

## PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM ROCHAS CRISTALINAS NO SUL DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO, SUDESTE DO BRASIL

Mirna Aparecida NEVES

Matheus Serri Moulin de OLIVEIRA

Flávia de Paula BREDER

Maria Tereza Weitzel Dias CARNEIRO

### RESUMO

Em terrenos de rochas cristalinas onde predominam gnaisses e granitoides, a água subterrânea é considerada geralmente de boa qualidade devido à baixa solubilidade dos minerais silicáticos que compõem essas rochas. Porém, em longo prazo, o intemperismo destes minerais silicáticos pode interferir na qualidade da água subterrânea. Quando se trata de aquíferos fraturados, essas alterações são menos previsíveis em função do caráter heterogêneo e anisotrópico intrínseco a tais aquíferos. A região sul do Estado do Espírito Santo tem seu arcabouço geológico constituído basicamente por terrenos cristalinos, onde os parâmetros de qualidade da água voltados à adequação para os diversos usos ainda não foram estudados. O objetivo desse trabalho foi voltado ao preenchimento dessa lacuna, por meio da análise de 62 amostras de água subterrânea coletadas em 38 poços tubulares profundos que exploram o Sistema Aquífero Cristalino na área de abrangência da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim, no sul do Estado do Espírito Santo. Foram analisados: potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez e as concentrações de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Pb, Zn, Cd e Co. Os teores de Cd, Co, Pb e Zn ficaram dentro da faixa permitida para os diversos tipos de uso previstos na normativa ambiental. Por outro lado, o Fe, Mn e Na, além da turbidez e sólidos totais dissolvidos estão acima do valor máximo permitido para muitos tipos de uso da água. O aumento dos sólidos dissolvidos e do Na, assim como outros constituintes essenciais das águas subterrâneas, obedece aos controles geomorfológico, litológico e climático, com enriquecimento na porção central da bacia hidrográfica. De forma diferente, o Fe, o Mn e a turbidez apresentam valores anômalos distribuídos de forma aleatória pela bacia, provavelmente devido ao enriquecimento pedogenético em perfis lateríticos e controle estrutural local. É possível que a falta de manutenção adequada dos poços também contribua com tais alterações.

*Palavras-chave:* Aquíferos fraturados; Ferro; Manganês; Hidrogeoquímica.

### ABSTRACT

GROUNDWATER QUALITY PARAMETERS IN CRYSTALLINE ROCKS IN THE SOUTH OF ESPÍRITO SANTO STATE, SOUTHEASTERN BRAZIL. In hard rock terrains where gneisses and granitoids predominate, groundwater is generally considered to be of good quality due to the low solubility of the silicate minerals that form these rocks. However, in the long term, silicate minerals weathering can interfere in groundwater quality. In the case of fractured aquifers, these changes are less predictable due to the heterogeneous and anisotropic behavior of this aquifer type. The geological framework in the southern of the State of Espírito Santo is mainly formed by hard rocks, where the water quality parameters that serve to know the suitability for different types of use have not been studied. This work aimed to fill this gap by analyzing 62

groundwater samples collected in 38 wells that exploit the Crystalline Aquifer System in the Itapemirim River Catchment in the south of Espírito Santo. The hydrogen potential, electrical conductivity, total dissolved solids, turbidity, and concentrations of Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, and Co were analyzed. The concentrations of Cd, Co, Pb, and Zn were below the thresholds defined by the Brazilian standards for various uses of water. On the other hand, Fe, Mn, and Na, turbidity, and total dissolved solids were above the permitted limit for various types of water use. The dissolved solids and Na, as well as other groundwater main components, are controlled by geomorphological, lithological, and climatic factors, with increasing values to the central part of the basin. Differently, Fe, Mn, and turbidity show anomalous values randomly distributed in the area, probably due to pedogenetic enrichment of lateritic profiles and local structural control. It is possible that the lack of adequate maintenance of wells also contributes to such alterations.

*Keywords:* Fractured aquifers; Iron; Manganese; Hydrogeochemistry.

## 1 INTRODUÇÃO

Em terrenos de rochas cristalinas, tais como as ígneas e metamórficas, a água subterrânea flui através de um Sistema Aquífero Fraturado, também denominado Sistema Aquífero Cristalino (SAC). Nesse tipo de aquífero, a água percola tanto nas descontinuidades da rocha sã quanto no manto de alteração sobrejacente (DEWANDEL *et al.* 2011), também chamado manto de intemperismo, alterita ou regolito. Embora as rochas cristalinas sejam compostas predominantemente por minerais silicáticos de baixa solubilidade, muitas pesquisas apontam problemas de salinidade elevada e concentrações anômalas de metais e outros componentes nessas áreas. Muitos desses trabalhos foram conduzidos em regiões áridas e semi-áridas (e.g. KHOZYEM *et al.* 2019, UDESHANI *et al.* 2022, NIYAZI *et al.* 2023), mas também há registros em locais onde outros fatores, como o tempo de residência da água no SAC, contribuem para aumentar a concentração de elementos químicos (e.g. HARTE *et al.* 2012, ROQUES *et al.* 2014, ADEYEYE *et al.* 2020). A dissolução local de minerais em rochas silicáticas pode interferir na qualidade da água e, quando se trata de aquíferos fraturados, isso ocorre geralmente de forma imprevisível em função do caráter heterogêneo e anisotrópico intrínseco a tais aquíferos.

Importante destacar que uma parcela considerável da população mundial habita em terrenos de rochas cristalinas. Assim, em países populosos onde políticas de gestão da água são deficientes ou até inexistentes, as alterações de origem antrópica são outro fator de interferência na qualidade da água subterrânea (MACHIWAL & JHA 2015).

Identificar as fontes dos elementos ou substâncias químicas que ocorrem acima dos valores máximos permitidos para os diversos usos da água é uma ação primordial para orientar políticas voltadas à gestão dos recursos hídricos.

O SAC é o principal manancial hídrico subterrâneo no estado do Espírito Santo, mas as características hidrogeológicas regionais ainda são pouco conhecidas. Trabalhos anteriores realizados no sul do Estado mostraram variações consideráveis na concentração de componentes essenciais da água subterrânea (NEVES *et al.* 2021, OLIVEIRA *et al.* 2022) mas não avaliaram os parâmetros de qualidade voltados à adequação para os diversos usos, como é o caso dos metais traços e outros que constam nas normativas ambientais. Assim, esse trabalho tem como objetivo descrever parâmetros de qualidade da água subterrânea nos terrenos cristalinos do sul do Estado do Espírito Santo, envolvendo a área da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim (BHRI) (Figura 1).

## 2 ÁREA DE ESTUDO

### 2.1 Aspectos gerais

A BHRI está situada na região sul do Estado do Espírito Santo, abrangendo uma área de drenagem de aproximadamente 5.927 km<sup>2</sup>, com 17 municípios capixabas e pequena parte de um município mineiro (Lajinha). Segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Espírito Santo (PERH/ES) (ESPÍRITO SANTO 2018), há tendência de expansão da produção industrial no sul do estado em decorrência da exploração de petróleo do pré-

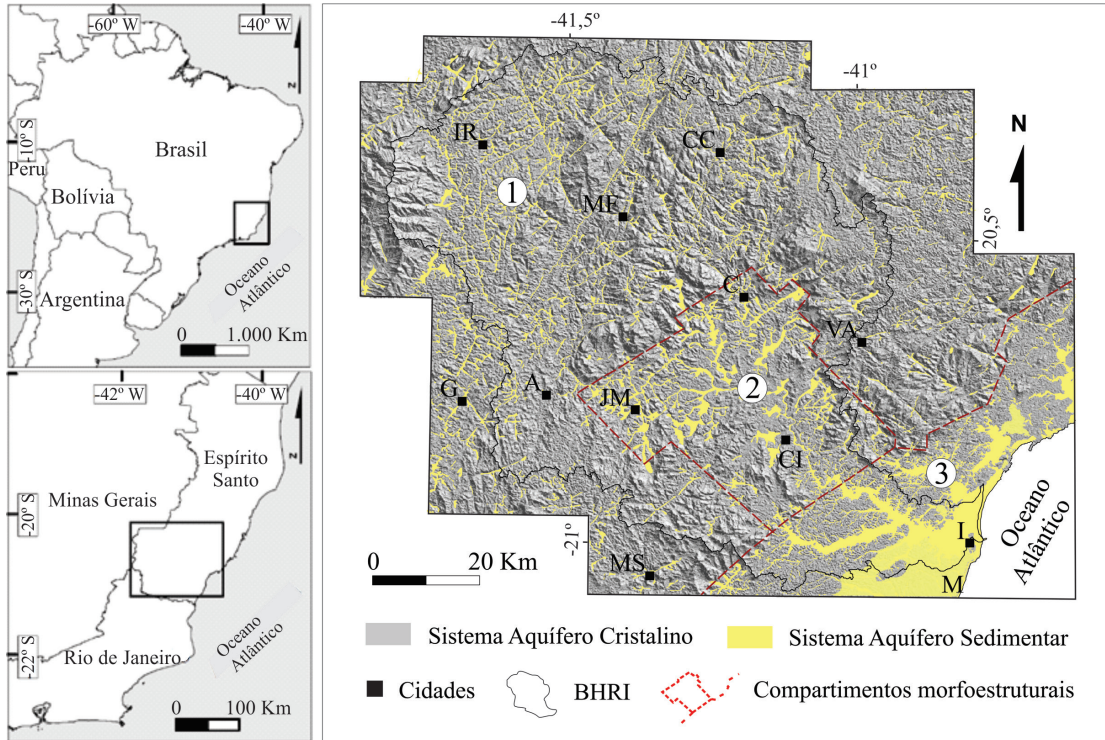


FIGURA 1 – Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim (BHRI) com as áreas de ocorrência do Sistema Aquífero Cristalino (SAC) e Sedimentar (SAS), conforme NEVES *et al.* (2021), e compartimentos geomorfológicos conforme PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* (2018) (Compartimentos - 1: Mantiqueira, 2: Cachoeiro e 3: Litorâneo) (Cidades - IR: Irupi, G: Guaçuí, A: Alegre, MF: Muniz Freire, JM: Jerônimo Monteiro, CI: Cachoeiro de Itapemirim, I: Itapemirim, M: Marataízes, MS: Mimoso do Sul, C: Castelo, CC: Conceição de Castelo, V: Venda Nova do Imigrante).

FIGURE 1 – Location of the Itapemirim River Catchment with the occurrence areas of the Crystalline and Sedimentary aquifer systems according to NEVES *et al.* (2021), and geomorphological sectors, according to PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* (2018) (Sectors - 1: Mantiqueira, 2: Cachoeiro, and 3: Litorâneo) (Cities - IR: Irupi, G: Guaçuí, A: Alegre, MF: Muniz Freire, JM: Jerônimo Monteiro, CI: Cachoeiro de Itapemirim, I: Itapemirim, M: Marataízes, MS: Mimoso do Sul, C: Castelo, CC: Conceição de Castelo, V: Venda Nova do Imigrante).

-sal e da produção de rochas ornamentais. O município de Cachoeiro de Itapemirim é um importante polo produtor e exportador de rochas ornamentais do Brasil. A sede desse município, situada na porção central da BRHI, é a principal cidade do sul do Estado, onde se concentra a maior parte da população, com cerca de 185.000 pessoas (BRASIL 2022). No restante da bacia, predominam as atividades agropecuárias e pequenas áreas urbanas.

Conforme a classificação climática de Köppen, a área estudada está sob clima tropical com inverno seco (Aw) e subtropical de altitude: com inverno seco e verão ameno (Cwb) e com inverno seco e verão quente (Cwa) (ALVARES *et al.* 2013). Um fragmento do mapa climático do Espírito Santo (ESPÍRITO SANTO 1999) mostra a distribuição das zonas climáticas na BHRI, divi-

dindo a região em terras quentes, de temperaturas amenas e terras frias, em associação com terras secas, transicionais e chuvosas (Figura 2). Existe uma associação entre a distribuição das temperaturas e das chuvas na região e o relevo, ou seja, as porções montanhosas são mais frescas e chuvosas, enquanto a porção central da bacia, de relevo menos acidentado, é mais quente e seca.

## 2.2 Contexto geológico e hidrogeológico

A maior parte do arcabouço geológico da BHRI é composto por rochas cristalinas, principalmente rochas metamórficas (gnaisse) e ígneas intrusivas (granitoides) (Figura 3), mas também ocorrem, de forma mais restrita, milonitos, mármore, granulitos e charnoquitos (VIEIRA *et*



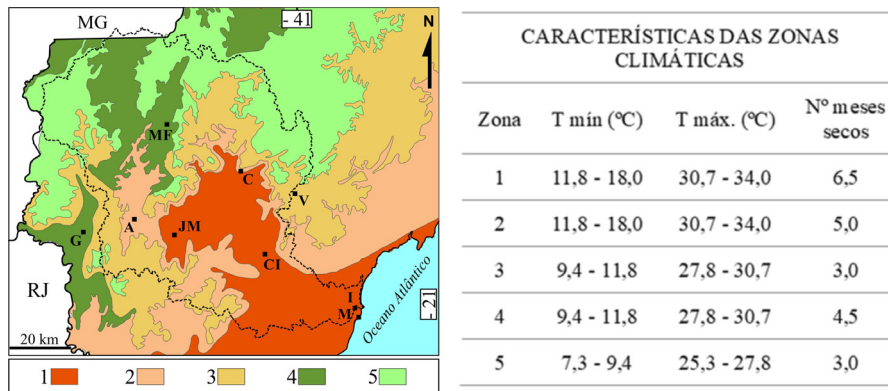


FIGURA 2 – Zoneamento climático na região sul do Estado do Espírito Santo (adaptado de ESPÍRITO SANTO 1999) (Zonas - 1: Terras quentes e secas; 2: Terras quentes e de transição chuvosas-secas; 3: Terras de temperaturas amenas, chuvosas; 4: Terras de temperaturas amenas, chuvosas-secas e 5: Terras frias e chuvosas) (Cidades: letras maiúsculas dentro do mapa - ver legenda na figura 1).

FIGURE 2 – Climatic zones in the south region of Espírito Santo State (adapted from ESPÍRITO SANTO 1999) (Zones - 1: dry and hot lands; 2: hot lands in wet-dry transition; 3: rainy lands with mild temperatures; 4: rainy and dry lands with mild temperatures; and 5: cold-wet lands) (Cities: capital bold letters inside the map - see legend figure 1).

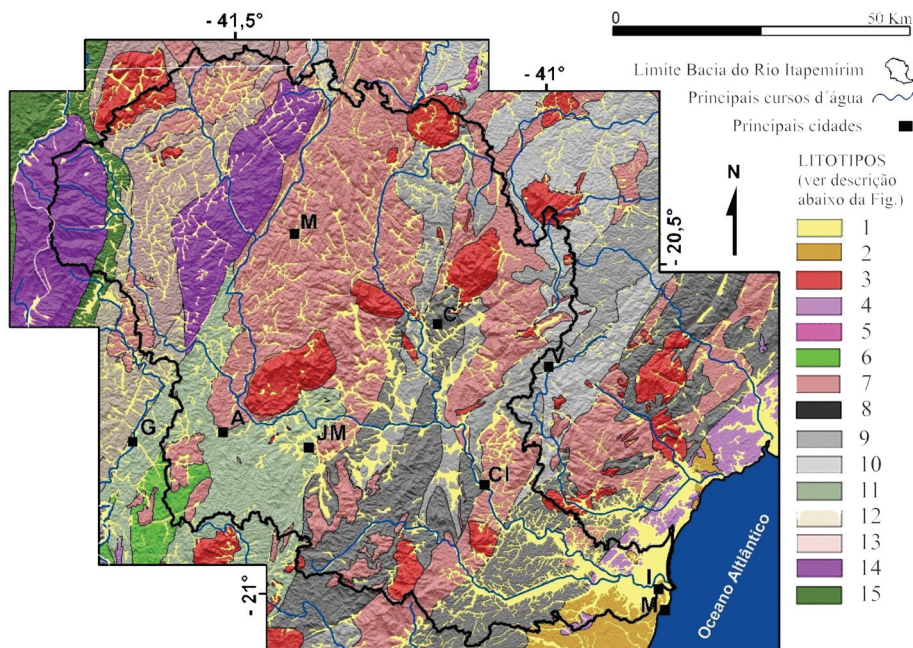


FIGURA 3 - Mapa geológico simplificado da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim (BHRI), com unidades litológicas do embasamento cristalino (VIEIRA *et al.* 2018) e coberturas sedimentares (PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* 2018) (1: depósitos aluviais; 2: Formação Barreiras; 3: granitoides; 4: charnockitos; 5: granitoides pouco foliados; 6: ortogranulitos; 7: ortognaisses, tonalitos e granodioritos; 8: gnaisses com quartzitos, calciossilicáticas e anfíbolitos; 9: gnaisses com anfíbolitos, calciossilicáticas e mármore; 10: gnaisses quartzosos; 11: gnaisses e anfíbolitos; 12: gnaisses e kinzingitos; 13: biotita xistos com metavulcânicas e gnaisses quartzíticos; 14: gnaisses miloníticos e 15: granulitos) (Cidades: letras maiúsculas dentro do mapa - ver legenda na figura 1).

FIGURE 3 – Simplified geological map of the Itapemirim River Catchment, with lithological units of the crystalline basement (VIEIRA *et al.* 2018) and the sedimentary covers (PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* 2018) (1: alluvial deposits; 2: Barreiras Formation; 3: granitoids; 4: charnockites; 5: weakly foliated granitoids; 6: orthogranulites; 7: orthogneisses; 8: gneisses with quartzite, calciosilicates and amphibolites; 9: gneisses with amphibolites; 10: gneisses and quartzite; 11: gneisses and amphibolites; 12: gneiss and kinzingites; 13: biotite schist with metavolcanic rocks and quartzitic gneisses; 14: mylonite gneisses; and 15: granulites) (Cities: capital bold letters inside the map - see legend figure 1).

al. 2018, SANTIAGO *et al.* 2020). As coberturas sedimentares são compostas pelos sedimentos semiconsolidados da Formação Barreiras (WEST & MELO 2020, SANTIAGO *et al.* 2023) e por depósitos inconsolidados coluviais, fluviais e litorâneos.

O relevo é acidentado na maior parte da região, com serras, morros e morrotes pertencentes ao extremo norte da Serra da Mantiqueira (CALEGARI *et al.* 2021), e que compõem o compartimento morfoestrutural Mantiqueira (PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* 2018), onde está a porção da Alta Bacia do Rio Itampemirim – Alta BHRI (Figura 1). Na porção da Média BHRI, referida como Compartimento Cachoeiro (PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* 2018), o relevo é mais suave e predominam mares de morros, onde há maior acúmulo de coberturas sedimentares. Próximo à linha de costa, nos domínios do Compartimento Litorâneo (PEIXOTO-OLIVEIRA *et al.* 2018), as rochas cristalinas estão cobertas pela Formação Barreiras, onde ocorrem as colinas com topos aplainados dos Tabuleiros Costeiros (GATTO *et al.* 1983). Os sedimentos fluviais ocorrem geralmente alinhados ao longo das drenagens principais e compõem corpos mais amplos junto à área litorânea. Os limites entre os compartimentos morfoestruturais são separados por lineamentos estruturais e a presença de áreas de deposição sedimentar é condicionada por esse arranjo. Portanto, a geomorfologia da área controla também a distribuição dos sistemas aquíferos.

No Embasamento Cristalino, área de ocorrência do SAC, a água subterrânea percola tanto nas discontinuidades (como juntas, falhas e foliações) da rocha sã, não alterada, quanto no manto de intemperismo sobreposto a ela. Já o Sistema Aquífero Sedimentar (SAS) é um sistema aquífero de porosidade que ocorre nas áreas com coberturas sedimentares cenozoicas, onde a água flui através dos espaços intergranulares.

A distribuição dos tipos hidroquímicos na região acompanha a compartimentação geológica e geomorfológica: na porção da Alta BHRI as águas são bicarbonatadas cálcicas e cálcicas-magnesianas, enquanto na Média BHRI predominam as cloretadas sódicas e bicarbonatadas sódicas (NEVES *et al.* 2021). Na região da Alta BHRI, a composição da água subterrânea é governada essencialmente pelo intemperismo de rochas silicáticas. Por outro lado, na Média BHRI, as características hidroquímicas são influenciadas também pela presença de rochas carbonáticas,

como mármores e calciossilicáticas. As condições climáticas, com temperaturas mais altas e menor umidade do ar na Média BHRI, topograficamente mais rebaixada, também causam enriquecimento mineral em decorrência da evaporação da água que infiltra no solo.

Estudos isotópicos conduzidos por OLIVEIRA *et al.* (2022) mostram que a porção da Alta BHRI é uma importante área de recarga de águas subterrâneas. Essas águas fluem para a porção central da Média BHRI, onde assinaturas isotópicas semelhantes às da água da chuva indicam tempo de renovação muito curto, mas também há águas com maior tempo de residência, indicando recarga regional. De fato, o tempo de residência da água subterrânea em terrenos cristalinos pode variar muito em locais próximos; há idades de 80 anos ao lado de águas de 2,5 anos desde a infiltração no sistema aquífero (OLIVEIRA *et al.* 2022), evidenciando fontes de recarga diversas e fluxos locais e regionais, além de misturas a partir das diversas fontes. Em terrenos cristalinos do Sri-Lanka, PRIYADARSHANEE *et al.* (2022) descrevem situação análoga, onde aquíferos sedimentares são recarregados por águas com tempo de residência de mais de 50 anos, que infiltraram em terrenos cristalinos de porções elevadas e percolaram ao longo de caminhos de fluxo regionais formados por zonas de fraturas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de água subterrânea foram coletadas em 38 poços tubulares profundos que exploram o Sistema Aquífero Cristalino (SAC) na área de abrangência da BHRI (Figura 4). A profundidade dos poços varia entre 12 e 200 m, com média de cerca de 72 m. Essa informação foi coletada por meio de entrevista aos proprietários, no momento da visita aos poços, pois raramente o dado consta nos cadastros oficiais.

Foram coletadas de duas a três amostras em momentos diferentes, compondo repetições do mesmo ponto de amostragem, porém, em função de dificuldades de acesso aos poços (geralmente em propriedades privadas), em alguns pontos foi possível realizar apenas uma amostragem. Assim, considerando-se as repetições, foram coletadas 62 amostras de água subterrânea após as análises dos parâmetros de campo. Em cada amostragem, foi coletado 1 L de água para envio e armazenamento em laboratório. A coleta e armazenamento de amostras seguiram os procedimentos prescritos

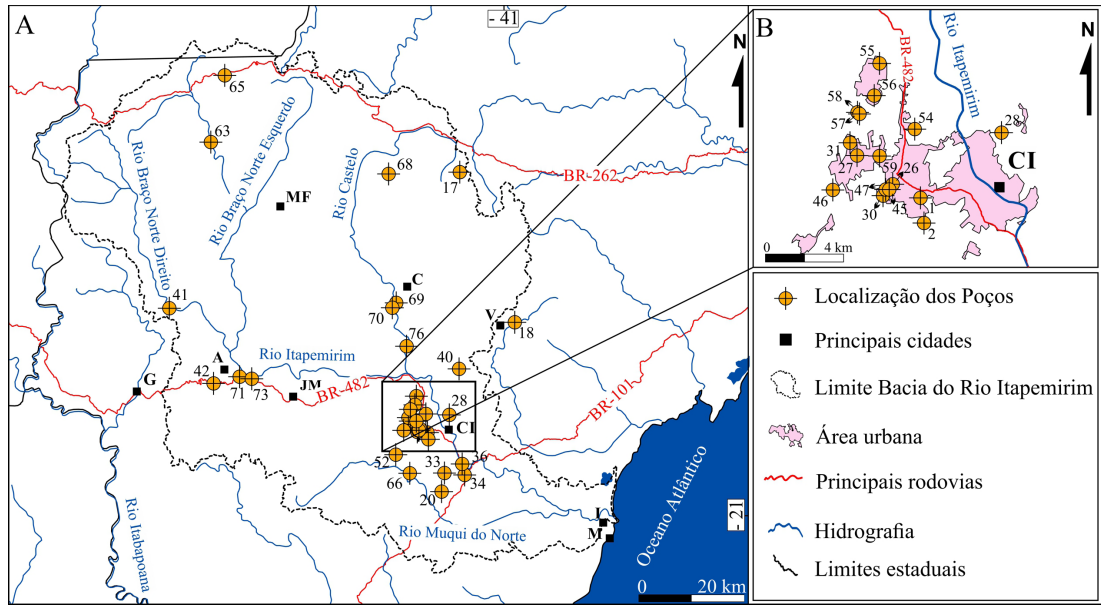


FIGURA 4 – Localização dos poços tubulares profundos que serviram de pontos de coleta da água subterrânea na BHRI (conforme NEVES *et al.* 2021) (Cidades: letras maiúsculas dentro do mapa - ver legenda na figura 1).

FIGURE 4 – Location of the wells that served as groundwater sampling points in the Itapemirim River Catchment (after NEVES *et al.* 2021). (Cities: capital bold letters inside the map - see legend figure 1).

pela NBR 9898/87 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ABNT 1987). Houve cuidado para não coletar água estagnada, buscando sempre realizar amostragem nos poços em bombeamento e em locais o mais próximo possível da boca do poço. Os frascos passaram por rigoroso procedimento de limpeza com solução de ácido nítrico e água ultrapura.

Em campo, com equipamento multiparâmetro Hanna Instruments (modelo HI9829-01042), foram medidos pH, condutividade elétrica (CE) (em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e teor de sólidos totais dissolvidos (STD) (em  $\text{mg L}^{-1}$ ); a turbidez (Turb) (em Unidade de Turbidez Formazina – FTU), foi medida com um turbidímetro portátil Hanna Instruments (modelo HI93703). As amostras foram filtradas com membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , acidificadas com ácido nítrico ultrapuro ( $\text{HNO}_3$ ) até atingir pH menor do que 2,0 e mantidas sob refrigeração até a realização das demais análises.

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinação de Ca, Mg, Na, Fe e Mn (em  $\text{mg L}^{-1}$ ) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada para determinação de Pb, Zn, Cd e Co (em  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os dados obtidos foram comparados com os valores máximos permitidos (VMP) para diferentes

tipos de uso, conforme a Resolução 396/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL 2008), enquanto a Turbidez (turb.) possui valores máximos determinados pela Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde (BRASIL 2021).

#### 4 RESULTADOS

A tabela 1 mostra a estatística descritiva dos parâmetros físicos e químicos da água subterrânea coletada em poços tubulares profundos nos terrenos cristalinos da BHRI (os dados brutos podem ser consultados no Material Suplementar). Os valores são comparados com os valores máximos permitidos (VMP) pela Resolução 396/2008 do CONAMA (BRASIL 2008), que define o enquadramento das águas subterrâneas em função dos tipos de uso. O Ca e o Mg não possuem VMPs, pois constituem elementos mineralizadores das águas naturais. Por outro lado, os STD, Na, Fe e Mn são regulados e ficaram acima do VMP para, pelo menos, um dos tipos de uso previstos na normativa. Os teores de Cd, Co, Pb e Zn também são regulados, mas não foram registrados teores acima do VMP para nenhum tipo de uso.

A tabela 2 mostra os coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados. Os teores

TABELA 1 – Parâmetros físicos e químicos da água subterrânea nos terrenos cristalinos da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim – BHRI (Turb: turbidez, CE: condutividade elétrica, STD: sólidos totais dissolvidos, VMP: valor máximo permitido, CH: consumo por humanos, DA: dessedentação de animais, IR: irrigação, RE: recreação).

TABLE 1 – Groundwater physical and chemical parameters in the crystalline terrains of the Itapemirim River Catchment (Turb: turbidity, CE: electrical conductivity, STD: total dissolved solids, VMP: maximum permitted limit, CH: consumption by humans, DA: consumption by animals, IR: irrigation, RE: recreation).

Parâmetro	unidade medida	média	mediana	desv.pad	v.min.	v.máx.	VMPs Res. CONAMA 396/2008			
							CH	DA	IR	RE
Turb	FTU	6,01	0,10	22,38	0,00	122,67	---	---	---	---
pH	---	6,80	6,63	0,66	4,96	8,09	---	---	---	---
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	470,07	241,67	481,57	13,44	1.712,33	---	---	---	---
STD	$\text{mg L}^{-1}$	285,23	130,49	321,87	5,81	1.254,33	1.000	---	---	---
Ca	$\text{mg L}^{-1}$	35,42	18,10	43,22	0,22	182,75	---	---	---	---
Mg	$\text{mg L}^{-1}$	4,83	1,03	9,14	0,00	38,44	---	---	---	---
Na	$\text{mg L}^{-1}$	47,30	16,08	62,67	0,96	231,98	200	---	---	300
Fe	$\text{mg L}^{-1}$	0,59	0,01	2,60	0,00	16,03	0,30	---	5,00	0,30
Mn	$\text{mg L}^{-1}$	0,41	0,01	1,47	0,00	7,01	0,10	0,05	0,20	0,10
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,32	0,00	1,20	0,00	8,37	---	1.000	50	---
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,03	0,00	0,04	0,00	0,13	5,00	50	10	5
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,52	0,41	0,53	0,00	2,34	10	100	5.000	50
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	4,87	0,00	16,06	0,00	118,48	5.000	24.000	2.000	5.000

TABELA 2 – Correlação entre parâmetros da água subterrânea em rochas cristalinas da Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim – BHRI (CE: condutividade elétrica, Turb.: turbidez, STD: sólidos totais dissolvidos). Legenda de cores: azul = correlação baixa; laranja = correlação média; vermelho = correlação alta.

TABLE 2 – Correlation between groundwater quality parameters in crystalline rocks of the Itapemirim River Catchment (CE: electrical conductivity, Turb.: turbidity, STD: total dissolved solids). Color legend: blue = low correlation, orange = intermediate correlation, red = high correlation

	pH	CE	STD	Turb	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Co
pH	1,0	0,2	0,1	-0,1	0,1	0,0	0,2	-0,2	-0,1	-0,2	0,4	-0,4	-0,3
CE		1,0	0,7	0,0	0,5	0,2	0,8	-0,2	-0,1	0,1	0,8	-0,3	0,1
STD			1,0	0,0	0,9	0,4	0,9	-0,2	-0,1	0,0	0,8	-0,1	0,1
Turb				1,0	0,0	0,0	-0,1	0,4	0,8	-0,1	-0,3	0,1	0,9
Ca					1,0	0,4	0,9	-0,2	-0,1	0,0	0,7	0,0	0,1
Mg						1,0	0,1	-0,1	-0,1	0,3	0,5	0,0	-0,1
Na							1,0	-0,2	-0,2	0,0	0,9	-0,2	0,1
Fe								1,0	0,8	-0,1	-0,1	-0,1	0,1
Mn									1,0	-0,1	-0,1	0,1	0,9
Pb										1,0	-0,1	-0,3	0,0
Zn											1,0	-0,1	-0,1
Cd												1,0	0,1
Co													1,0

de Ca, Na, Mg e Zn possuem correlação positiva média a alta e são os elementos responsáveis pela elevação dos STD e da CE; enquanto outro grupo de parâmetros com alta correlação positiva é formado pela turbidez e os teores de Fe, Mn e Co dissolvidos.

Os parâmetros que ficaram acima dos VMPs segundo o CONAMA (BRASIL 2008), ou seja, Fe, Mn, STD e Na, além da turbidez, regulada pela Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde (BRASIL 2021) foram plotados em mapa (Figura 5), para verificar a distribuição espacial das variáveis que ul-



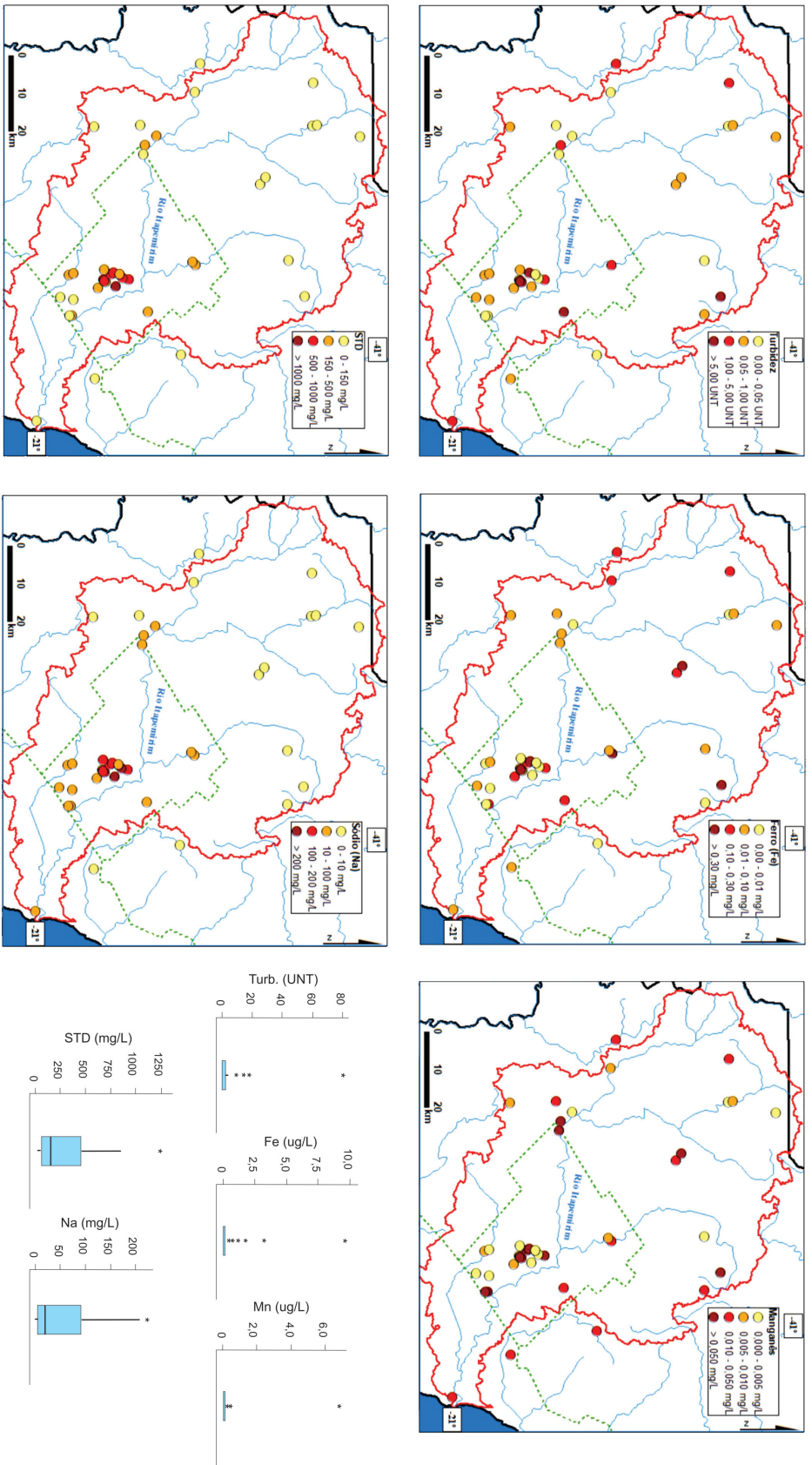


FIGURA 5 – Valores de turbidez e concentrações de Fe, Mn, sólidos totais dissolvidos (STD) e Na na água subterrânea da BHRL, com gráficos *box-plot* mostrando os padrões de distribuição estatística dos dados (Ver também correlação entre as variáveis na tabela 2).

FIGURE 5 – Turbidity values and concentrations of Fe, Mn, total dissolved solids (TDS), and Na in the Itapemirim River Catchment, with *box-plot* graphs showing the statistical distribution patterns of the data (also see data correlation in table 2).



trapassaram o limiar de, pelo menos, um tipo de uso da água. É notável que o grupo formado por Fe, Mn e turbidez (que possuem correlação alta, conforme a tabela 2) não obedece a um padrão definido de distribuição de valores, enquanto os teores elevados de STD e Na concentram-se na porção central da BHRI.

## 5 DISCUSSÃO

Os altos teores de STD na porção central da BHRI (Figura 5) indicam ocorrências de salinização da água, que chega a se tornar imprópria para consumo por humanos em alguns pontos. Esse enriquecimento acompanha o aumento da CE e dos teores de Ca e Mg, que são componentes naturais das águas subterrâneas, geralmente fornecidos pelo intemperismo de silicatos e/ou carbonatos (HEM 1985). O Na também contribui com a elevação do STD nessas águas, sendo que ambos ocorrem acima do VMP pela Resolução CONAMA 396/2008, destacadamente na porção central da BHRI.

As águas mais mineralizadas nessa porção da área (Média BHRI), em contraste com as áreas elevadas onde a mineralização é baixa, já foram descritas por NEVES *et al.* (2021). Segundo esses autores, na porção da Alta BHRI ocorrem águas bicarbonatadas cálcicas e cálcicas-magnesianas, enquanto na Média BHRI predominam as cloretadas e bicarbonatadas sódicas. Tais variações são relacionadas às variações geomorfológicas, litológicas e climáticas da região, além do maior tempo de residência da água subterrânea (OLIVEIRA *et al.* 2022). Padrão semelhante foi verificado em outras regiões de terrenos cristalinos (e.g. KUMAR & JAMES 2016), pois é comum que a interação rocha-água eleve a concentração de Ca, Mg, Na e K no sentido do fluxo subterrâneo, ou seja, das áreas topograficamente elevadas para as partes baixas. Isso decorre da mudança no gradiente hidráulico, que diminui conforme o relevo se torna mais aplainado. Em terrenos cristalinos, a recarga pode provir de água meteórica infiltrada em locais distantes, de topografia mais elevada, e fluir ao longo de descontinuidades no embasamento cristalino quando elas formam zonas de fluxo regionais.

Os teores de Fe e Mn, junto aos valores de turbidez, seguem um padrão de distribuição muito diferente dos parâmetros discutidos acima (Ca, Mg, Na e STD), pois valores altos estão distribuídos em vários pontos da bacia, incluindo as porções da Alta BHRI e não apenas na porção central (Figura

5). O Co é outro metal que mostra comportamento semelhante ao do Mn, com o qual possui alta correlação positiva. Embora o Co não ultrapasse os VMPs, sua presença indica pontos de restrição ao uso da água em função da solubilização local de metais potencialmente tóxicos que o acompanham, tais como Pb, Zn, Cu, Ni e Ba (HEM 1985).

A associação entre o Mn e o Fe na água subterrânea é muito comum, pois ambos participam de processos redox durante o intemperismo dos minerais (HEM 1985). Quando o Mn bivalente é liberado em solução aquosa durante o intemperismo, ele é um pouco mais estável à oxidação do que o Fe ferroso. Porém, se estiver em contato com a atmosfera, será precipitado como uma crosta de óxido, compondo incrustações que geralmente contêm uma quantidade substancial de ferro coprecipitado. HOMONCIK *et al.* (2010) relatam que o comportamento do Fe pode afetar a solubilidade do Mn, pois ele entra em solução quando o Fe é reduzido e, ao contrário, quando os óxidos de Fe se formam, há sorção do Mn nesses minerais.

Vários trabalhos mostram que o Fe e o Mn na água subterrânea podem ser provenientes da própria rocha ou sedimento que compõe o aquífero. O Fe pode ser liberado de minerais máficos presentes nas rochas ígneas e metamórficas, como piroxênios, anfibólios, biotita, magnetita e, principalmente, olivina (HEM 1985). Porém, esses elementos são insolúveis em seu estado oxidado e apenas estarão presentes na água subterrânea quando as condições do meio são redutoras (HAMER *et al.* 2020).

Portanto, a simples presença desses minerais na rocha não é fator determinante para sua solubilização, a qual depende das condições de oxirredução e do pH do meio. Flutuações sazonais do nível freático em aquíferos sedimentares rasos explicam as alterações nas condições redox na interface zona vadosa-zona freática, promovendo a dissolução cíclica de minerais ferrosos e férricos (USMAN *et al.* 2021). CARRETERO & KRUSE (2015) estudaram a origem do Fe e Mn em aquífero sedimentar de uma região costeira na Argentina, atribuindo-a à presença de piroxênios, anfibólios, biotita, óxidos e hidróxidos de Fe e material vulcânico. Os autores não observaram relação entre as concentrações de metais, nem entre si, nem com o pH e o Eh, atribuindo o fato a um estado de desequilíbrio redox.

O conteúdo de matéria orgânica pode causar mudanças ambientais que promovem a solubilização do Fe e Mn (STENVIK *et al.* 2022), podendo também ocorrer amônia e turbidez elevada asso-

ciadas àqueles metais (ADEYEYE *et al.* 2020). As bactérias anaeróbias desempenham um papel eficaz na redução dos óxidos de ferro (KHOZYEM *et al.* 2019) e a recarga a partir de chuva ácida também é um fator a ser considerado como contribuinte para a solubilização e enriquecimento desses metais na água subterrânea (USMAN *et al.* 2021).

Alguns autores apontam o tempo de residência e flutuações do nível d'água como fatores que favorecem a dissolução do Fe e Mn em aquíferos sedimentares (ZHANG *et al.* 2020) e também nos cristalinos (ADEYEYE *et al.* 2020). Porém, na área aqui estudada, o tempo de residência no aquífero parece influenciar a concentração dos íons principais, mas não dos traços, como Fe e Mn. O modelo de fluxo em aquíferos fraturados apresentado por BOCHET *et al.* (2020) pode explicar a ocorrência local e aparentemente aleatória de águas ricas em Fe e Mn em aquíferos fraturados, contrastando com o enriquecimento mineral das águas rumo às porções de topografia rebaixada. Os autores propõem que as intersecções de conjuntos de fraturas em subsuperfície formam pontos com flutuações das condições oxidantes e redutoras que, juntamente com a ação de microorganismos, pode favorecer localmente e esporadicamente a solubilização ou precipitação desses metais. Assim, os poços que produzem águas ricas em Fe e Mn podem estar distribuídos aleatoriamente em uma área e um único poço pode encontrar soluções com diferentes potenciais de oxirredução em diferentes profundidades (HEM 1985).

Acredita-se que o Fe e Mn presentes na água subterrânea (que estão influenciando na turbidez) de diversos poços distribuídos aleatoriamente pela BHRI, são de origem natural e provêm de óxi-hidróxidos precipitados nas descontinuidades das rochas cristalinas por onde a água de recarga percola. Ocorrências de minério de Mn de alto teor na região da Alta BHRI foram estudadas por BELLON *et al.* (2019) e atribuídas a processos de enriquecimento supergênico, enquanto CALEGARI *et al.* (2020), mostram a ocorrência de películas de óxidos de Mn (que se associam aos de Fe) preenchendo descontinuidades das rochas, como falhas e fraturas na região sul do Espírito Santo.

Os teores de Fe e Mn tornam a água imprópria para diversos tipos de uso em vários pontos distribuídos de forma aparentemente aleatória ao longo da BHRI. Embora o Fe seja um elemento essencial no metabolismo de animais e plantas, em quantidades excessivas forma precipitados de oxi-hidróxidos que atribuem cor à água, mancham

roupas e causam incrustação nos encanamentos, sendo, portanto, indesejável no abastecimento doméstico e industrial. Estudos têm mostrado que o Mn pode causar efeitos neurotóxicos em crianças (BOUCHARD *et al.* 2007) e pode estar associado à presença de outros metais perigosos nas águas subterrâneas (BONDU *et al.* 2018). Alguns autores (*e.g.* ZHANG *et al.* 2020, USMAN *et al.* 2021) alertam sobre a possibilidade de liberação de As na água subterrânea, caso este elemento esteja adsorvido em minerais de Fe e Mn, agravando as condições de qualidade da água. O As não foi determinado no presente trabalho e não se espera encontrar esse tipo de contaminante na área estudada; porém, recomenda-se sua investigação em locais com anomalias de Fe e Mn, tendo em vista a periculosidade do elemento. Outro parâmetro não avaliado, mas cujo estudo é recomendado, é o fluoreto, pois esse ânion já foi identificado em teores elevados na água subterrânea de terrenos cristalinos (*e.g.* HALLET *et al.* 2015).

Apesar de muitos dos constituintes acima poderem ter origem natural a partir das próprias rochas que compõem os aquíferos, é importante destacar que a interferência humana deve ser considerada. Por exemplo, a corrosão do revestimento metálico de poços mais antigos pode adicionar Fe à água bombeada (HEM 1985). Apesar de existir tratamento para diminuir os teores de Fe dissolvido, tornando a água mais palatável, esses poços estão sujeitos ao crescimento de ferrobactérias, microorganismos que se alimentam de Fe. Essas bactérias podem revestir o interior do revestimento ou qualquer outra parte submersa dos encanamentos. Em áreas onde a presença de Fe dissolvido é comum, a manutenção dos poços por meio de limpeza e desinfecção é procedimento obrigatório para evitar esse e outros tipos de contaminação. Além disso, o monitoramento da qualidade da água para verificar sua adequação aos diversos tipos de uso previstos nas normativas ambientais constitui uma rotina que deve ser seguida por usuários e órgãos gestores.

## 6 CONCLUSÕES

A água subterrânea dos terrenos cristalinos do sul do Estado do Espírito Santo apresenta teores de Cd, Co, Pb e Zn dentro da faixa permitida para os diversos tipos de uso previstos na Resolução CONAMA 396/2008. Por outro lado, os teores de Fe, Mn e Na, além da turbidez e STD estão acima do valor máximo permitido para determinados usos conforme a citada resolução.

O padrão de distribuição dos valores desses parâmetros ao longo da área estudada varia de forma diferente. O aumento do STD e Na, assim como os demais constituintes essenciais das águas subterrâneas, obedece aos controles geomorfológico, litológico e climático, com enriquecimento na porção central da bacia hidrográfica. De forma diferente, o Fe, o Mn e a turbidez apresentam valores anômalos distribuídos de forma aleatória pela bacia, provavelmente devido ao enriquecimento pedogenético de perfis lateríticos e controle estrutural local. É possível que a falta de manutenção adequada dos poços também contribua com tais alterações.

## 7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP (convênio 01.10.0808.00), pelo financiamento do projeto HIDROFRAT – Hidrogeologia de Aquíferos Fraturados, que possibilitou a realização desse trabalho. Aos pareceristas da revista Derbyana, pelas sugestões apresentadas.

## 8 REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1987. *Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores: 9898*. ABNT, Rio de Janeiro, 22 p.
- ADEYEYE, O.; XIAO, C.; ZHANG, Z.; LIANG, X. 2020. State, source and triggering mechanism of iron and manganese pollution in groundwater of Changchun, Northeastern China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192: 619. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08571-0>
- ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; GONÇALVES, J.L.M.; SPAROVEK, G. 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6): 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- BELLON, U.D.; VINCO, J.H.; GUIMARÃES, D. 2019. Análise mineraloquímica do minério manganêsífero de Guaçuí (ES). In: UFMG, ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 28, Belo Horizonte, *Trabalhos*. Disponível em <https://www.entmme2019.entmme.org/download-trabalhos/>. Acessado em 13 nov. 2023.
- BOCHET, O.; BETHENCOURT, L.; DUFRESNE, A.; FARASIN, J.; PÉDROT, M.; LABASQUE, T.; CHATTON, E.; LAVENANT, N.; PETTON, C.; ABBOTT, B.W.; AQUILINA, L.; LE BORGNE, T. 2020. Iron-oxidizer hotspots formed by intermittent oxic–anoxic fluid mixing in fractured rocks. *Nature Geoscience*, 13: 149-155. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0509-1>
- BONDU, R.; CLOUTIER, V.; ROSA, E. 2018. Occurrence of geogenic contaminants in private wells from a crystalline bedrock aquifer in western Quebec, Canada: Geochemical sources and health risks. *Journal of Hydrology*, 559: 627-637. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.042>
- BOUCHARD, M.; LAFOREST, F.; VANDELAC, L.; BELLINGER, D.; MERGLER, D. 2007. Hair manganese and hyperactive behaviours: pilot study of school age children exposed through tap water. *Environmental Health Perspectives*, 115: 122–127. <https://doi.org/10.1289/ehp.9504>
- BRASIL. MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. 2008. *Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008*. Seção 1: 64 - 68. Disponível em <http://conama.mma.gov.br/atos-normativos-sistema>. Acessado em 13 nov. 2023.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. GABINETE DO MINISTRO. 2021. *Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021*. Diário Oficial da União, Edição 85, Seção 1: 127. Disponível em <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acessado em 29 out. 2023.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO E ORÇAMENTO. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2022. *Cachoeiro de Itapemirim*. Disponível em <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/es/cachoeiro-de-itapemirim/panorama>. Acessado em 20 fev. 2024.


- CALEGARI, S.S.; AIOLFI, T.R.; NEVES, M.A.; SOARES, C.C.; MARQUES, R.A.; CAXITO, F. 2020. Filling materials in brittle structures as indicator of Cenozoic tectonic events in Southeastern Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ*, 43(2): 237-254. [https://doi.org/10.11137/2020\\_2\\_237\\_254](https://doi.org/10.11137/2020_2_237_254)
- CALEGARI, S.S.; PEIFER, D.; NEVES, M.A.; CAXITO, F.A. 2021. Post-Miocene topographic rejuvenation in an elevated passive continental margin not characterized by a sharp escarpment (northern end of the Mantiqueira Range, Brazil). *Geomorphology*, 393: 107946. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2021.107946>
- CARRETERO, S.; KRUSE, E. 2015. Iron and manganese content in groundwater on the northeastern coast of the Buenos Aires Province, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 73: 1983-1995. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3546-5>
- DEWANDEL, B.; LACHASSAGNE, P.; ZAIDI, F.K.; CHANDRA, S. 2011. A conceptual hydrodynamic model of a geological discontinuity in hard rock aquifers: Example of a quartz reef in granitic terrain in South India. *Journal of Hydrology*, 405: 474-487. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.050>
- ESPÍRITO SANTO. SECRETARIA DE ESTADO DO PLANEJAMENTO – SEPLAN. 1999. *Zonas Naturais do Espírito Santo: uma regionalização do Estado, das microrregiões e dos municípios*. Disponível em <https://incaper.es.gov.br/zonas-naturais-do-estado-do-espírito-santo-em-sombreamento-de-relevo-2#prettyPhoto>. Acessado em 03 nov. 2023.
- ESPÍRITO SANTO. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. AGÊNCIA ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. 2018. *Plano Estadual de Recursos Hídricos do Espírito Santo (PERH/ES)*. Macroproduto 5: Documento Consolidado do Plano Estadual de Recursos Hídricos - Caderno Diagnóstico. AGERH, Vitória, 81 p. Disponível em <https://perh.es.gov.br>. Acessado em 05 dez. 2022.
- GATTO, L.C.S.; RAMOS, V.L.S.; NUNES, B.T.A.; MAMEDE, L.; GÓES, M.H.B.; MAURO, C.A.; ALVARENGA, S.M.; FRANCO, E.M.S.; QUIRICO, A.F.; NEVES, L.B. 1983. Geomorfologia. In: H.F. Moreira (ed.) *Projeto RADAMBRASIL*, v. 32, MME SG, Rio de Janeiro.
- HALLETT, B.M.; DHARMAGUNAWARDHANE, H.A.; ATAL, S.; VALSAMI-JONES, E.; AHMED, S.; BURGESS, W.G. 2015. Mineralogical sources of groundwater fluoride in Archaean bedrock/regolith aquifers: Mass balances from southern India and north-central Sri Lanka. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4: 111-130. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2014.10.003>
- HAMER, K.; GUDENSCHWAGER, I.; PICHLER, T. 2020. Manganese (Mn) concentrations and the Mn-Fe relationship in shallow groundwater: implications for groundwater monitoring. *Soil System*, 4: 49. <https://doi.org/10.3390/soilsystems4030049>
- HARTE, P.T.; AYOTTE, J.D.; HOFFMAN, A.; RÉVÉSZ, K.M.; BELAVAL, M.; LAMB, S.; BÖHLKE, J.K. 2012. Heterogeneous redox conditions, arsenic mobility, and groundwater flow in a fractured-rock aquifer near a waste repository site in New Hampshire, USA. *Hydrogeology Journal*, 20: 1189-1201. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0844-4>
- HEM, J. D. 1985. *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water*. USGS, Alexandria, 264 p. Disponível em <https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>. Acessado em 31 out. 2023.
- HOMONCIK, S.C.; MACDONALD, A.M.; HEAL, K.V.; DOCHARTAIGH, B.É.Ó.; NGWENYA, B.T. 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment*, 408: 2467-2473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.017>
- KHOZYEM, H.; HAMDAN, A.; TANTAWY, A.A.; EMAM, A.; ELBADRY, E. 2019. Distribution and origin of iron and manganese in groundwater: case study, Balat-Teneida area, El-Dakhla Basin, Egypt. *Arabian Journal of Geosciences*, 12: 523. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4689-1>





- KUMAR, P.J.S.; JAMES, E.J. 2016. Identification of hydrogeochemical processes in the Coimbatore district, Tamil Nadu, India. *Hydrological Sciences Journal – Journal des Sciences Hydrologiques*, 61(4): 719-731. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1022551>
- MACHIWAL, D.; JHA, M.K. 2015. Identifying sources of groundwater contamination in a hard-rock aquifer system using multivariate statistical analyses and GIS-based geostatistical modeling techniques. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4: 80–110. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2014.11.005>
- NEVES, M.A.; OLIVEIRA, M.S.M.; HIRATA, R.C.A.; BERTOLO, R.A.; CAXITO, F.A.; CALEGARI, S.S. 2021. Hidrogeoquímica do sistema aquífero cristalino no sul do estado do Espírito Santo – Brasil. *Geologia USP*, 21(4): 3-4. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v21-168752>.
- NIYAZI, B.A.M.; RAJMOHAN, N.; MASOUD, M.H.Z.; ALQARAWY, A.M.; ELFEKI, A.; RASHED, M. 2023. Hydrochemistry and its relationship with groundwater flow and geology in Al Madinah Al Munawarah Province, Kingdom of Saudi Arabia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 47: 101437. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2023.101437>
- OLIVEIRA, M.S.M.; NEVES, M.A.; CAXITO, F.A.; MOREIRA, R.M. 2022.  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ , and  $^3\text{H}$  isotopic data for understanding groundwater recharge and circulation systems in crystalline rocks terrain of Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 116: 103794. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103794>
- PEIXOTO-OLIVEIRA, J.; NEVES, M.A.; CALEGARI, S.S.; GUADAGNIN, F. 2018. Compartimentação morfoestrutural da bacia hidrográfica do Rio Itapemirim, sul do Estado do Espírito Santo. *Geologia USP*, 18(2): 57–70. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18-134749>.
- PRIYADARSHANEE, K.S.G.S.; PANG, Z.; EDIRISINGHE, E.A.N.V.; DHARMAGUNAWARDHANE, H.A.; PITAWALA, H.M.T.G.A.; GUNASEKARA, J.D.C.; TILAKARATHNA, I.A.N.D.P. 2022. Deep groundwater recharge mechanism in the sedimentary and crystalline terrains of Sri Lanka: A study based on environmental isotope and chemical signatures. *Applied Geochemistry*, 136: 105174. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105174>
- ROQUES, C.; AQUILINA, L.; BOUR, O.; MARECHAL, J.C.; DEWANDEL, B.; PAUWELS, H.; LABASQUE, T.; VERGNAUD-AYRAUD, V.; HOCHREUTENER, R. 2014. Groundwater sources and geochemical processes in a crystalline fault aquifer. *Journal of Hydrology*, 519: 3110–3128. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.10.052>.
- SANTIAGO, R.; CAXITO, F.A.; PEDROSA-SOARES, A.C.; NEVES, M.A.; DANTAS, E.L. 2020. Tonian island arc remnants in the northern ribeira orogen of western gondwana: the Caxixe batholith (Espírito Santo, Brazil). *Precambrian Research*, 1: 105944. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105944>.
- SANTIAGO, R.; MARIN, F.B.; CAXITO, F.A.; NEVES, M.A.; RANGEL, C.V.G.T.; CALEGARI, S.; LANA, C. 2023. Detrital zircon U–Pb analysis indicate a provenance shift on the Neogene Barreiras formation, Atlantic coast of Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 131: 104626. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2023.104626>
- STENVIK, L.; HILMO, B.O.; FRENGSTAD, B.S. 2022. Elevated manganese concentrations in groundwater wells after longtime abstraction with bank filtration: developing and testing of a sorption model for Ringerike waterworks, Norway. *Hydrogeology Journal*, 30: 2059–2071. <https://doi.org/10.1007/s10040-022-02538-w>
- UDESANI, W.A.C.; KORALEGEDARA, N.H.; GUNATILAKE, S.K.; LI, S.; XIANGYU ZHU, X.; CHANDRAJITH, R. 2022. Geochemistry of Groundwater in the Semi-Arid Crystalline Terrain of Sri Lanka and its Health Implications among Agricultural Communities. *Water*, 14: 3241. <https://doi.org/10.3390/w14203241>


- USMAN, A.U.; YUSOFF, I.; RAOOV, M.; ALIAS, Y.; HODGKINSON, J.; ABDULLAH, N.; HUSSIN, N.H. 2021. Natural sources of iron and manganese in groundwater of the lower Kelantan River Basin, North-eastern coast of Peninsula Malaysia: water quality assessment and an adsorption-based method for remediation. *Environmental Earth Science*, 80: 425. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09717-0>
- VIEIRA, V.S.; SILVA, M.A.; CORRÊA, T.R.; LOPES, M.H.B. 2018. *Mapa Geológico do Estado do Espírito Santo. Escala 1:400.000*. Disponível em <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/15564>. Acessado em 31 out. 2023.
- WEST, D.C.; MELLO, C.L. 2020. Distribuição da Formação Barreiras na região sul do Espírito Santo e sua relação com a deformação neotectônica. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 21(1): 155-170. <http://dx.doi.org/10.20502/rbg.v21i1.1667>
- ZHANG, Z.; XIAO, C.; ADEYEYE, O.; YANG, W.; LIANG, X. 2020. Source and mobilization mechanism of iron, manganese and arsenic in groundwater of Shuangliang City, Northeast China. *Water*, 12: 534. <https://doi.org/10.3390/w12020534>

*Endereço dos autores:*

Mirna Aparecida Neves\* ( 0000-0002-3611-6414) – Departamento de Geologia / CCENS, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Alto Universitário s.n., Guararema, CEP 29500-000, Alegre, ES, Brasil. *E-mail:* mirnaan@gmail.com

Matheus Serri Moulin de Oliveira ( 0000-0003-4712-7802) – Geólogo, CREA: MG 246567D, Avenida João Monlevade, 633, Pioneiros, CEP 36.492-332, Ouro Branco, MG, Brasil. *E-mail:* matheusserri@hotmail.com

Flávia de Paula Breder ( 0009-0006-6722-0595) – Consultoria Geológica e Ambiental, CREA: MG 226960, Rua Sebastiana Moura, 160, Santa Luzia, CEP 36906-009, Manhuaçu, MG, Brasil. *E-mail:* flavia\_breder@hotmail.com

Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro ( 0000-0002-8731-5093) – Departamento de Química/CCE, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Av. Fernando Ferrari, 514, Campus Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória, ES, Brasil. *E-mail:* mariacarneiro@hotmail.com

\*Autor correspondente

*Artigo submetido em 15 de novembro de 2023, aceito em 4 de março de 2024.*

