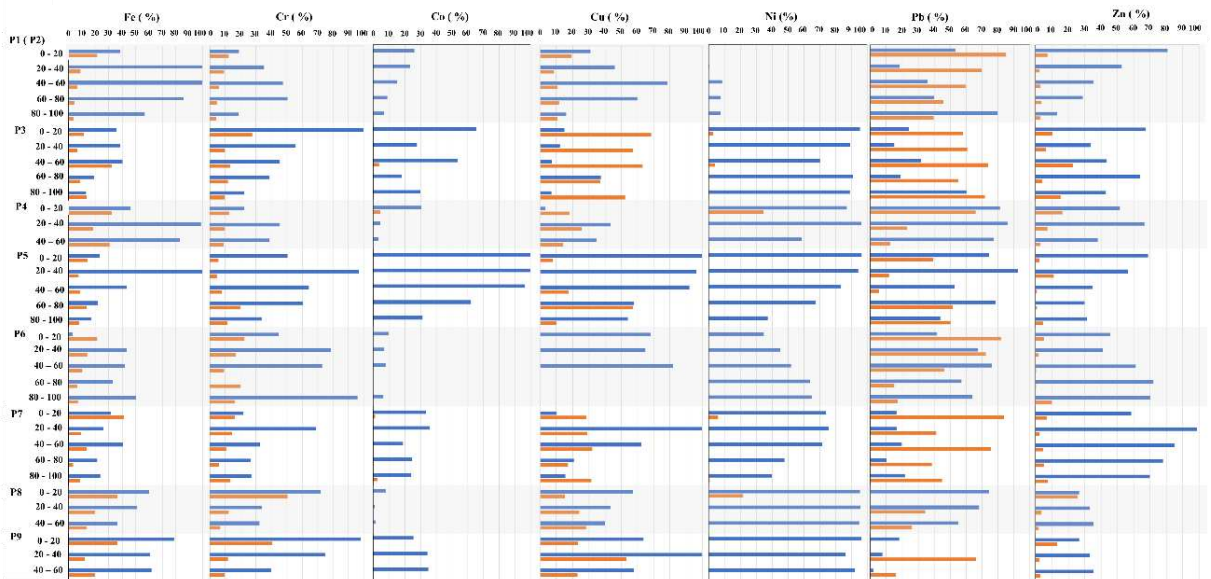


Figura 11. Comparação da recuperação das fases oxidadas extraídas pelo método A (F2) (laranja) e método B (T3+T4+T5) (azul).

Entre as frações reduzidas, verifica-se a maior recuperação de elementos a partir do método A (Figura 12). Atribui-se o fato, ao uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante, não permitindo distinguir elementos ligados a materiais orgânicos e pirita. A falta de distinção constitui a principal limitação da aplicação dos procedimentos de extração sequencial aos materiais de solos ácidos sulfatados (Cillaff et al. 2010). A remoção da fração orgânica por H_2SO_4 no método B, apesar de vantajosa, parece ter afetado o reservatório de minerais sulfídricos e, conseqüentemente, ter favorecido uma perda substancial de Fe e possivelmente outros elementos, porém para a pirita o reagente é eficiente. A partir da junção dos métodos A e B, pode-se dizer que a MOS controla a cinética de adsorção de elementos, sua importância na retenção de elementos é alocada pela instabilidade de fases minerais, passíveis de redução ou de oxidação.

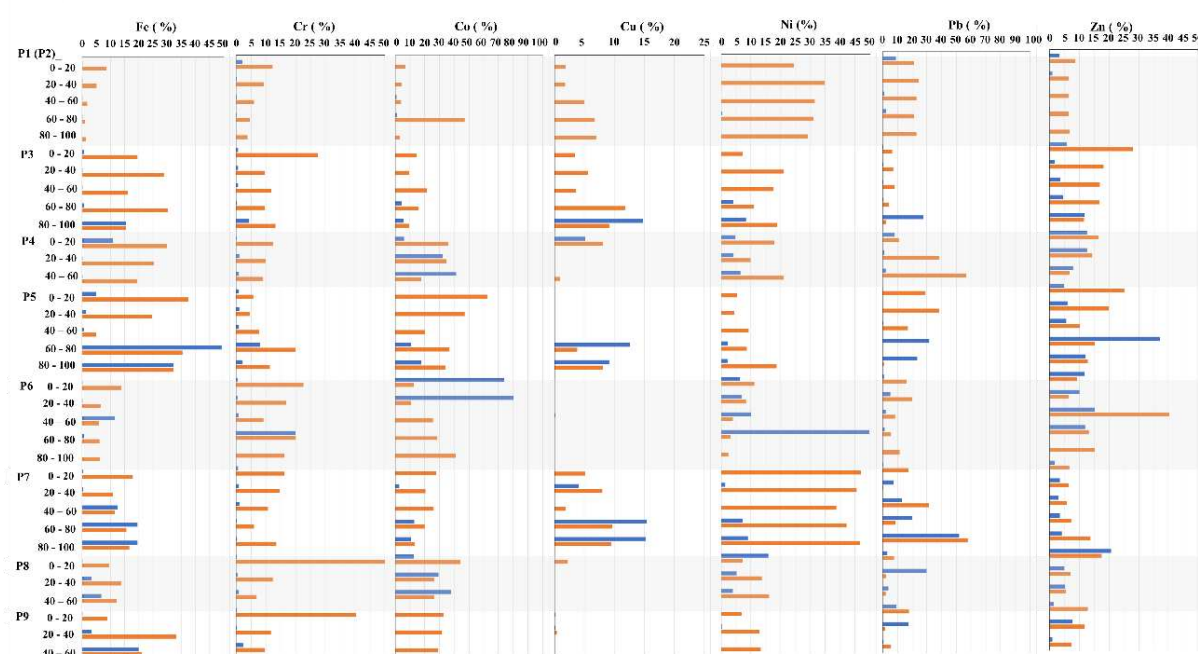


Figura 12. Comparação da recuperação das fases reduzidas extraída pelo Método A (F3) (laranja) e Método B (T3+T4+T5) (azul).

A aplicação das metodologias combinadas aos solos ácidos sulfatados, indica que maior parte dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade estão sofrendo dissolução, liberando elementos ao meio que são preferencialmente complexados e adsorvidos por sítios trocáveis da MOS. A aplicação do método A em comparação ao método B, subestima uma porcentagem de

reservatório de elementos oxidados reativos, enquadrando-os como residuais. Porém, como principal vantagem é verificado a importância da MOS na complexação de elementos. A junção de esquemas de extrações sequenciais, apesar de permitirem maiores conclusões, tem como principal limitação ser procedimentos onerosos, dada a variação entre os dados, o amplo número de compartimentos, acrescidos das incertezas do método.

4. CONCLUSÕES

A partição de elementos em solos ácidos sulfatados é mais satisfatória pelo método B em comparação ao método A. O método A não permite a extração completa dos hidróxidos de Fe, subestimando o reservatório de elementos traço. A junção dos métodos apesar de permitir maiores conclusões são algumas vezes discordantes. Os minerais sulfetados são os maiores problemas na aplicação de metodologia sequenciais para solos ácidos sulfatados, pois sua instabilidade durante a extração favorece sua oxidação sobrepondo seus resultados em outras fases.

5. REFERÊNCIAS

- Ahern, C., McElnea, A., Sullivan, L., 2004. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines, Queensland Acid Sulfate Soil Technical Manual. Laboratory Methods Guidelines 2004—Acid Sulfate Soils.
- Alan, M., Kara, D., 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta* 194, 189–198. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.10.030>
- Albuquerque, A.G.B.M., Ferreira, T.O., Nóbrega, G.N., Romero, R.E., Júnior, V.S.S., Meireles, A.J.A., Otero, X.L., 2014. Soil genesis on hypersaline tidal flats (apicum ecosystem) in a tropical semi-arid estuary (Ceará, Brazil). *Soil Res.* 52, 140–154. <https://doi.org/10.1071/SR13179>
- Andrade, R., Faria, W.M., Silva, S.H.G., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020a. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113960. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113960>
- Andrade, R., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Faria, W.M., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020b. Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. *Geoderma* 357, 113957. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113957>
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for

- heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.064>
- Åström, M., 1998. Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. *Sci. Total Environ.* 215, 19–30. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00006-0)
- Baeyens, W., Mirlean, N., Bundschuh, J., de Winter, N., Baisch, P., da Silva Júnior, F.M.R., Gao, Y., 2019. Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: A review. *Sci. Total Environ.* 681, 143–154.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.126>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2019. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in: *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Walter de Gruyter GmbH, pp. 351–403.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 351–403.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Sci. Total Environ.* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.12.028>
- Blodau, C., Gatzek, C., 2006. Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments. *Chem. Geol.* 235, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.08.003>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008a. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Åström, M., Fröjdö, S., 2008b. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide-The role of artificial drainage. *Chem. Geol.* 255, 68–77.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.006>
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., Åström, M.E., 2010. Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1268–1281.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.026>
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.04.005>
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Mitchell, D.R.G., 2007. Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands 71, 4456–4473. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.007>
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chaillou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Sci. Total Environ.* 607–608, 304–316. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.162>
- Cama, J., Ganor, J., 2006. The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals:

- A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2191–2209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.028>
- Camargo, F.A. de O., Santos, G. de A., Zonta, E., 1999. Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural* 29, 171–180. <https://doi.org/10.1590/s0103-84781999000100032>
- Camêlo, D. de L., Ker, J.C., Fontes, M.P.F., Costa, A.C.S. da, Corrêa, M.M., Leopold, M., 2018. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Sci. Agric.* 75, 410–419. <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2017-0087>
- Cao, X., Diao, M., Zhang, B., Liu, H., Wang, S., Yang, M., 2017. Chemosphere Spatial distribution of vanadium and microbial community responses in surface soil of Panzhihua mining and smelting area, China. *Chemosphere* 183, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.092>
- Carvalho, L.M.V., Jones, C., Liebmann, B., 2004. The South Atlantic convergence zone: Intensity, form, persistence, and relationships with intraseasonal to interannual activity and extreme rainfall. *J. Clim.* 17, 88–108. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<0088:TSACZI>2.0.CO;2)
- Castro, D.F., Rossetti, D.F., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2013. The growth of the Doce River Delta in northeastern Brazil indicated by sedimentary facies and diatoms 8347. <https://doi.org/10.1080/0269249X.2013.841100>
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments I. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x>
- Christel, S., Yu, C., Wu, X., Josefsson, S., Lillhonga, T., Högfors-Rönholm, E., Sohlenius, G., Åström, M.E., Dopson, M., 2019. Comparison of boreal acid sulfate soil microbial communities in oxidative and reductive environments. *Res. Microbiol.* <https://doi.org/10.1016/J.RESMIC.2019.06.002>
- Claff, S.R., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2011. Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil. *Chem. Geol.* 286, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.020>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014a. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>
- Cohen, M.C.L., França, M.C., de Fátima Rossetti, D., Pessenda, L.C.R., Giannini, P.C.F., Lorente, F.L., Junior, A.Á.B., Castro, D., Macario, K., 2014b. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 415, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.12.001>
- Comte, I., Davidson, R., Lucotte, M., de Carvalho, C.J.R., de Assis Oliveira, F., da Silva,

- B.P., Rousseau, G.X., 2012. Physicochemical properties of soils in the Brazilian Amazon following fire-free land preparation and slash-and-burn practices. *Agric. Ecosyst. Environ.* 156, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.05.004>
- Cook, F.J., Hicks, W., Gardner, E.A., Carlin, G.D., Froggatt, D.W., 2000. Export of acidity in drainage water from acid sulphate soils. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00138-7)
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides, The Iron Oxides*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Corrêa, M.M., Carlos Ker, J., Barrón, V., Torrent, J., Ferreira Fontes, M.P., Curi, N., 2008. PROPRIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE CAULINITAS DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS, AMAZÔNIA E RECÔNCAVO BAIANO (1) SEÇÃO II-QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO.
- Creeper, N.L., Shand, P., Hicks, W., Fitzpatrick, R.W., 2015. Porewater Geochemistry of Inland Acid Sulfate Soils with Sulfuric Horizons Following Postdrought Reflooding with Freshwater. *J. Environ. Qual.* 44, 989–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.09.0372>
- Davila, R.B., Fontes, M.P.F., Pacheco, A.A., Ferreira, M. da S., 2020. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci. Total Environ.* 709, 136151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151>
- Dent, D.L., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development.
- Dent, D.L., Pons, L.J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma* 67, 263–276. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00013-E](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00013-E)
- Ding, C., Du, S., Ma, Y., Li, X., Zhang, T., Wang, X., 2019. Changes in the pH of paddy soils after flooding and drainage: Modeling and validation. *Geoderma* 337, 511–513. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.10.012>
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) 18, 1531–1540. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00015-5)
- Ecology, S., Stoppe, N., 2015. Chemical extraction of sedimentary iron oxy (hydr) oxides using ammonium oxalate and sodium dithionite revisited – an explanation of processes in coastal sediments Extracción química de oxi (hidrox) óxidos sedimentario utilizando oxalato de amonio y d 43, 11–17. <https://doi.org/10.4206/agrosur.2015.v43n2-03>
- Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., 1991. Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69, 269–276. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90117-F](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90117-F)
- Fajardo, C., Costa, G., Nande, M., Martín, C., Martín, M., Sánchez-Fortún, S., 2019. Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): Soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact. *Sci. Total Environ.* 656, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.323>
- Fanning, D.S., Rabenhorst, M.C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Historical developments in the understanding of acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 191–206. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.006>

- Fitzpatrick, R., Raven, M., Self, P., Shand, P., Grealish, G., Mosley, L., 2014. Irreversible clay mineral transformations from bushfires in acid sulfate soils : An indicator of soil processes involved in climate variability and climate change. *Aust. Clay Miner. Soc. 23rd Conf.* 2009–2012.
- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A., 1993. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391–4404.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90490-N)
- França, M.C., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., Rossetti, D.F., Lorente, F.L., Álvaro, A., Junior, B., Guimarães, J.T.F., Friaes, Y., Macario, K., 2013. Catena Mangrove vegetation changes on Holocene terraces of the Doce River , southeastern Brazil. *Catena* 110, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.011>
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V.A., Faz, Á., Acosta, J.A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere* 218, 266–272.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.114>
- Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y.C., Freidenreich, A., Wang, W., Wang, R., Dai, J., 2019. Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *J. Clean. Prod.* 221, 98–107.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.157>
- Gehring, A.U., 2006. The Transformation of Lepidocrocite During Heating: A Magnetic and Spectroscopic Study. *Clays Clay Miner.* 42, 409–415.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420405>
- Geng, J., Wang, Y., Luo, H., 2015. Distribution, sources, and fluxes of heavy metals in the Pearl River Delta, South China. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 914–921.
<https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2015.10.066>
- Ghosh, S., Bakshi, M., Mitra, S., Mahanty, S., Ram, S.S., Banerjee, S., Chakraborty, A., Sudarshan, M., Bhattacharyya, S., Chaudhuri, P., 2019. Elemental geochemistry in acid sulphate soils – A case study from reclaimed islands of Indian Sundarban. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.057>
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M., 2010. On the goethite to hematite phase transformation. *J. Therm. Anal. Calorim.* 102, 867–873.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>
- Green, R., Macdonald, B.C.T., Melville, M.D., Waite, T.D., 2006. Hydrochemistry of episodic drainage waters discharged from an acid sulfate soil affected catchment. *J. Hydrol.* 325, 356–375. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00194-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X)
- Grogan, K.L., Gilkes, R.J., Lottermoser, B.G., 2003. Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays Clay Miner.* 51, 390–396.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510404>
- Hartikainen, H., Yli-Halla, M., 1986. Oxidation-induced leaching of sulphate and cations from acid sulphate soils. *Water, Air, Soil Pollut.* 27, 1–13.
<https://doi.org/10.1007/BF00464764>

- Henderson, S.P., Sullivan, L.A., 2010. Low temperature transformation of schwertmannite to hematite with associated CO₂, SO₂ and SO₃ evolution.
- Hu, B., Shao, S., Fu, Z., Li, Y., Ni, H., Chen, S., Zhou, Y., Jin, B., Shi, Z., 2019. Identifying heavy metal pollution hot spots in soil-rice systems: A case study in South of Yangtze River Delta, China. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.150>
- Huang, Q., Tang, S., Huang, X., Zhang, F., Yi, Q., Li, P., Fu, H., 2017. Influence of rice cultivation on the abundance and fractionation of Fe, Mn, Zn, Cu, and Al in acid sulfate paddy soils in the Pearl River Delta. *Chem. Geol.* 448, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.012>
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29, 119–144. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2)
- Hughes, J.C., Brown, G., 1979. A CRYSTALLINITY INDEX FOR SOIL KAOLINS AND ITS RELATION TO PARENT ROCK, CLIMATE AND SOIL MATURITY. *J. Soil Sci.* 30, 557–563. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1979.tb01009.x>
- Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* 362, 389–417. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7>
- Ingram-Jones, V.J., Slade, R.C.T., Davies, T.W., Southern, J.C., Salvador, S., 1996. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *J. Mater. Chem.* 6, 73–79. <https://doi.org/10.1039/jm9960600073>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, I., 1987. Carta do Brasil. Folha SE-24 Rio Doce: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. p. 548.
- Ishida, D.A., Vieira-Coelho, A.C., Melfi, A.J., Lucas, Y., Camargo, J.P.B., Montes, C.R., 2018. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Appl. Clay Sci.* 162, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.025>
- J.A. Mckeague, J.H.D., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 1, 13–22.
- Jackson, M.L., 1975. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*, (second ed. ed. Parallel Press, Madison.
- Jain, C.K., Sharma, M.K., 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *J. Hydrol.* 253, 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00484-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00484-X)
- Johnston, S.G., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Burton, E.D., Smith, D., Martens, M.A., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Powell, B., Stephens, L.P., Wilbraham, S.T., van Heel, S., 2009. Changes in water quality following tidal inundation of coastal lowland acid sulfate soil

- landscapes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 257–266.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.11.002>
- Johnston, S.G., Keene, A.F., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., Isaacson, L., McElnea, A.E., Ahern, C.R., Smith, C.D., Powell, B., 2011. Iron geochemical zonation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland. *Chem. Geol.* 280, 257–270.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.014>
- Johnston, S.G., Morgan, B., Burton, E.D., 2016. Legacy impacts of acid sulfate soil runoff on mangrove sediments: Reactive iron accumulation, altered sulfur cycling and trace metal enrichment. *Chem. Geol.* 427, 43–53. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2016.02.013>
- Johnston, S.G., Slavich, P., Hirst, P., 2004. The acid flux dynamics of two artificial drains in acid sulfate soil backswamps on the Clarence River floodplain, Australia. *Aust. J. Soil Res.* 42, 623–637. <https://doi.org/10.1071/sr03069>
- Johnston, S.G., Slavich, P.G., Hirst, P., 2005. The impact of controlled tidal exchange on drainage water quality in acid sulphate soil backswamps. *Agric. Water Manag.* 73, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2004.10.005>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2018. Iron and sulfur cycling in acid sulfate soil wetlands under dynamic redox conditions: A review. *Chemosphere* 197, 803–816.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.096>
- Karimian, N., Johnston, S.G., Burton, E.D., 2017. Effect of cyclic redox oscillations on water quality in freshwater acid sulfate soil wetlands. *Sci. Total Environ.* 581–582, 314–327.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.131>
- Kawahigashi, M., Do, N.M., Nguyen, V.B., Sumida, H., 2008. Effect of land developmental process on soil solution chemistry in acid sulfate soils distributed in the Mekong Delta, Vietnam. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, 342–352. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00256.x>
- Keene, A.F., Johnston, S.G., Bush, R.T., Burton, E.D., Sullivan, L.A., 2010. Reactive trace element enrichment in a highly modified, tidally inundated acid sulfate soil wetland: East Trinity, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 620–626.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.006>
- Kinsela, A.S., Melville, M.D., 2004. Mechanisms of acid sulfate soil oxidation and leaching under sugarcane cropping. *Aust. J. Soil Res.* 42, 569–578.
<https://doi.org/10.1071/sr03084>
- Köppen, W., 1948. *Climatologia: con un Estudio de los Llimas de la Tierra*. México.
- Landim Dominguez, J., da Silva Pinto Bittencourt, A.C., Martin, L., 1992. Controls on Quaternary coastal evolution of the east-northeastern coast of Brazil: roles of sea-level history, trade winds and climate. *Sediment. Geol.* 80, 213–232.
[https://doi.org/10.1016/0037-0738\(92\)90042-P](https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90042-P)
- Lani, J.L., De Rezende, S.B., Sartain, J.D., Lani, J.A., 2009. Águas da região do delta do Rio Doce com ênfase no vale do Suruaca, Linhares-ES. *Rev. Geogr.* 7, 147–160.
<https://doi.org/10.7147/GEO7.157>

- Lindsay, L.W., 1979. Chemical equilibria in soils.
- Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L., Phillips, E.J.P., 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252–254. <https://doi.org/10.1038/330252a0>
- Malvandi, H., 2017. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. *Mar. Pollut. Bull.* 117, 547–553. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.02.035>
- Marmet, E., Bina, M., Fedoroff, N., Tabbagh, A., 1999. Relationships between human activity and the magnetic properties of soils : a case study in the Gallic site of Levroux (France). *Archaeol. Prospect.* 6, 161–170.
- Martins, S.G., Avanzi, C., Silva, M.L.N., Curi, N., Norton, L.D., Fonseca, S., 2010. Rosividade Da Chuva E Tempo De Retorno Na Bacia Experimental Da Aracruz, Região Dos Tabuleiros Costeiros Brasileiros. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 34, 999–1004. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300042>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017a. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Mattbäck, S., Boman, A., Österholm, P., 2017b. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma* 308, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.036>
- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., Fox, D.L., 2016. Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and challenges. *Earth Sci. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.014>
- Mayakaduwage, S., Mosley, L.M., Marschner, P., 2020. Threshold for labile phosphate in a sandy acid sulfate soil. *Geoderma* 371, 114359. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114359>
- McFadden, J.P., MacDonald, N.W., Witter, J.A., Zak, D.R., 1994. Fine-textured soil bands and oak forest productivity in northwestern lower Michigan, U.S.A. *Can. J. For. Res.* 24, 928–933. <https://doi.org/10.1139/x94-122>
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 2013. IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE–CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE, in: *Clays and Clay Minerals*. Elsevier, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2002a. Distribuição de potássio, magnésio e outros elementos em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 26, 43–51. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100005>
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Singh, B., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 2002b. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo*

- 26, 53–64. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100006>
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R.W., Reid, R.J., 2016. The importance of soil carbon and nitrogen for amelioration of acid sulphate soils. *Soil Use Manag.* 32, 97–105. <https://doi.org/10.1111/sum.12239>
- Mirlean, N., Baisch, P., Travassos, M.P., Nassar, C., 2011. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Lett.* 31, 65–73. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0215-x>
- Modenesi-Gauttieri, M.C., 1983. Weathering and morphogenesis in a tropical plateau. *Catena* 10, 237–251. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(83\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0341-8162(83)90034-6)
- Morgan, B., Rate, A.W., Burton, E.D., 2012. Trace element reactivity in FeS-rich estuarine sediments: Influence of formation environment and acid sulfate soil drainage. *Sci. Total Environ.* 438, 463–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.088>
- Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- Mosley, L.M., Biswas, T.K., Cook, F.J., Marschner, P., Palmer, D., Shand, P., Yuan, C., Fitzpatrick, R.W., 2017. Prolonged recovery of acid sulfate soils with sulfuric materials following severe drought: causes and implications. *Geoderma* 308, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.019>
- Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S., Bordalo, A.A., 2003. Macrobenthic community in the Douro estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics. *Environ. Pollut.* 121, 169–180. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00229-4)
- Muller, G., 1996. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *J. Geol.* 2, 108–118.
- Nethaji, S., Kalaivanan, R., Arya Viswam, Jayaprakash, M., 2017. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 469–479. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2016.11.045>
- Nogueirol, R.C., Monteiro, F.A., Azevedo, R.A., 2015. Tropical soils cultivated with tomato: fractionation and speciation of Al. *Environ. Monit. Assess.* 187, 160. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4366-0>
- Nystrand, M.I., Österholm, P., Yu, C., Åström, M., 2016. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. *Appl. Geochemistry* 66, 264–274. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2016.01.003>
- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., Alo, B.I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ. Monit. Assess.* 172, 319–327. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1336-4>
- Paye, H. de S., Mello, J.W.V. de, Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., Castro, M.L.O., Melo, S.B. de, França, M.M., 2010. Reference quality values for heavy

- metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34, 2041–2051. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>
- Pinto, E., Almeida, A.A., Aguiar, A.A.R.M., Ferreira, I.M.P.L.V.O., 2014. Changes in macrominerals, trace elements and pigments content during lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth: Influence of soil composition. *Food Chem.* 152, 603–611. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.12.023>
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Adv. Agron.* 24, 29–96. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60633-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60633-1)
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron : implications for iron partitioning in continentally derived particulates 214, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>
- Preda, M., Cox, M.E., 2005. Chemical and mineralogical composition of marine sediments, and relation to their source and transport, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. *J. Mar. Syst.* 53, 169–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.05.003>
- Queiroz, Hermano M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci. Total Environ.* 637–638, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>
- Queiroz, Hermano Melo, Nóbrega, G.N., Otero, X.L., Ferreira, T.O., 2018. Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves? *Mar. Pollut. Bull.* 126, 318–322. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.11.020>
- Rondeau, V., Jacqmin-Gadda, H., Commenges, D., Helmer, C., Dartigues, J.-F., 2008. Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. *Am. J. Epidemiol.* 169, 489–496. <https://doi.org/10.1093/aje/kwn348>
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 102, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.057>
- Rosicky, M.A., Sullivan, L.A., Slavich, P.G., Hughes, M., 2004. Factors contributing to the acid sulfate soil scalding process in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Soil Res.* 42, 587. <https://doi.org/10.1071/SR03076>
- Rossetti, D. de F., Polizel, S.P., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2015. Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: Implications for the understanding of wave-influenced deltas. *Mar. Geol.* 367, 171–190. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.05.012>
- Ruan, H.D., Gmkes, R.J., 1995. Dehydroxylation of Aluminous Goethite: Unit Cell Dimensions, Crystal Size and Surface Area. *Clays Clay Miner.* 43, 196–211. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430207>
- Rudorff, N., Rudorff, C.M., Kampel, M., Ortiz, G., 2018. Remote sensing monitoring of the

- impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 349–361. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.02.013>
- Sammut, J., White, I., Melville, M.D., 1996. Acidification of an estuarine tributary in eastern Australia due to drainage of acid sulfate soils. *Mar. Freshw. Res.* 47, 669–684. <https://doi.org/10.1071/MF9960669>
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 269, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>
- Schwertmann, U., 1965. Delvigne, J.: Pédogenese en Zone Tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Verlag Dunod, Paris 1965. 177 S., 9 Tafeln, 55 F. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkd.* <https://doi.org/10.1002/jpln.19651100113>
- Schwertmann, U., Murad, E., 1988. The nature of an iron oxide—organic iron association in a peaty environment. *Clay Miner.* 23, 291–299. <https://doi.org/10.1180/claymin.1988.023.3.06>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>
- Silva, E. da, Curi, N., Ferreira, M.M., Volpato, M.M.L., Santos, W.J.R. dos, Silva, S.H.G., 2015. PEDOTRANSFER FUNCTIONS FOR WATER RETENTION IN THE MAIN SOILS FROM THE BRAZILIAN COASTAL PLAINS. *Ciência e Agrotecnologia* 39, 331–338. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542015000400003>
- Smith, J., Van Oploo, P., Marston, H., Melville, M.D., Macdonald, B.C.T., 2003. Spatial distribution and management of total actual acidity in an acid sulfate soil environment, McLeods creek, northeastern NSW, Australia. *Catena* 51, 61–79. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(02\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(02)00069-3)
- Sohlenius, G., Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma* 122, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.006>
- Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M., Jones, J.B., Miller, R.O., 2018. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, in: *Methods of Soil Analysis*. pp. 91–139. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c5>
- Souza Júnior, V.S., Ribeiro, M.R., Oliveira, L.B., 2001. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, estado de Alagoas. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 25, 811–822. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000400004>
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N., Jambor, J.L., 2011. Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. *Rev. Mineral. Geochemistry* 40, 453–479. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.9>

- Suguio, K., Martin, L., José Maria Landim Dominguez, 1982. Evolução da planície costeira do rio Doce (ES) durante o quaternário: influência das flutuações do nível do mar. Atas do IV Simpósio do Quaternário no Bras. 93–116.
- Sukitprapanon, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Anusontpornperm, S., Gilkes, R.J., 2016. A comparison of potential, active and post-active acid sulfate soils in Thailand. *Geoderma Reg.* 7, 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2016.08.001>
- Sukitprapanon, T., SUDDHIPRAKARN, A., KHEORUENROMNE, I., ANUSONTORNPERM, S., GILKES, R.J., 2017. The Nature of Redox Concentrations in a Sequence of Agriculturally Developed Acid Sulfate Soils in Thailand. *Pedosphere* 0160. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60449-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60449-1)
- Sullivan, L.A., Bush, R.T., 2004. Iron precipitate accumulations associated with waterways in drained coastal acid sulfate landscapes of eastern Australia. *Mar. Freshw. Res.* 55, 727–736. <https://doi.org/10.1071/MF04072>
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. *J. Hazard. Mater.* 186, 1837–1846. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.081>
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. Manual de métodos de análise de solo., EMBRAPA. Rio de Janeiro.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Trueman, A.M., McLaughlin, M.J., Mosley, L.M., Fitzpatrick, R.W., 2020. Composition and dissolution kinetics of jarosite-rich segregations extracted from an acid sulfate soil with sulfuric material. *Chem. Geol.* 543, 119606. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119606>
- Uusi-Kämpä, J., Keskinen, R., Heikkinen, J., Guagliardi, I., Nuutinen, V., 2019. A map-based comparison of chemical characteristics in the surface horizon of arable acid and non-acid sulfate soils in coastal areas of Finland. *J. Geochemical Explor.* 200, 193–200. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2019.02.001>
- van Breemen, N., 1973. Dissolved Aluminum in Acid Sulfate Soils and in Acid Mine Waters1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 37, 694. <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700050020x>
- Van Dyke, N., Yenugadhati, N., Birkett, N.J., Lindsay, J., Turner, M.C., Willhite, C.C., Krewski, D., 2020. Association between aluminum in drinking water and incident Alzheimer’s disease in the Canadian Study of Health and Aging cohort. *Neurotoxicology* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2020.04.002>
- Virtanen, S., Puustinen, M., Yli-Halla, M., 2017. Oxidation of iron sulfides in subsoils of cultivated boreal acid sulfate soil fields – based on soil redox potential and pH measurements. *Geoderma* 308, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.020>