



**João Victor Escramozino Benfeita**

**HIDROQUÍMICA DO AQUÍFERO DO MANGUE DE PEDRA –  
ARMAÇÃO DOS BÚZIOS RJ**

**Trabalho Final de Curso  
(Geologia)**

UFRJ  
Rio de Janeiro  
2017



UFRJ

**João Victor Escramozino Benfeita**

**HIDROQUÍMICA DO AQUÍFERO DO MANGUE DE PEDRA- ARMAÇÃO DOS  
BÚZIOS - RJ**

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Geólogo.

Orientadores:

Profa. Dra. Kátia Leite Mansur  
Prof. Dr. Gerson Cardoso da Silva Jr.

Rio de Janeiro

Janeiro 2017

João, Victor E. Benfeita

Hidroquímica do aquífero do Mangue de Pedra,  
Armação dos Búzios - RJ / João Victor Escramozino  
Benfeita - - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2017.

95 p.: il.; 30cm

Trabalho Final de Curso (Geologia) – Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências,  
Departamento de Geologia, 2017.

Orientadores: Kátia Leite Mansur, Gerson Cardoso da  
Silva Jr.

1. Geologia. 2. Setor de Geologia de Engenharia –  
Trabalho de Conclusão de Curso. I. Kátia Leite Mansur,  
UFRJ. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto  
de Geociências, Departamento de Geologia. III. Título.

João Victor Escramozino Benfeita

HIDROQUÍMICA DO AQUÍFERO DO MANGUE DE PEDRA ARMAÇÃO DOS  
BUZIOS - RJ

Trabalho Final de Curso de Graduação em  
Geologia do Instituto de Geociências,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro –  
UFRJ, apresentado como requisito  
necessário para obtenção do grau de  
Geólogo.

Orientadores:

Kátia Leite Mansur Orientador UFRJ  
Gerson Cardoso da Silva Jr.

Aprovada em: 22/02/2017

Por:

---

Orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Kátia Leite Mansur (UFRJ)

---

Orientador Prof. Dr. Gerson Cardoso da Silva Jr. (UFRJ)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Sílvia Regina de Medeiros (UFRJ)

---

Geol<sup>a</sup> M.Sc. Mónica Filipa Sousa Fernandes (UFRJ)

UFRJ  
Rio de Janeiro  
2017

Dedico esse trabalho a todo apoio e paciência de todos da minha família, especialmente ao meu pai João Simões Benfeita e minha mãe Dulcineia Escramozino

## Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ - e todo seu corpo docente que contribuíram para minha formação, e em especial para Professora Dra. Kátia Leite Mansur que me orientou no campo e com toda paciência e dedicação fez com que esse sonho se tornasse realidade e ao Professor Dr. Gerson Cardoso da Silvia Junior que foi suma importância nas análises dos dados e confecção da monografia. E vale um agradecimento especial a banca composta pela Dra. Silvia Regina de Medeiros e Mônica Filipa Sousa Fernandes pela disponibilidade em aceitar o convite para me avaliar.

Agradeço também ao Professor Dr. José Marcus de Oliveira Godoy que disponibilizou o Laboratório de Caracterização de Águas – LABAGUAS – do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, que realizou as análises químicas das amostras sem custo.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ – pela concessão da Bolsa PIBIC - UFRJ durante a vigência da pesquisa.

Agradeço aos meus familiares que deram o apoio psicológico necessário para que eu conquistasse esse sonho, minha mãe Dulcineia Escramozino, meu pai João Simões Benfeita e meus irmãos: Paulo Ricardo Escramozino Benfeita, Álvaro José Lopes Benfeita e sua esposa Cátia Benfeita, e minhas irmãs Marcia Lopes Simões e Elisabeth Simões, e por último mas não menos importante minha namorada Isabelle Mello Guimarães que me apoiou em todos momentos nessa caminhada.

Não poderia deixar de agradecer aos meus irmãos de graduação que tive o prazer de conhecer nessa longa jornada e, em especial, ao grande amigo Pedro Henrique Wailant Pinto o qual foi de extrema importância na minha formação, os amigos João Guilherme, Henrique Valentim, Calvin Tamanqueira, Vitor Menezes, Matheus Cabral, Salomão Alencar, Taís Cidade e Carla Félix que me acompanharam na maior parte da graduação e a toda a turma de Geologia 2013 que me receberam e acompanharam de braços abertos também segue o meu muito obrigado.

E por último agradeço aos meus irmãos de criação, Matheus Thurler, Fernando Apolinario, Danilo Gustavo, Nicolas Laport, Rhudan Mendonça, Rafael Cavalcante e Lucas Nunes, sempre presentes na minha caminhada.

## Resumo

BENFEITA, J.V.E. HIDROQUÍMICA DO AQUÍFERO DO MANGUE DE PEDRA, ARMAÇÃO DOS BÚZIOS - RJ. 2017. 95p. Trabalho Final de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

O Mangue de Pedra, localizado na Praia Gorda - Armação dos Búzios – RJ possui notável valor paisagístico. Constitui um ambiente de extrema importância em todo o contexto natural local, por ser considerado um berçário de fauna e flora singulares, devido a uma rara combinação de características geológicas e hidrogeológicas. Os manguezais necessitam de água salobra para se sustentar e comumente esse ambiente está associado à desembocadura de rios e cursos d'água; porém, o Mangue de Pedra deve sua existência ao aporte de água subterrânea doce continental que se mescla à água marinha. Outra particularidade, que o torna tão interessante cientificamente, é que o substrato é essencialmente rochoso, com sedimentos de granulometria variando de areia média/grossa a blocos, o que não é comum, pois os manguezais em geral estão dispostos em substrato lamoso, argiloso. A presente pesquisa buscou, através da coleta e análise de sete amostras de água subterrânea, somadas a outras nove análises disponíveis, caracterizar quimicamente o aquífero que alimenta o manguezal. Primeiramente, com o auxílio de mapas verificou-se que o pH é mais básico em áreas mais próximas do mar e mais ácido em áreas mais afastadas. Observou-se também que as amostras mais próximas ao mar continham um valor de condutividade elétrica mais elevado que as mais afastadas, o que é explicado pela influência marinha na salinização das águas subterrâneas mais próximas a ele. A partir das análises hidroquímicas geraram-se diagramas e gráficos que permitiram a classificação da água como essencialmente cloretada-sódica e com reduzidos teores de bicarbonato, os teores de bicarbonato são reduzidos nas amostras ácidas onde o mesmo fica fora do campo de estabilidade. As análises de razões iônicas evidenciam que as amostras são essencialmente continentais e ácidas e que, as amostras mais próximas ao mar, revelaram a maior salinização contendo um pH mais básico, levando a conclusão que o mar influencia de maneira direta água subterrânea mais próxima a ele. A atual pesquisa corroborou as conclusões obtidas em estudos anteriores relativos ao funcionamento hidrogeológico do Mangue de Pedra, dependente tanto das águas marinha quanto da água subterrânea local.

Palavras-chave: Hidroquímica; Mangue de Pedra; Armação dos Búzios; Hidrogeologia.

## Abstract

BENFEITA, J.V.E. Hydrochemistry of “Mangue de Pedra” Mangrove Aquifer, Armação dos Búzios–RJ, Brazil. 2017. 95p. Trabalho Final de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

The Mangue de Pedra, located in the municipality of Armação dos Búzios, more specifically in Praia Gorda - RJ, is of outstanding scenic value. It is an environment of extreme importance in all the local natural context, being considered a nursery of fauna and flora singular, due to a rare combination of geological and hydrogeological characteristics. Mangroves need brackish water to sustain themselves and this environment is usually associated with the mouth of rivers and streams; However, the Mangue de Pedra owes its existence to the contribution of fresh continental groundwater mixed with seawater. Another peculiarity, which makes it so interesting scientifically, is that the substrate is essentially rocky, with coarse sand to block sediments, which is not common, because the mangroves are commonly arranged in a loamy, clayey substrate. The present research sought, through the collection and analysis of seven groundwater samples, added to the other nine available analyzes, to characterize the aquifer that feeds the mangrove. Firstly, with the aid of maps, it has been found that pH is more basic in areas closer to the sea and more acidic in more distant areas. It was also observed that the samples closer to the sea contained a higher electrical conductivity value than the more distant ones, which is explained by the marine influence in the salinization of the groundwater closest to it. Diagrams and graphs were generated from the hydrochemical analyzes, which allowed the classification of water as essentially chloride-sodium and with reduced bicarbonate contents, the bicarbonate contents are reduced in acidic samples where it is outside the stability field. The analysis of ionic ratios shows that the samples are essentially continental and acidic and that the samples closest to the sea revealed the highest salinization with a more basic pH, leading to the conclusion that the sea directly influences groundwater closer to it. The present research corroborated the conclusions obtained in previous studies on the hydrogeological functioning of Mangue de Pedra, dependent on both marine waters and local groundwater.

Keywords: Hydrochemistry; “Mangue de Pedra” Mangrove; Armação dos Búzios; Hydrogeology



## Lista de figuras

Figura 1: Destaque da área de estudo mostrando o Brasil, o Rio de Janeiro e o Município de Armação dos Búzios. O quadrado amarelo em destaque é a região do Mangue de Pedra, e a linha amarela um esboço de onde passa a Falha do Pai Vitório.

Figura 2: Fotografia aérea com detalhe para o Mangue de Pedra e falha do Pai Vitório (Foto: AMPLA - 2004).

Figura 3: Trajeto Rio de Janeiro -> Armação dos Búzios BR-101; RJ-124; RJ-106; RJ-102.

Figura 4: Subdivisão do Sistema Orogênico Mantiqueira: o Segmento Setentrional é o Orógeno Araçuaí; o Segmento Central inclui a porção sul do Orógeno Brasília Sul e os Orógenos Ribeira e Apiaí; e o Segmento Meridional inclui os Orógenos Dom Feliciano e São Gabriel. As cores roxo e laranja indicam os terrenos que alojam os Arcos Magmáticos Neoproterozóicos – O círculo vermelho corresponde à área de estudo (modificado de HEILBRON *et al.*, 2004).

Figura 5: Seção estrutural composta do Orógeno Ribeira com a relação entre os diferentes terrenos e domínios estruturais, Legenda: Terreno ocidental (1-6): 1 a 3 – Megassequência Andrelândia nos domínios Autóctone, Andrelândia e Juiz de Fora. Terreno Ocidental; 4 a 6- Associações do embasamento (Complexos Barbacena, Mantiqueira e Juiz de fora); Terreno Paraíba do Sul (7-8): 7 Grupo Paraíba do Sul; 8- Complexo Quirino; Terreno Oriental (9-13): 9 – Sequencia Cambuci; 10- Sequencia Italva; 11- Sequencia Costeiro; 12- Arco Magmático Rio Negro; 13- Granitos Colisionais; Terreno Cabo Frio (14-15): 14- Sequencias Búzios e Palmital; 15- Complexo Região dos Lagos.

Figura 6: Mapa Geológico da região entre Maricá e Macaé, com destaque para a Falha do Pai Vitório (modificado de Schmitt, 2001).

Figura 7: Fotografia do embasamento paleoproterozoico

Figura 8: Fotografia de sedimentos conglomeráticos de origem fluvial da Formação Barreiras

Figura 9: Mapa de Detalhe da Região do Mangue de Pedra (Fonte: Campos (2014) e Prado (2015), modificado de Rubin (2003)).

Figura 10: Mapa de condutividade elétrica produzido por Rebelo (2013). Destaque para o aumento de concentração do parâmetro próximo a área estudada no presente trabalho (REBELO, 2013).

Figura 11: Relação de condutividade com as marés, por Benfeita *et al* 2016

Figura 12: Relação do nível da água com as marés, por Benfeita *et al* (2016)

Figura 13: Gráfico triangular: lê-se o A (40% de X; 40% de Y ;20% de Z); lê-se E (100% de X; 0% de Y e 0% de Z) retirado de <http://rotadosconcursos.com.br/questoes-de-concursos/quimica/289535>

Figura 14: Diagrama esquemático triangular de Piper retirado de [https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvaio/conteudo/Quarto\\_Relatorio\\_GTA/Rel\\_4\\_2010\\_ind\\_amb\\_rec\\_hidr\\_subterraneas.htm](https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvaio/conteudo/Quarto_Relatorio_GTA/Rel_4_2010_ind_amb_rec_hidr_subterraneas.htm)

Figura 15: Exemplo do diagrama de barras de Schoeller-Berkaloff. Retirado de <https://www.youtube.com/watch?v=-BcLjwVIUo>

Figura 16: Da esquerda para direita, cavadeira, trado manual e os aparelhos portáteis usados nas medições de campo.

Figura 17: Coleta de água subterrânea após a abertura do furo com a cavadeira e trado manual.

Figura 18: Mapa de pontos do Mangue de Pedra, os pontos em azul são os produzidos no presente trabalho e os em amarelo foram coletados e analisados por Rebelo (2013).

Figura 19: Mapa de pH medido a 25°C dos pontos analisados na presente pesquisa (azuis) e de Rebelo(2013) (amarelos). Destaque para as amostras mais básicas próximas ao mar.

Figura 20: Mapa de condutividade elétrica a 25°C em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dos pontos da presente pesquisa (azuis) e de Rebelo (2013) (amarelos). Destaque para as amostras mais condutivas mais próximas ao mar.

Figura 21: Diagrama de Piper com os dados de Rabelo (2013) e os dados coletados no presente trabalho.

Figura 22: Diagrama de Schoeller-Berkaloff para os pontos coletados de Rabelo (2013) e coletados no presente trabalho.

Figura 23: Razão  $r\text{Mg}^{+2}/r\text{Ca}^{+2}$  lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_mangue deu um valor muito alto para razão e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

Figura 24: Razão  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

Figura 25: Razão  $r\text{K}^+/r\text{Na}^+$  lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

Figura 26: Razão de  $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ , lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

Figura 27: Razão  $r\text{Cl}^-/r\text{Br}^-$  vs  $\text{Cl}(\text{mg/L})$ , lembrando que “r” = meq/L

## Lista de tabelas

Tabela 1: Dados da proveniência da água e quantidade de sólidos totais dissolvidos (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 2: Dados da proveniência da água e quantidade de sódio (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 3: Dados da proveniência da água e quantidade de Potássio (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 4: Dados da proveniência da água e quantidade de Cálcio (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 5: Dados da proveniência da água e quantidade de Magnésio (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 6: Dados da proveniência da água e quantidade de Cloreto (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 7: Dados da proveniência da água e quantidade de Nitrato (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 8: Dados da proveniência da água e quantidade de Sulfato (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 9: Dados da proveniência da água e quantidade de Bicarbonato (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 10: Dados da proveniência da água e quantidade de Brometo (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 11: Dados da proveniência da água e quantidade de Fluoreto (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 12: Dados da proveniência da água e quantidade de Fosfato (FEITOSA *et al*, 2008).

Tabela 13: Principais Razões Iônicas e seus significados (HEM,1985).

Tabela 14: Dados obtidos durante o campo as linhas mostram análises de água do mar logo à frente dos pontos 1 e 2.

Tabela 15: Análises hidroquímicas recebidas do LABAGUAS das sete amostras coletadas no campo do dia 25/11/2016.

Tabela 16: Dados próximos ao Mangue de Pedra utilizados no presente trabalho. Retirada de Vivian de Avelar Las Casas Rebelo (2013).

Tabela 17: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$ .

Tabela 18: Razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  e  $rCa^{+2}/rMg^{+2}$  seus significados (alterado de HEM,1985).

Tabela 19: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $rNa^{+}/rCl^{-}$ .

Tabela 20: Razão  $rNa^{+}/rCl^{-}$  e seus significados (alterado de HEM,1985).

Tabela 21: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $rK^{+}/rNa^{+}$ .

Tabela 22: Razão  $rK^{+}/rNa^{+}$  e seus significados (alterado de HEM,1985).

Tabela 23: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão de  $rCl^{-}/rHCO_3^{-}$

Tabela 24: Razão  $rCl^{-}/rHCO_3^{-}$  seus significados (alterado de HEM,1985).

## Sumário

Agradecimentos .....	vi
Resumo .....	vii
<i>Abstract</i> .....	viii
Lista de figuras .....	ix
Lista de tabelas .....	xi
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Justificativa.....</b>	<b>17</b>
<b>1.2 Objetivo.....</b>	<b>18</b>
<b>2 LOCALIZAÇÃO E ACESSO.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Localização.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Acesso.....</b>	<b>20</b>
<b>3 GEOLOGIA REGIONAL.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 A Faixa Ribeira.....</b>	<b>22</b>
3.1.1 Terreno Cabo Frio.....	23
<b>4 GEOLOGIA LOCAL.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Falha do Pai Vitorio.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2 Geologia do Mangue de Pedra.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3 Trabalhos Anteriores.....</b>	<b>35</b>
<b>5 EMBASAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Manguezais.....</b>	<b>40</b>
5.1.1 Condições de ocorrência.....	41
5.1.2 Tipos Fisiográficos.....	42
<b>5.2 Hidroquímica.....</b>	<b>42</b>
5.2.1 Características Físicas.....	43
5.2.2 Características Químicas.....	44
5.2.3 Íons Principais.....	46
5.2.4 Outros Íons.....	52
5.2.5 Razões Iônicas.....	54
5.2.6 Classificação das águas – Técnica gráfica.....	57
<b>6 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>

<b>7 RESULTADOS.....</b>	<b>64</b>
<b>7.1 Dados de Campo.....</b>	<b>64</b>
<b>7.2 Mapa de pH e Condutividade.....</b>	<b>67</b>
<b>7.3 Dados Laboratoriais .....</b>	<b>68</b>
<b>7.4 Análises Gráficas.....</b>	<b>71</b>
<b>7.5 Análise de Razões Iônicas.....</b>	<b>73</b>
<b>8 CONCLUSÃO.....</b>	<b>85</b>
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>
Anexo – Metodologia utilizada nas análises químicas e isotópicas.....	92

## 1 INTRODUÇÃO

O manguezal é um ecossistema que se desenvolve na transição do ambiente terrestre para o ambiente marinho quase sempre associado à desembocadura de rios e com substrato inconsolidado, lodoso e pouco oxigenado (SOFFIATI, 2011). Manguezais são de extrema importância, pois ocorrem em regiões abrigadas e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerado importante transformador de nutrientes em matéria orgânica (NOVELLI, 1995). Por esse motivo esses ecossistemas abrigam uma grande biodiversidade os tornando "berçários" naturais, tanto para espécies típicas, como para animais, aves, peixes, moluscos e crustáceos, que encontram neste ambiente as condições ideais para reprodução, eclosão, criadouro e abrigo (SOFFIATI, 2011). Porém, a cada dia esses ecossistemas, assim como também ocorre na área estudada, são ameaçados pelo crescimento populacional e pressões humanas, historicamente relevantes em áreas costeiras.

Situado no município de Armação dos Búzios – Rio de Janeiro o Mangue de Pedra é um ecossistema diferenciado. Localiza-se em uma área que possui grande interesse turístico, sendo assim frequentemente ameaçada por novas construções, poços irregulares e predação de seus recursos. A peculiaridade do Mangue de Pedra é que ele se desenvolve sobre substrato composto de areia média/grossa, grânulos e blocos de rocha, sem a associação da desembocadura de um rio, e a água doce que alimenta e possibilita esse ecossistema vem principalmente da água subterrânea. Devido a tal peculiaridade, esse local é uma área importantíssima para o desenvolvimento científico e os estudos realizados vêm cada vez mais desvendando como esse ecossistema é viabilizado (REBELO, 2013; CAMPOS, 2014; PRADO, 2015; TIAGO *et al.*, 2016).

A presente monografia é uma continuação das pesquisas que vêm sendo realizadas na UFRJ com apoio de bolsa de Iniciação Científica PIBIC / UFRJ e buscou caracterizar por meio



de estudo hidroquímico, as propriedades da água subterrânea que chega ao manguezal, para assim desvendar o seu funcionamento hidrogeológico e sua própria existência (REBELO, 2013; CAMPOS, 2014; PRADO, 2015; BENFEITA *et al*, 2016).

### **1.1 Justificativa**

O manguezal é um ecossistema costeiro usualmente fixado sobre substratos predominantemente lodosos, constituídos de silte e argila e alto teor de matéria orgânica. Entretanto, o manguezal da Praia Gorda apresenta-se fixado sobre substrato areno-rochoso com padrões estruturais que indicam que o mesmo está em franco processo de desenvolvimento (OLIVEIRA, 2007). Devido a essa peculiaridade o Mangue de Pedra constitui uma área importantíssima para comunidade científica.

Porém, a área ainda abriga outra peculiaridade, o fato de o aporte de água doce (necessário para permanência do ecossistema) ser proveniente de água subterrânea. Uma das condições de existência desse ecossistema está associada à mistura de água doce com água salgada, produzindo uma água salobra que permite o desenvolvimento do manguezal. Por esta razão é mais comum observarem-se manguezais próximos a desembocaduras de cursos d'água, o que não acontece no local.

A ação contínua dos agentes antrópicos constitui um fator que pode dificultar o desenvolvimento do ecossistema ou mesmo torná-lo mais vulnerável aos distúrbios naturais aos quais está sujeito (LUGO & SNEDAKER, 1974).

Além disso, deve-se destacar que esta região foi considerada o terceiro geossítio de maior importância científica do Domínio Tectônico Cabo Frio – DTCTF, uma das mais relevantes do país em termos de geologia e, por isso, integra o projeto do Geoparque Costões e Lagunas do Estado do Rio de Janeiro (MANSUR, 2010).

## **1.2 Objetivo**

O objetivo dessa pesquisa foi realizar um estudo hidrogeoquímico da água subterrânea na área do entorno do Mangue de Pedra, visando caracterizá-la. Para tal foram utilizados nove resultados de análises químicas realizadas por Rebelo (2013) e coletadas e analisadas para a presente pesquisa mais sete novas amostras.

## 2. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

### 2.1 Localização

A área de estudo localiza-se a leste da cidade do Rio de Janeiro na porção de território conhecida como Região dos Lagos, mais especificamente no município de Armação dos Búzios ( $22^{\circ}74' S$  e  $41^{\circ}88' W$ ) que faz divisa a oeste com Cabo Frio, município do qual se tornou autônomo em 1995 (Figuras 1 e 2). O município de Armação dos Búzios apresenta uma área territorial de  $70,28 \text{ km}^2$ , população residente em 2010 de 27.560 habitantes e densidade demográfica de  $392,2 \text{ hab./km}^2$  (IBGE, 2013).

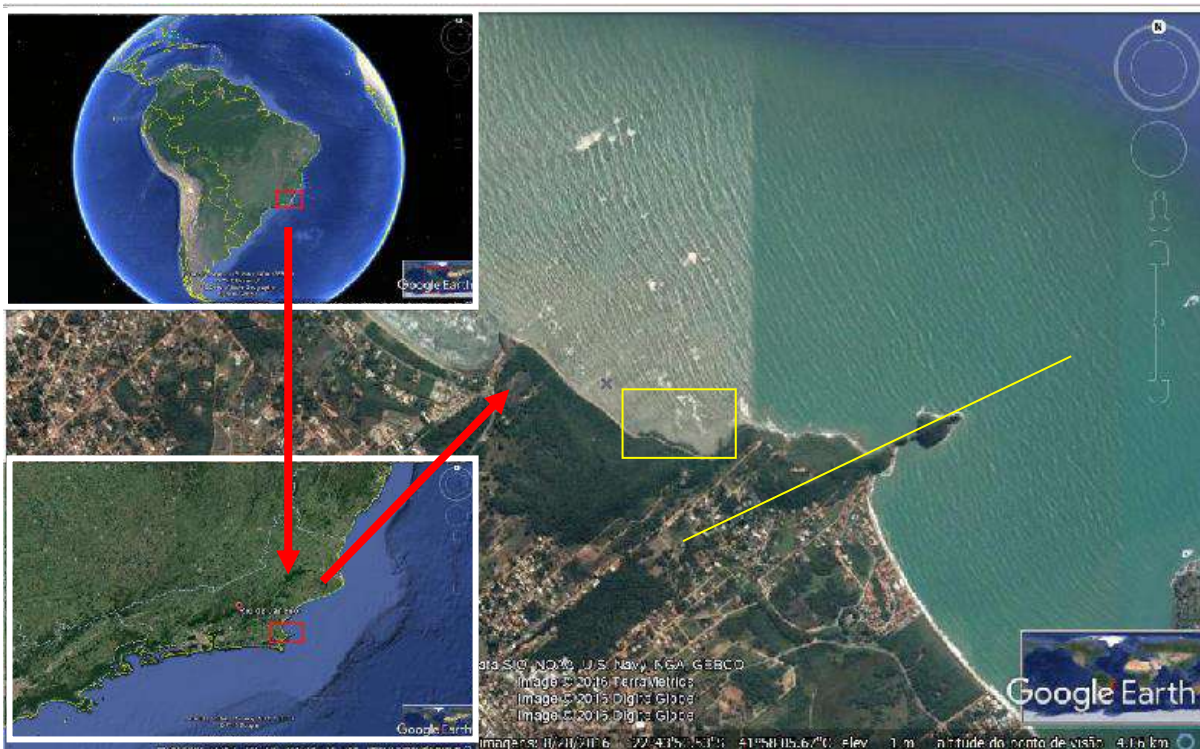


Figura 1: Mapa de localização da área - o quadrado amarelo destaca a região do Mangue de Pedra, e a linha amarela marca o local por onde ocorre a Falha do Pai Vitório.



Figura 2: Fotografia aérea com detalhe para o Mangue de Pedra e falha do Pai Vitório (Foto: AMPLA - 2004).

## 2.2 Acesso

O acesso à região é bem estruturado com vias expressas asfaltadas em todo o percurso devido a grande importância turística do local. Partindo do Rio de Janeiro, o acesso é pela BR-101, Via Lagos (RJ-124), rodovia (RJ-106) e rodovia RJ-102 (Figura 3).

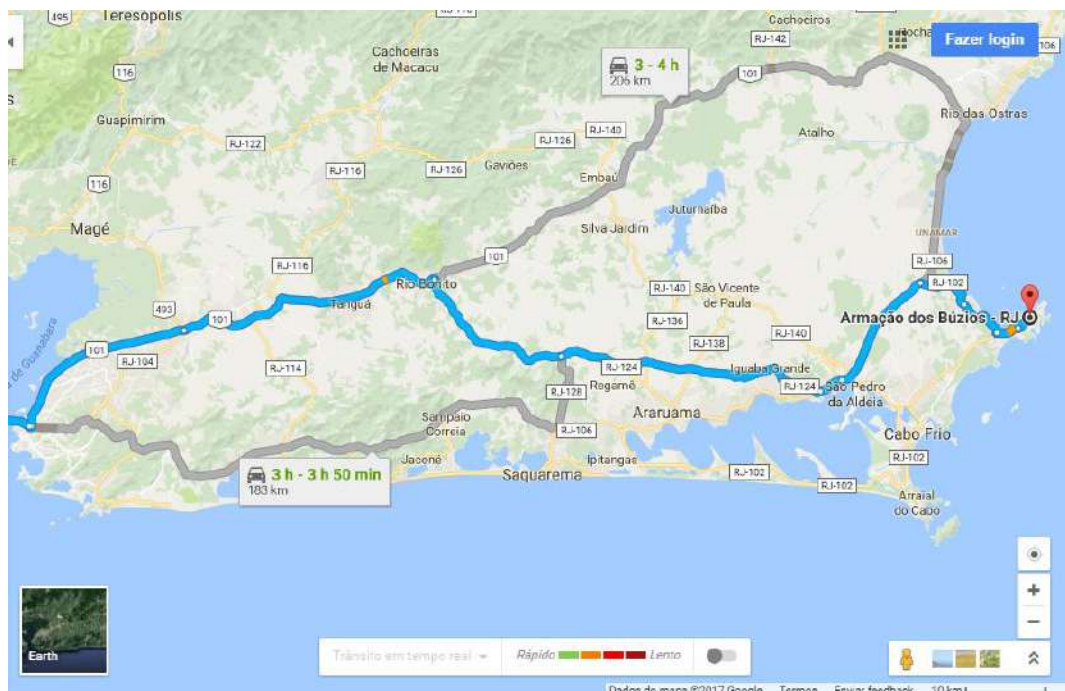


Figura 3: Trajeto Rio de Janeiro - Armação dos Búzios (em azul) BR-101; RJ-124; RJ-106; RJ-102.

### 3 GEOLOGIA REGIONAL

O Rio de Janeiro encontra-se no sistema orogênico Mantiqueira que se apresenta como uma faixa ao longo da região costeira entre o sul da Bahia até o Rio Grande do Sul, com extensão para o Uruguai. Tem cerca de 3.000 km de comprimento, 200 km de largura na parte sul e 600 km na parte norte. A oeste faz limites com o Cráton São Francisco, com a extremidade sul do Cinturão Brasília do Sistema Orogrênico Tocantins e com a cobertura da Bacia do Paraná. Em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul a continuidade está oculta sob essa bacia. A leste faz limite com a Província Margem Continental Leste, onde se reconhece que o sistema tem continuidade, mas não está caracterizado por se encontrar submerso (HASUI, 2010).

Esse sistema orogênico é dividido em 3 setores (Figura 4): a porção setentrional engloba o orógeno Araçuaí; a porção central engloba os orógenos Brasília Sul, Ribeira e Apiaí; e a porção meridional engloba os orógenos Dom Feliciano e São Gabriel. Segundo Heilbron *et al.* (2000), o estado do Rio de Janeiro integra o Segmento Central da Província da Mantiqueira, na porção denominada de Faixa Ribeira. Entretanto, para Schmitt *et al.* (2008a), o Domínio Tectônico Cabo Frio (DTCF), localizado na porção leste do estado, tem afinidade com terrenos africanos, sendo exótico à Faixa Ribeira.



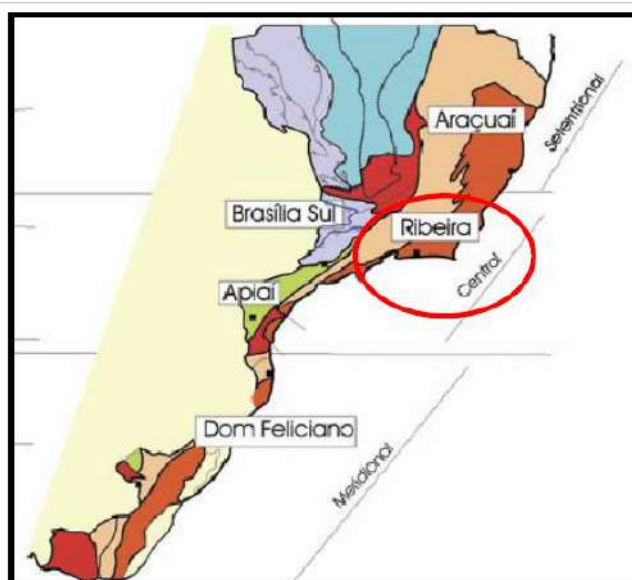


Figura 4: Subdivisão do Sistema Orogênico Mantiqueira: o Segmento Setentrional é o Orógeno Araçuaí; o Segmento Central inclui a porção sul do Orógeno Brasília Sul e os Orógenos Ribeira e Apiaí; e o Segmento Meridional inclui os Orógenos Dom Feliciano e São Gabriel. As cores roxo e laranja indicam os terrenos que alojaram os Arcos Magmáticos Neoproterozóicos. O círculo vermelho corresponde à área de estudo (modificado de HEILBRON *et al.*, 2004).

### 3.1 A Faixa Ribeira

A Faixa Ribeira pertence ao Sistema Orogênico Mantiqueira, localizado ao longo da margem Atlântica na Região Sudeste do Brasil, formado pela aglutinação de parte do Gondwana Ocidental durante a Orogênese Brasileira, entre o Neoproterozóico e o Cambriano.

Compreende um conjunto de terrenos tectônicos empilhados sucessivamente sobre a margem sudeste do Cráton do São Francisco, resultado da interação deste paleocontinente com outra(s) (micro)placa(s) (HEILBRON, *et al.*, 2004)

O segmento central da Faixa Ribeira é constituído por quatro unidades tectônicas principais, limitadas por empurrões ou zonas de cisalhamento dúcteis oblíquas de alto ângulo, imbricados para NW/W em direção ao Cráton do São Francisco: o Terreno Ocidental, a Klippe Paraíba do Sul, o Terreno Oriental, e o Domínio Tectônico de Cabo Frio (HEILBRON *et al.*, 2000, 2004; SCHMITT, 2001) (Figura 5). Os três primeiros foram amalgamados entre 605 e

580 Ma (MACHADO *et al.*, 1996; HEILBRON & MACHADO, 2003), enquanto que o último só foi tardiamente colado ao orógeno, já no Cambriano, há cerca de 530 Ma (SCHMITT, 2001).

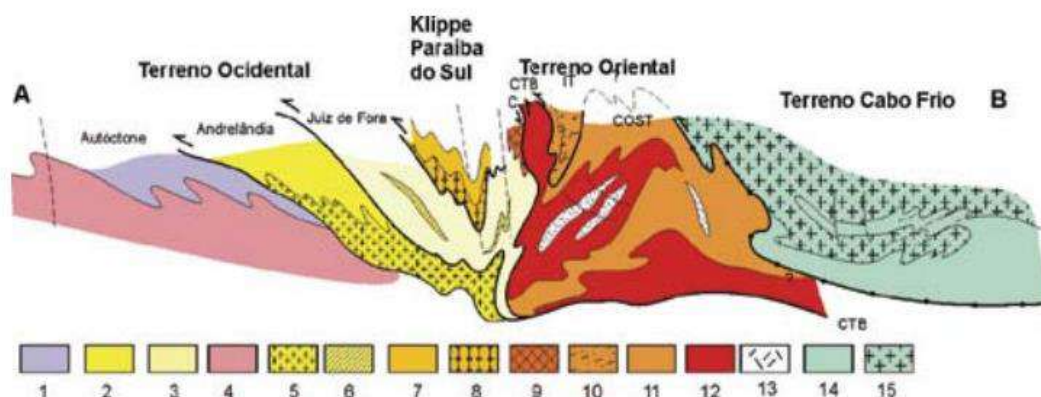


Figura 5: Seção estrutural composta do Orógeno Ribeira com a relação entre os diferentes terrenos e domínios estruturais, Legenda: Terreno ocidental (1-6): 1 a 3 – Megassequência Andrelândia nos domínios Autóctone, Andrelândia e Juiz de Fora. Terreno Ocidental; 4 a 6- Associações do embasamento (Complexos Barbacena, Mantiqueira e Juiz de fora); Terreno Paraíba do Sul (7-8): 7 Grupo Paraíba do Sul; 8- Complexo Quirino; Terreno Oriental (9-13): 9 – Sequencia Cambuci; 10- Sequencia Italva; 11- Sequencia Costeiro; 12- Arco Magmático Rio Negro; 13- Granitos Colisionais; Terreno Cabo Frio (14-15): 14- Sequencias Búzios e Palmital; 15- Complexo Região dos Lagos. (HEILBRON, *et al.*, 2004)

### 3.1.1 Terreno Cabo Frio

O conceito primordial de “terreno” vem de Irwin (1972) que, observando uma acresção de orógenos na Califórnia e em Oregon, designou a palavra “terreno” para uma associação de feições geológicas (formações estratigráficas, rochas intrusivas, depósitos minerais e história tectônica), onde algumas das feições ou todas levavam a distinção de um conjunto de litotipos que difere do terreno adjacente. Mais tarde foi incorporado a esse conceito a definição que os terrenos são separados por falhas ou zonas de cisalhamento (suturas) (por exemplo HOWELL, 1989, 1995; KEAREY & VINE, 1996)

Então o Domínio Tectônico Cabo Frio – DTCTF (SCHMITT *et al.*, 2004; 2008a) ou Terreno Cabo Frio (HEILBRON *et al.*, 2000; 2004) é uma associação de feições geológicas que diferem do terreno adjacente, com uma evolução geológica coerente e separado dos

outros terrenos por uma sutura tectônica. Precedida desse conceito, SCHMITT *et al.* (2004; 2008a) interpreta o DTCTF como parte do continente africano que se manteve colado ao território americano mesmo após o rifteamento mesozoico e como sendo a região que se amalgamou por último ao Gondwana, já no Cambriano ~520 Ma (535-510Ma).

#### *Embasamento Paleoproterozoico*

O embasamento do DTCTF é representado principalmente pelos ortognaisses félsicos da Unidade Região dos Lagos (REIS *et al.*, 1980; REIS & LICHT, 1982), cortados por aplitos e pegmatitos. Regionalmente estão orientados para SE-NW, claramente diferenciados da estruturação geral do Estado do Rio de Janeiro, cuja direção é NE-SW. Estas rochas têm idade de cristalização U-Pb, obtida a partir de zircão, entre 2,03 a 1,96 Ga (SCHMITT, 2004)

Os ortognaisses félsicos têm composição que variam de tonalítica a sienogranítica (SCHMITT *et al.*, 2008) e podem ser divididos em três subtipos, segundo suas variações mineralógicas e texturais (VIANA *et al.*, 2008): hornblenda-biotita gnaisse, de composição predominantemente granodiorítica a monzogranítica; leucognaisse, de composição sienogranítica; e biotita gnaisse, tonalítico e monzogranítico; em ordem de predomínio.

#### *Diques máficos paleo a neoproterozoicos*

SCHMITT *et al.*, 2010, apresentam uma nova unidade litodêmica para o DTCTF, a Suíte José Gonçalves, que até então era associada a Unidade Região dos Lagos (FONSECA *et al.*, 1984) descrita como corpos tabulares de (granada) anfíbolitos, boudinados ou não, com granulação média a fina, cortando os metagranitos e ortognaisses da Unidade Região dos Lagos. Essa Suíte é interpretada por Fonseca como diques associados a um evento extensional tardio do Paleoproterozoico. Essas rochas não cortam as supracrustais, possuem idades entre 1,9 e 0,6 Ga e tem uma assinatura geoquímica típica de basaltos do tipo MORB. Porém, foram



interpretados por SCHMITT *et al.* (2010) como “*lentes anfibolíticas estiradas que devem ter sido apófises de diques maiores quando intrudiram a encaixante*”.

#### *Rochas Vulcânicas e Supracrustais Neoproterozoicas a Cambrianas*

São gnaisses máficos e paragnaisses que ocorrem intercalados com o embasamento Paleoproterozoico e têm pelo menos 500 m de espessura (SCHMITT *et al.*, 2008b). Constituem as unidades Búzios (REIS & LICHT, 1982), Palmital (QUEIRÓZ & OLIVEIRA, 1980) e Forte São Mateus (SCHMITT, 2001), partes da denominada bacia Búzios- Palmital. O grau metamórfico é descrito à Fácies Granulito, com condições mínimas P-T no pico do metamorfismo estimadas em 800°C e 10 kbar (SCHMITT, *et al.*, 2004). Bem evidenciado pela assembleia mineralógica presente nas rochas e pela presença de veios quartzo-feldspáticos que cortam estas rochas e são formados por fusão parcial das rochas adjacentes. Ainda foram feitas análises U-Pb em zircões, monazitas, titanitas e rutilos que mostram que este evento tectono-metamórfico ocorreu durante o Cambro-Ordoviciano (525 a 490 Ma) e foi denominado Orogenia Búzios (SCHMITT, 2001).

-Unidade Búzios: Rochas granatíferas com cianita, silimanita e feldspato potássico (cianita-silimanita-granada-biotita gnaisses), podendo ocorrer numerosas intercalações de calcissilicáticas e de rochas máficas e ultramáficas com lentes quartzofeldspáticas, estas últimas em menor quantidade (SCHMITT *et al.*, 2008b).

-Unidade Palmital: Rochas compostas por silimanita-biotita gnaisses quartzo-feldspáticos, em pacotes com mais de 300 m de espessura e com algumas intercalações de gnaisses aluminosos, calcissilicáticas, lentes de quartzitos feldspáticos e quartzitos.

-Unidade Forte São Mateus: São ortoanfíbolitos que ocorrem como xenólitos, lentes tectônicas e diques dentro do ortognaisse félsico da Unidade Região dos Lagos (SCHMITT *et al.*,

2008). Estes ortoanfibolitos eram, anteriormente, colocados como parte do embasamento, porém SCHMITT, *et al.* (2010), alteraram sua posição estratigráfica.

#### *Rochas Básicas Mesozoicas*

Essas rochas estão relacionadas a quebra do Gondwana, ou seja, do rompimento continental, com idades, em geral, em torno de 130 Ma, quando a estabilidade geológica do supercontinente foi rompida (MOHRIAK & BARROS, 1990). Nesse período ocorreu magmatismo e as rochas afloram como extensos diques de rocha básica não metamorfizada preenchendo fraturas e falhas. Estes diques são interpretados como registros da abertura do Oceano Atlântico no Cretáceo Inferior.

Esses diques toleíticos mostram um *trend* preferencial para NE, subordinadamente NNE, são subverticais a verticais, com espessuras entre poucos decímetros até 22 m. Petrograficamente podem ser classificados como basaltos e diabásios e, quimicamente, são rochas subalcalinas toleíticas, pertencentes a uma suíte de baixo TiO<sub>2</sub> (<2% peso) (TETZNER, 2002).

#### *Rochas Alcalinas Mesocenoicas*

No território do Estado do Rio, entre Resende e Cabo Frio, ocorrem corpos intrusivos alcalinos, com idade variando entre 93 e 40 Ma (SICHEL *et al.*, 1997, THOMAZ FILHO & RODRIGUES, 1999; SICHEL *et al.*, 2005). Fazem parte de um alinhamento de direção geral Leste-Oeste que se inicia em Poços de Caldas, em Minas Gerais, formando o denominado Alinhamento Magmático de Cabo Frio (ALMEIDA, 1991; THOMAZ FILHO *et al.*, 2008). Na área do DTCF são observadas as intrusões dos maciços do Morro de São João (TO) e da Ilha do Cabo Frio (detalhado abaixo), além dos diques alcalinos associados (MANSUR, 2010).

Na Ilha do Cabo Frio são encontrados nefelina-sienitos, sienitos e brechas magmáticas de matriz traquítica e fragmentos de rochas alcalinas e do embasamento (VALENÇA & KLEIN, 1984) além de melanosienitos e lamprófiros. Essas rochas alcalinas, que podem conter pseudoleucitas, possuem idade calculada entre 52 e 59 Ma.

VALENÇA (1975) interpreta que estes corpos alcalinos se cristalizaram a poucos quilômetros de profundidade, sendo hipoabissais a subvulcânicos. SICHEL *et al.* (1997) sugerem, a partir de estudos isotópicos, uma fonte mantélica para as rochas alcalinas.

#### *Sedimentos Plio-Miocênicos da Formação Barreiras*

No DTCF ainda ocorrem sedimentos da Formação Barreiras cuja idade é estimada como pliocênica ou miocênica com ocorrência em Macaé, São Pedro da Aldeia, Cabo Frio, Armação dos Búzios e Maricá (BEZERRA *et al.*, 2006). Essa unidade foi considerada como de origem continental, mas trabalhos mais recentes vêm mostrando evidências de influência marinha, tanto de natureza paleontológica como sedimentológica. A datação palinológica e sua correlação com as unidades litoestratigráficas coesas das partes submersas das bacias da margem continental brasileira e das outras partes do planeta permitiram um estudo integrado à luz da Estratigrafia de Sequências (ARAI, 2006).

Essa análise estratigráfica integrada permitiu relacionar a origem da Formação Barreiras com a elevação eustática global que teve seu máximo na parte média do Mioceno, mais precisamente no intervalo do Burdigaliano ao Serravaliano (12-20 Ma). A sedimentação da Formação Barreiras sofreu uma interrupção no Tortoniano (início do Neomioceno), quando houve um rebaixamento eustático global que ocasionou um extenso evento erosivo nas áreas emersas e a formação de cunhas fortemente progradantes na porção submersa das bacias (*offshore*). Com a retomada da subida eustática no Plioceno (Zancleano, 4-5 Ma), depositou-se o segundo ciclo (Barreiras Superior). A erosão e o retrabalhamento da Formação Barreiras

no Quaternário devem ter sido responsáveis, em parte, pela atual configuração da plataforma continental (ARAI, 2006).

Estes depósitos são representados por níveis descontínuos e alternados de materiais friáveis e mal selecionados, que variam desde conglomeráticos à areno-argilosos, por vezes com horizontes de concreções lateríticas próximos à superfície. Nos leitos conglomeráticos, observa-se a presença de seixos de vários tamanhos, angulosos e/ou arredondados, em matriz arenosa, por vezes areno-argilosa, podendo também conter leitos argilo-arenosos (MANSUR, 2010).

#### *Sedimentos Pleistocênicos e Holocênicos Marinhos e Continentais*

O DTCF guarda em sua cobertura informações de um tempo geológico mais recente, nos depósitos quaternários pleistocênicos e holocênicos da área da Lagoa de Araruama e lagunas associadas, nas cascalheiras da Praia de José Gonçalves (RAMOS *et al.*, 2005) e nos campos de dunas de Cabo Frio, Tucuns e Massambaba e das dunas escalonares do Perú e da Ilha do Cabo Frio. O Quaternário é representado pelas restingas, praias atuais, paleopraias, pântanos e brejos, paleolagunas, dunas, depósitos fluviais, entre outros ambientes costeiros (MANSUR, 2010).

O litoral do Estado do Rio é marcado por cordões arenosos retilíneos que dominam a paisagem desde a Baía de Sepetiba até o litoral norte. Destaca-se também a existência de um grande número de lagunas, algumas de grande porte, como a de Araruama com cerca de 200 km<sup>2</sup>. Observa-se que, vez por outra, estes cordões litorâneos são interrompidos por costões rochosos, que também têm importante função na construção das lagunas. Estes promontórios funcionam como âncora ou apoio para os sedimentos marinhos e continentais trazidos pelas correntes e ondas que, ao se acumularem, constroem os cordões e isolam as lagunas pelo

fechamento de baías e enseadas. Este processo é auxiliado pelas variações do nível do mar (DIAS *et al.*, 2009a, 2009b).

### *Estruturas*

Vale ressaltar na geologia regional as grandes estruturas pertencentes ao DTCTF como, por exemplo, o alto estrutural de Cabo Frio (MOHRIAK & BARROS, 1990; MOHRIAK, 2004, PINTO *et al.*, 2005; SOUZA, 2006), ou Arco de Cabo Frio, que é a feição estrutural mais importante da área e que separa as bacias petrolíferas de Campos e de Santos, além do Gráben do São João (MOHRIAK & BARROS, 1990). Também é notável um sistema de falhas geológicas representado por brechas tectônicas, como a Falha do Pai Vitório (RUBIN & ALMEIDA, 2003, RUBIN *et al.*, 2003), em Armação dos Búzios e a Falha da Ponta da Farinha, em Iguaba Grande (ALMEIDA *et al.*, 2003) (Figura 6).

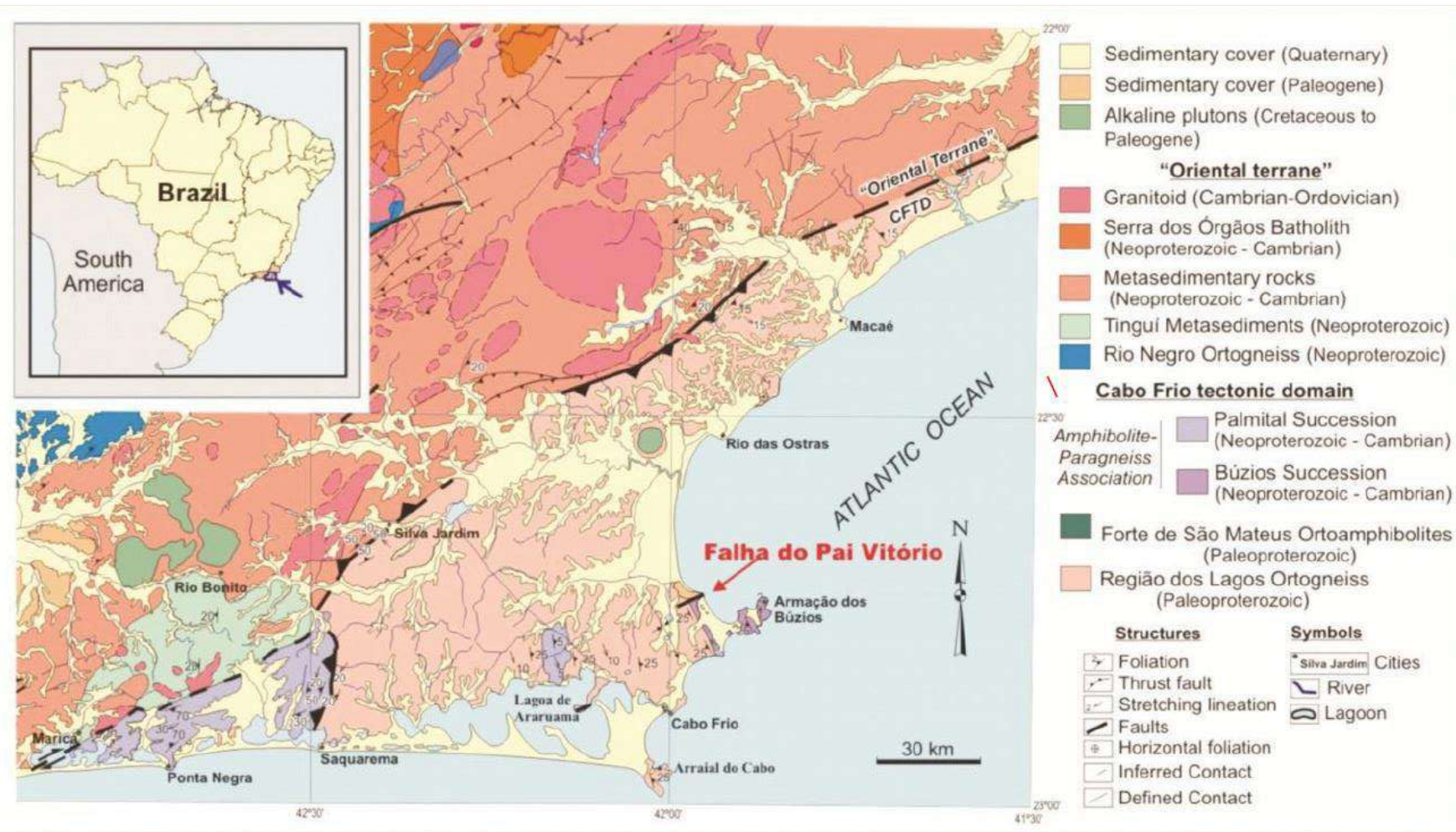


Figura 6: Mapa Geológico da região entre Maricá e Macaé, com destaque para a Falha do Pai Vitório (modificado de Schmitt, 2001)

#### 4 GEOLOGIA LOCAL

A Geologia local compreende a descrição do Domínio Tectônico Cabo Frio, porém mais especificamente foi elaborado um mapa geológico modificado por Campos (2014) e Prado (2015), a partir de Schmitt (2010), que dá um detalhe maior na área de estudo (Figura 9).

Pode-se interpretar desse mapa que uma importante estrutura regional (Falha do Pai Vitorio) coloca “lado a lado” rochas do embasamento composto por ortognaisses e ortoanfibolitos paleoproterozoicos (Figura 7), com cerca de 2 bilhões de anos (SCHMITT, 2001), a Sul-sudeste, e sedimentos conglomeráticos de origem fluvial da Formação Barreiras (Figura 8), cuja idade é atribuída ao Mio-Plioceno. Estes sedimentos constituem paleofalésias, retratando um passado com cerca de 5100 anos A.P. (antes do presente), quando o nível do mar estava cerca de 2,8 m acima do atual (DIAS, 2009).



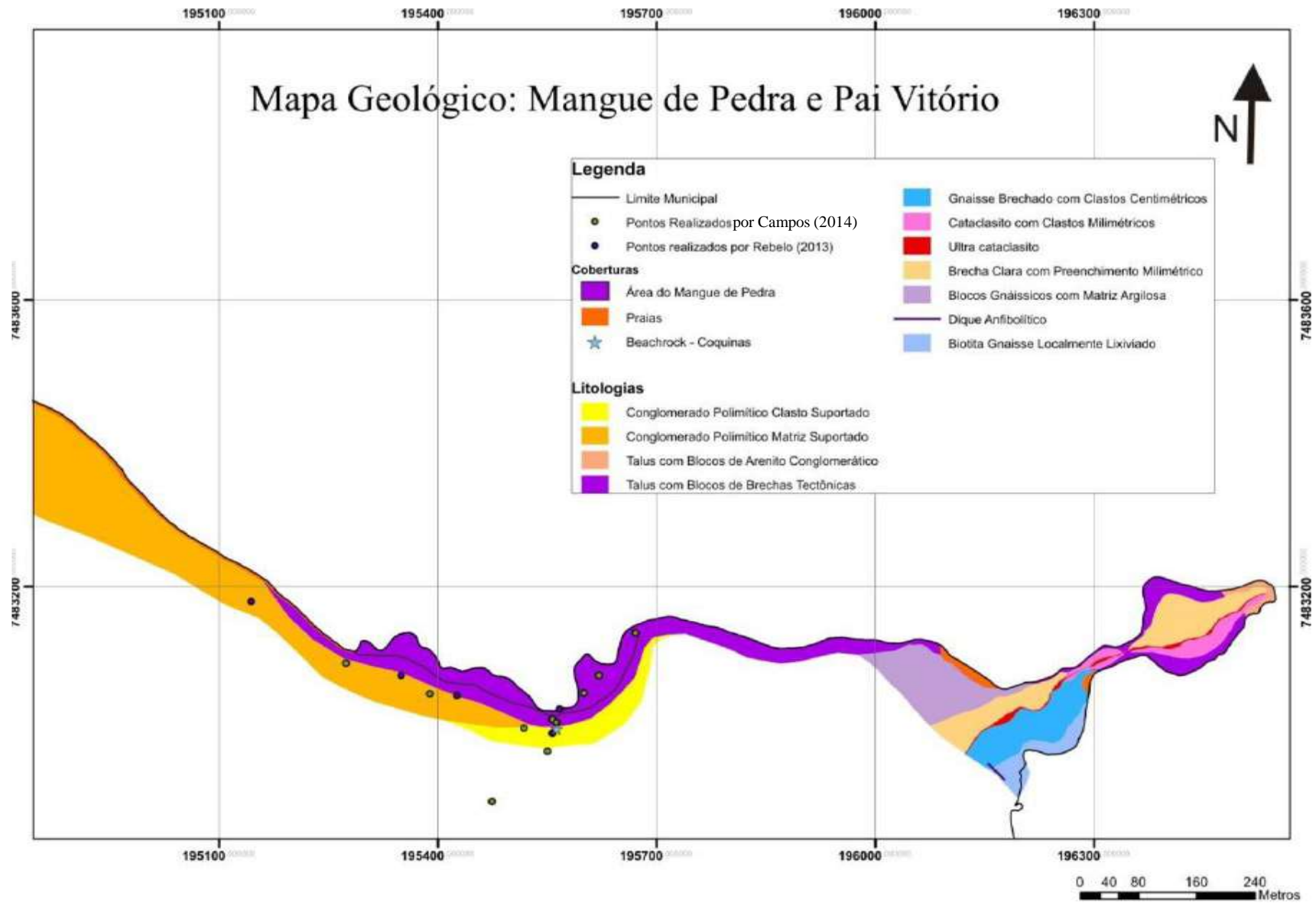
Figura 7: Fotografia do embasamento paleoproterozoico





Figura 8: Fotografia de sedimentos conglomeráticos de origem fluvial da Formação Barreiras





#### 4.1 Falha do Pai Vitório

Essa importante estrutura é situada no limite sul do Gráben de Barra de São João, no extremo norte do município de Búzios (RJ). Tem atitude N70E e estrias com obliquidades variadas, que demonstram movimentações predominantemente normais com variações direcionais (RUBIN, *et al.* 2003). A seguir apresenta-se a evolução tectônica do *Gráben* com o mapeamento de detalhe evidenciada 6 unidades litológicas distintas. (RUBIN & ALMEIDA, 2003):

- 1) Ortognaisse migmatítico com intrusões pegmatíticas e diques anfibolíticos, seguida por intensas zonas de fraturamento perpendiculares ao plano de falha. Estudos petrográficos indicam perda gradativa de quartzo e enriquecimento em feldspato em direção ao plano principal da falha;
- 2) Aproximando-se do plano de falha, o gnaisse torna-se altamente fraturado e lixiviado, adquirindo uma coloração amarelada devido à perda de biotita. Nesta unidade notam-se clastos centimétricos suportados por uma matriz fina. Estes clastos são por vezes constituídos por paleo brechas, indicando reativações recorrentes;
- 3) Próximo ao plano de falha são encontradas brechas de coloração amarronzada, onde em alguns pontos é possível identificar clastos milimétricos suportados por uma matriz silicosa amorfa de coloração amarronzada;
- 4) Notam-se intercalações dessimétricas de um arenito conglomerático com o gnaisse brechado. Trata-se de um arenito lítico-feldspático, de coloração rósea, com litoclastos de brechas centimétricos e arredondados;
- 5) O plano de falha é marcado pela presença de ultracataclasitos, que afloram em bolsões no núcleo da falha. Essa unidade apresenta coloração marrom avermelhada e sua principal característica é o baixo índice de clastos, sendo

constituída quase que exclusivamente por uma matriz silicosa amorfa que possivelmente foi gerada durante as intensas reativações ocorridas na área;

- 6) Localmente, aflora uma brecha caracterizada por intenso faturamento em forma de treliça preenchido por material ferruginoso.

#### **4.2 Geologia do Mangue de Pedra**

A Falha do Pai Vitório tem papel importante na Geologia do Mangue de Pedra como descrito anteriormente, uma vez que coloca lado a lado rochas do embasamento composto por ortognaisses e ortoanfibolitos paleoproterozoicos, com cerca de 2 bilhões de anos (SCHMITT, 2001), a Sul-Sudeste, e sedimentos conglomeráticos de origem fluvial da Formação Barreiras, cuja idade é atribuída ao Mio-Plioceno (entre 20 e 2 milhões de anos aproximadamente) (DIAS, 2009).

A ocorrência desses depósitos de origem fluvial próximos à praia indica que a deposição dos mesmos ocorreu em um momento em que o nível do mar estava mais baixo que o atual, e os rios depositavam seus sedimentos onde hoje está encoberto pelo mar (MORAIS e MELLO, 2003). Este afloramento também apresenta notável relação com a Falha do Pai Vitório que teria condicionado a ocorrência de desníveis e consequente deposição do cascalho em leques aluviais controlados por este tectonismo (MANSUR, 2010).

#### **4.3 Trabalhos Anteriores**

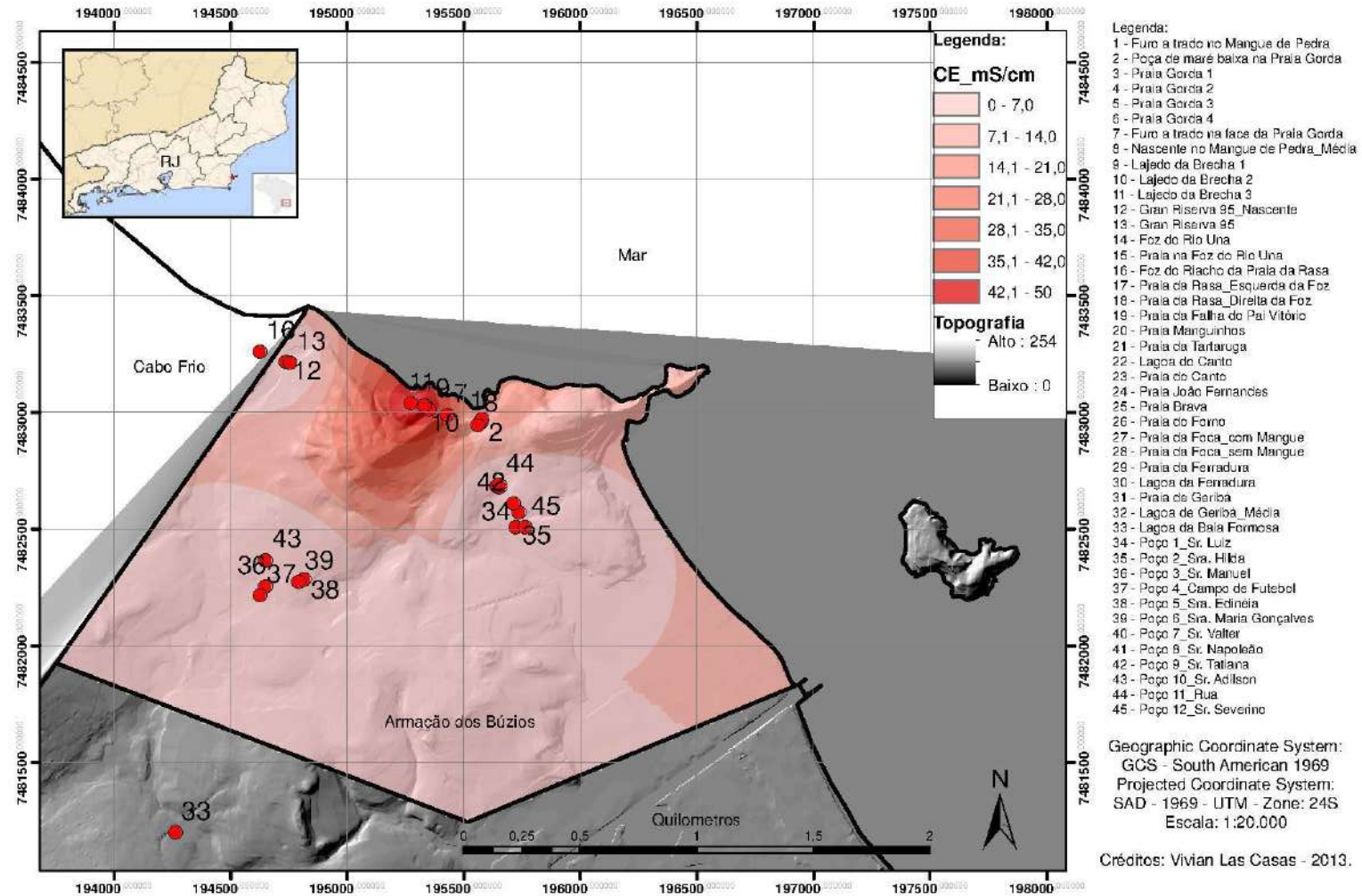
A pesquisa em hidrogeologia tem o mesmo significado que a investigação ou a exploração, podendo ser definida como o conjunto de operações ou estudos, que permitem a localização e a caracterização de aquíferos, dos quais se pode obter água em quantidade e qualidade adequada ao fim pretendido (FEITOSA & FEITOSA, 2008).

Pesquisas pretéritas buscaram provar a hipótese de que o Mangue de Pedra seria viabilizado e sustentado pela presença de um aquífero existente na encosta das paleofalésias e na base da praia, formados por sedimentos clásticos da Formação Barreiras, cuja principal área de infiltração seria nas paleofalésias e a descarga ocorreria ao nível do mar, alterando a salinidade da água localmente, na região de ocorrência do manguezal (MANSUR, *et al*, 2006).

Essa hipótese foi testada em diversas campanhas de campo e análises hidroquímicas em estudos na área (MANSUR *et al.* 2006; MANSUR, 2010; e MANSUR, 2011; MANSUR, 2012). Estes trabalhos identificaram que o Mangue de Pedra é uma Área de Preservação Permanente, conforme disposto na Constituição Brasileira, na Constituição do Estado do Rio de Janeiro e na Resolução CONAMA 303/2002, e propuseram que a área do Mangue de Pedra fosse transformada em Unidade de Conservação de Proteção Integral com base no valor Patrimonial do geossítio.

Posteriormente, (REBELO, 2013), a hidrogeologia foi mais amplamente abordada, com seis campanhas de campo para o reconhecimento da hidrogeologia e para coleta de dados. Durante os trabalhos de campo foram coletados inúmeros dados de Condutividade elétrica, NaCl e Total de Sólidos Dissolvidos, cujo resultado pode ser observado na Figura 10 que mostra o interessante aumento da condutividade elétrica em direção ao Mangue de Pedra.

### Mapa de Condutividade\_Mangue de Pedra\_Armação dos Búzios\_RJ\_Brasil.



arâmetro próximo a área

Continuando os estudos hidrogeológicos da área, Campos (2014), em seu trabalho de Iniciação Científica, confeccionou a primeira versão do mapa apresentado na Figura 7 e a comprovação que há o aumento brusco da salinidade no horário de maré mais elevada, e conforme a mesma ia baixando, os valores de salinidade diminuía. Isto confirma a descarga de água doce no Mangue de Pedra, corroborando a interação entre as águas doce e salgada.

Posteriormente, Prado (2015), também em sua Iniciação Científica, observou a influência da maré e da água subterrânea num período de estiagem. Para tal, foram realizadas medições *in situ* de pH, Eh, condutividade elétrica, % de NaCl e totais de sólidos dissolvidos, realizado furo de sondagem na zona intermarés e acima da maré alta. Os resultados confirmam percentuais de salinidade mais elevados na época de estiagem se comparados com a época de chuvas, indicando uma menor presença de água subterrânea.

No período de chuva, o estudo sobre a variação da condutividade elétrica da água nas poças de maré, em comparação com a água do mar, mostra que elas tornam-se cada vez menos salinas conforme a maré fica mais baixa, comprovando a diluição provocada pela descarga de água doce na praia. A autora ainda instalou um *Diver*, dispositivo registrador automático de parâmetros físicos da água subterrânea, que foi programado para medir temperatura, condutividade elétrica e nível d'água a cada duas horas por 5 dias.

Por último, Tiago *et al.* (2016) utilizaram os dados produzidos pelo *Diver* para a associação das variações da altura das marés aos parâmetros medidos por Prado (2015). Foi gerada uma curva de marés, baseada na tábua de marés da Marinha do Brasil, no período em que o *Diver* esteve instalado. O resultado obtido foram que os parâmetros de condutividade e nível d'água que seguiam o padrão das marés com um relativo “atraso” devido ao tempo de retardo da influência captada pelo equipamento (Figura 11 e 12). Observaram também que o parâmetro de temperatura seguiu mais as variações diurna e noturna do que propriamente das marés.

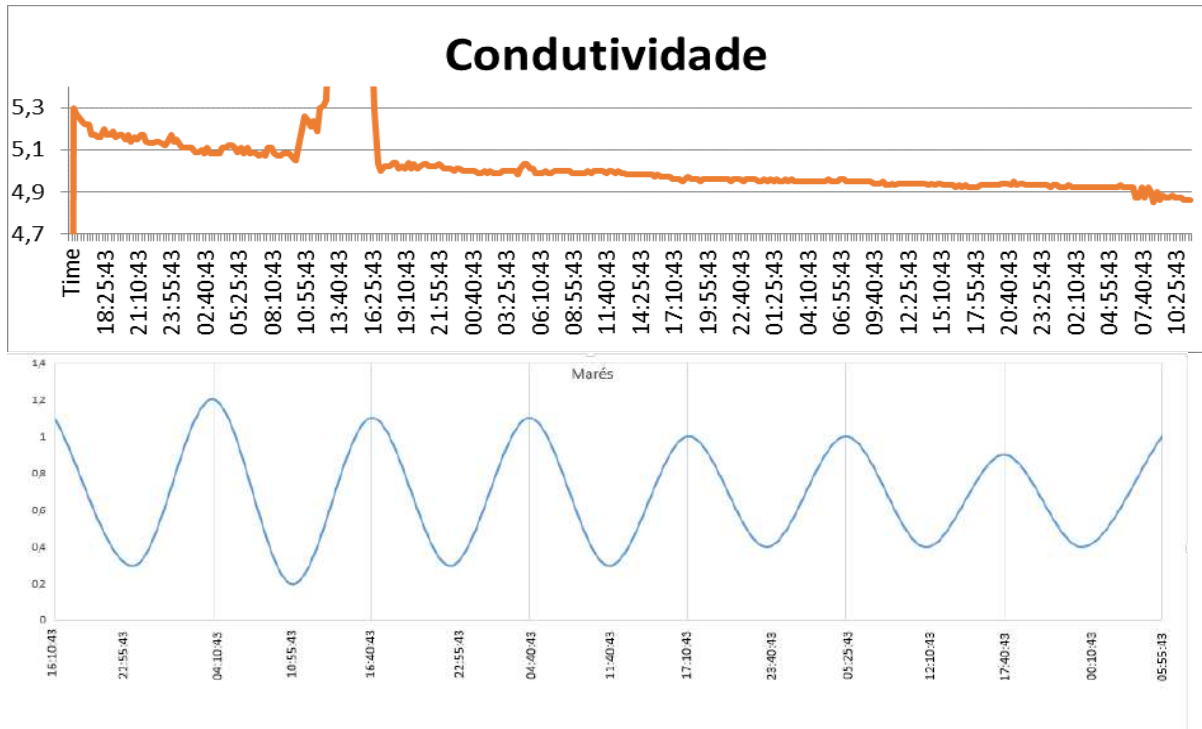


Figura 11 : Relação de condutividade com as marés, por Tiago *et al* (2016).

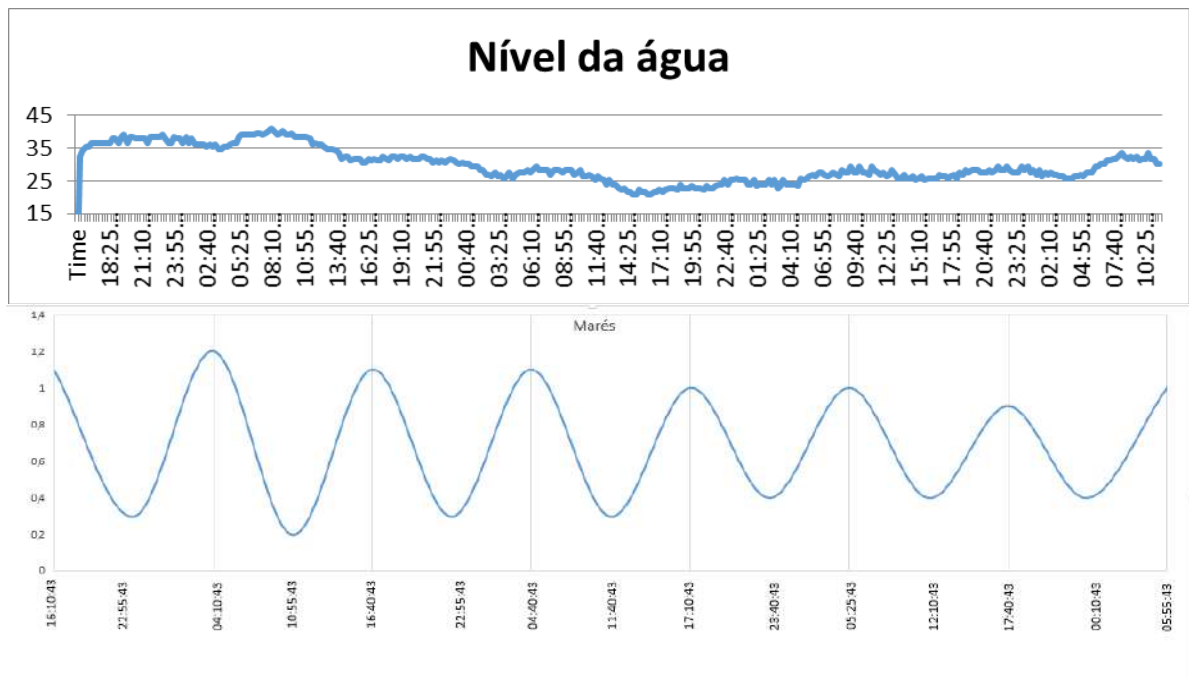


Figura 12 : Relação do nível da água com as marés, por Tiago *et al* (2016).

## 5 EMBASAMENTO TEÓRICO

### 5.1 Manguezais

Manguezal é um *“Ecosystema costeiro de transição entre os ambientes terrestres e marinhos, característico de regiões tropicais e subtropicais, sujeito ao regime das marés. É constituído de espécies vegetais lenhosas típicas (angiospermas), além de micro e macroalgas (criptógamas), adaptadas a flutuação de salinidade e caracterizadas por colonizarem sedimentos predominantemente lodosos, com baixos teores de oxigênio (...) Ocorre em regiões costeiras abrigadas e apresenta condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerado importante transformador de nutrientes em matéria orgânica e gerador de bens e serviços”* (NOVELLI,1995).

Surgem outras conceituações que incluem os elementos fundamentais descritos por Novelli e acrescentam vários aspectos biológicos e ecológicos como, por exemplo, *“Área de terra costeira, sujeita a marés, inundada perenemente por uma mistura de água doce e água salgada (água salobra), onde proliferam plantas características dos habitats palustres, como avicênias, rizóforos e lagunculárias, Os caules dessas plantas emitem numerosas raízes adventícias, e as suas raízes naturais invertem o seu geotropismo, ficando com as pontas emersas (raízes respiratórias ou pneumatóforos). Os animais mais comuns neste tipo de ecossistema são os caranguejos, os anelídeos e as larvas de insetos”* (SOARES, 1993).

No aspecto planetário, o manguezal é um ecossistema que ocorre apenas na zona intertropical, com incursões ao norte do trópico de Câncer e ao sul do trópico de Capricórnio. Na extensa costa brasileira, de 7.408 km, os manguezais se estendem desde a latitude norte de 4°30', na foz do rio Oiapoque, estado do Amapá até a latitude sul de 28°30', em Laguna, estado de Santa Catarina. Os ambientes adequados para o desenvolvimento deste ecossistema



são estuários e lagoas costeiras, estas preferencialmente comunicando-se periodicamente com o mar e contando com uma fonte de água doce a montante (SOFFIATI, 2012).

#### 5.1.1 Condições de ocorrência

Segundo Walsh (1974) existem cinco condições de ocorrência dos manguezais. Porém, há casos muito frequentes de manguezais que ocorrem sem atender a estes cinco requisitos:

- 1- Temperaturas tropicais, com a média do mês mais frio acima de 20°C e uma gama de temperatura em cada estação que não exceda 5°C
- 2- Costas livres da ação de vagas e marés violentas;
- 3- Presença de água salgada. Espreada pelo avanço e recuo das marés, de um lado, e de uma fonte de água doce de outro;
- 4- Aluvião fino particulado, criando um substrato frouxo, constituído por silte e argila fina, rico em matéria orgânica fornecida principalmente pelas plantas do manguezal;
- 5- Larga amplitude de marés.

Chapman (1940, apud Citrón & Novelli, 1983) os manguezais em relação ao seu substrato e os dividem em pedregoso; arenoso; pantanoso; e turfoso. Porém apenas os dois últimos permitem a existência de bosques desenvolvidos. Em substrato pedregoso e arenoso as árvores costumam atingir pequenas estaturas, entretanto com o processo de colonização o manguezal pode, contudo, mudar a natureza do solo por meio da deposição de sedimentos finos e de matéria orgânica. Desse modo apenas duas condições tornam-se imprescindíveis para a ocorrência de manguezais: as temperaturas intertropicais e a baixa energia marinha.

### 5.1.2 Tipos Fisiográficos

Lugo & Snedaker (1974) identificaram seis categorias de manguezal. No entanto Citrón *et al.* (1980), reduziram a proposta original para três tipos (SOFIATTI, 2012):

-Manguezal ribeirinho: É o tipo mais comum de manguezal. Ele se desenvolve em margens de rios da zona intertropical, aproveitando-se dos estuários, onde a água doce se encontra com a água salgada, reduzindo a salinidade e produzindo grande quantidade de nutrientes. Esse ambiente é altamente favorável a todo os gêneros de espécies exclusivas de manguezal

-Manguezal de bacia: Desenvolve-se nas partes mais interiores dos manguezais ribeirinhos ou de borda, caso existam partes fundas que represem água salobra. Nesses locais. A circulação da água é mais lenta. As espécies exclusivas de manguezal costumam promover adaptações muito desenvolvidas para obter oxigênio pelo sistema radicular e tolerar salinidade mais elevada que as do manguezal ribeirinho.

-Manguezal de borda ou de franja: Trata-se de um tipo que se desenvolve em costas marinhas protegidas, nas quais a energia oceânica é baixa. Ele não carece necessariamente, de uma fonte de água doce a montante. Dependendo da salinidade da água do mar e do substrato, esse tipo contara com espécies que se adaptem as condições físico-químicas.

## 5.2 Hidroquímica

O estudo hidrogeoquímico tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes das águas subterrâneas, procurando estabelecer uma relação com o meio físico. A qualidade da água é definida por sua composição e pelo conhecimento dos efeitos que podem causar os seus constituintes, o conjunto de todos os elementos que a compõem, permite estabelecer padrões de qualidade da água, classificando-a, assim, de acordo com seus limites estudados e seus usos (FEITOSA *et al.*, 2008).

Os processos e fatores que influem na evolução da qualidade das águas subterrâneas podem ser intrínsecos e extrínsecos ao aquífero. A princípio a água subterrânea tende a aumentar concentrações de substâncias dissolvidas a medida que se move lentamente nos diferentes aquíferos, porém muitos outros fatores interferem, tais como: clima, composição da água de recarga, tempo de contato água/meio físico, litologias atravessadas, além da contaminação causada pelo homem. Abaixo serão listados parâmetros de caracterização da qualidade das águas (FEITOSA *et al*, 2008).

### 5.2.1 Características Físicas

A água é o único líquido inorgânico encontrado na natureza, sendo também o único composto químico que ocorre no meio ambiente no estado sólido, líquido e gasoso. A água pura é incolor, inodora, insípida e transparente, entretanto como é um ótimo solvente e uma substância química muito ativa, é capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com os minerais constituintes do solos e rochas nos quais circula (FEITOSA *et al*, 2008). As características físicas são: temperatura, cor, odor, sabor, turbidez, sólidos em suspensão, condutividade elétrica e salinidade, só será explicada a característica condutividade elétrica pois apenas essa foi usada no presente trabalho.

#### - *Condutividade Elétrica:*

É a medida da facilidade de uma água conduzir a corrente elétrica e está diretamente ligada com o teor de sais dissolvidos sob a forma de íons. A condutividade aumenta com elevação da temperatura, por isso, é necessário anotar a temperatura de referência da água

amostrada, os condutivímetros portáteis tem erro menor que 5% e na maioria dos casos já corrigem o valor de acordo com a temperatura.

### 5.2.2 Características Químicas

As características químicas da água dependem da interação que a mesma teve com o ar e com as litologias e solos que ela atravessou, como ela tem um grande poder de dissolução a água acaba sendo interferida por esses meios. As principais características químicas das águas são: pH; Eh; Resíduo Seco; Sólidos totais dissolvidos; Alcalinidade; Acidez; Dureza, Demanda de oxigênio e Carbono orgânico total.

#### - pH

O pH é a medida da concentração hidrogeniônica da água ou solução, sendo controlado pelas reações químicas e pelo equilíbrio entre os íons presentes. Ele é essencialmente uma função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água, varia de 1 a 14 sendo neutro com valor 7, ácido com valores menores do que 7 e básico com valores superiores a 7. A escala dos valores do pH é tal que a mudança de uma unidade significa aumento de 10 vezes na concentração do íon hidrogênio. A molécula de água ( $H_2O$ ) tem uma leve tendência de se romper em 2 íons, tendo a água estrutura H.OH quando se ioniza divide-se em cátions  $H^+$  e ânions  $OH^-$ , esse último chamado de hidroxila (FEITOSA *et al*, 2008).

#### - Eh (potencial de oxirredução)

O Eh determina a característica do ambiente, se é redutor ou oxidante, controlando inúmeros processos químicos que ocorrem na natureza.

- *Alcalinidade*

A alcalinidade é definida como a capacidade de uma água neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta da presença e/ou ausência de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. São determinadas por dois tipos de titulação: a titulação alcalimétrica; e alcalimétrica completa; ambas expressas em grau francês (°F) ou em CaCO<sub>3</sub> (mg/L) que apresentam a seguinte relação: 1 °F = 10 mg/L CaCO<sub>3</sub>. Essas titulações podem ser expressas em alcalinidade total (soma dos íons de carbonato, bicarbonato e hidróxido) ou como alcalinidade parcial originada pelos constituintes individuais (FEITOSA *et al*, 2008).

- *Sólidos Totais Dissolvidos (STD)*

Sólidos Totais Dissolvidos é o peso total dos constituintes minerais presentes na água, por unidade de volume. Representa a concentração de todo material dissolvido na água, ou seja, não volátil. Na maioria das águas subterrâneas naturais a condutividade elétrica da água multiplicada por um fator que varia entre 0,55 e 0,75 gera uma boa estimativa dos sólidos totais dissolvidos na água, porém para águas salinas o fator é maior 0,75 e para águas ácidas pode ser menor que 0,55 (Tabela 1).

Tabela 1: Dados da proveniência da água e quantidade de sólidos totais dissolvidos (FEITOSA *et al*, 2008).

<b>Água / Sólidos Totais Dissolvidos</b>	<b>mg/L</b>
Doces	50 a 1500
Do Mar	35000
Salmouras	300000

### - *Dureza*

A dureza é definida como poder de consumo de sabão por determinada água ou a capacidade da água neutralizar o sabão pelo efeito do cálcio, magnésio ou outros elementos como Fe, Mn, Cu, Ba, etc. Em geral usa-se o teor de cálcio e magnésio de uma água, expresso em teores de carbonato de cálcio, para definir a dureza. A dureza pode ser dureza temporária, dureza permanente e dureza total. A dureza temporária (ou de carbonatos) é causada pelos íons de cálcio e de magnésio que se combinam com o bicarbonato e o carbonato, podendo ser eliminada com a ebulição da água. A dureza permanente (ou de não carbonatos) (cloretos e sulfatos) é a dureza que persiste após a fervura (ebulição) da água. A dureza total é a soma das duas durezas.

### 5.2.3 Íons Principais

Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas encontra-se no estado iônico (cátions e ânions). Alguns destes constituintes iônicos (os principais) estão presentes em quase todas as águas subterrâneas e a sua soma representa quase totalidade dos íons presentes. Abaixo há uma breve descrição das principais características desses íons segundo Custodio & Llamas (1983).

#### - *Sódio ( $Na^+$ )*

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. Essa abundância está relacionada com as seguintes características: ampla distribuição nos minerais fonte; baixa estabilidade química dos minerais que o contem; solubilidade elevada e difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução. Nas águas subterrâneas o sódio ocorre, principalmente, sob a forma de cloretos, tendo como minerais fonte os feldspatos plagioclásios, feldspatóides, anfibólios e piroxênios. O sódio é o principal responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista

catiônico. Em geral há um gradativo aumento dos teores de sódio a partir da zona de recarga, em direção as zonas mais confinadas ou exultórios. As águas com altas concentrações de sódio são prejudiciais às plantas por reduzir a permeabilidade do solo, sendo mais nocivas quando as concentrações de Ca e MG são baixas (FEITOSA *et al*, 2008). Ver a Tabela 2.

Tabela 2: Dados da proveniência da água e quantidade de sódio (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Sódio	mg/L
Subterrâneas	0,1 e 100
Naturais Doces	1 e 150
Do Mar	11100
Salmouras Naturais	100000

- Potássio ( $K^+$ )

Apesar do sódio e do potássio pertencerem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, seus comportamentos nos processos de solubilização são diferentes. Ele ocorre em pequenas quantidades ou está ausente nas águas subterrâneas, não pela falta de abundancia, mas pela participação intensa no processo de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila, e ainda, de seus sais serem bastante utilizados pelos vegetais. Ocorrem principalmente nos feldspatos potássicos, micas e leucitas em rocha ígnea e metamórfica. Ver Tabela 3.

Tabela 3: Dados da proveniência da água e quantidade de Potássio (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Potássio	mg/L
Meteóricas	0,1 a 4
Subterrâneas	<10 mais encontrado entre 1 e 5
Do mar	400

- *Cálcio* ( $Ca^{+2}$ )

Os sais de cálcio possuem de moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ). É um dos principais constituintes da água e o principal responsável pela dureza, apresentando-se, em geral sobre a forma de bicarbonato e raramente com carbonato. A solubilidade do bicarbonato de cálcio aumenta em presença de sair de  $Na^+$  e  $K^+$ . O cálcio é o elemento mais abundante existente na maioria das águas naturais e rochas, ocorre principalmente nos minerais de calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio nas rochas ígneas. Ver Tabela 4.

Tabela 4: Dados da proveniência da água e quantidade de Cálcio (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Cálcio	mg/L
Meteóricas	0,1 a 10
Subterrâneas	10 e 100
Do Mar	480



- *Magnésio ( $Mg^{+2}$ )*

O Magnésio apresenta propriedades similares ao cálcio, porém, é mais solúvel e mais difícil de precipitar, ocorrendo, em geral, sob forma de bicarbonato. Quando em solução, tem a tendência de nela permanecer, daí o enriquecimento dos seus sais nas águas dos oceanos. O magnésio ocorre, principalmente, em rochas carbonáticas e tem como minerais fontes mais frequentes a magnesita, a biotita, a granada, a hornblenda, a clorita, a alanita e a olivina. Juntamente com o cálcio, é o responsável pela dureza e produz gosto salobro as águas. Ver Tabela 5.

Tabela 5: Dados da proveniência da água e quantidade de Magnésio (FEITOSA *et al*, 2008)

Água / Quantidade de Magnésio	mg/L
Meteóricas	0,4 a 1,6
Subterrâneas	1 a 40

- *Cloreto ( $Cl^-$ )*

O cloreto, em geral, é muito solúvel, altamente deliquescente (possui uma forte tendência a absorver água e a se liquefazer) e muito estável em solução, logo, dificilmente precipita. Não oxida e nem se reduz em águas naturais. A alta solubilidade e o lento movimento das águas nos aquíferos vão provocando aumentos gradativos e constantes de cloretos nas águas subterrâneas na direção do fluxo. Apesar das rochas ígneas serem pobres em cloretos, estes são provenientes da lixiviação de minerais ferromagnesianos tanto nessas rochas como, principalmente, em rochas evaporíticas. Uma característica do cloreto é que ele é um bom indicador de poluição para aterros sanitários e lixões. Ver Tabela 6.

Tabela 6: Dados da proveniência da água e quantidade de Cloreto (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Cloreto	mg/L
Natural	10 a 250
Subterrânea	<100
Do mar	18000 a 21000
Salmouras Naturais	220000

- *Nitrato* ( $NO_3^-$ )

O nitrato é muito solúvel e dificilmente precipita. Em meios redutores, tem a tendência de ser estável, podendo passar a  $N_2$  ou  $NH_4^+$  e muito raramente para  $NO_3^-$ , em meio oxidante. É muito móvel e altamente deliquescente, podendo ser removido das camadas superiores do solo para água (BOWE, 1978). O Nitrato ocorre em geral em pequenas concentrações, representando o estágio final da oxidação da matéria orgânica. Teores acima de 5 mg/L podem ser indicativos de contaminação de água subterrânea por atividades antrópicas, tais como esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, adubos nitrogenados, resíduos animais e etc. Os resíduos de produtos proteicos provenientes de esgotos, fezes e etc., são ricos em nitrogênio e se decompõem em nitratos na presença de oxigênio, de acordo com o ciclo do nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. A presença de nitrito na água subterrânea é um indicativo de poluição recente. Ver Tabela 7.

Tabela 7: Dados da proveniência da água e quantidade de Nitrato (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Nitrato	mg/L
Subterrânea	0,1 a 10
Águas Poluídas	1000
Do mar	1

*-Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )*

São sais altamente deliquescentes e moderadamente solúveis a muito solúveis, exceto os sulfatos de estrôncio ( $SrSO_4$ ) e os de bário ( $BaSO_4$ ). Em meio redutor com abundante matéria orgânica, pode sofrer uma redução bacteriana a S ou  $S^{-2}$ , porém, em geral é estável. Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação dos compostos sulfatados (gipsita e anidrita). Ver Tabela 8.

Tabela 8: Dados da proveniência da água e quantidade de Sulfato (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Sulfato	mg/L
Doce	1500
Salina	Até 7200
Do oceano Atlântico	2810

*-Bicarbonato ( $HCO_3^-$ )*

Este íon não sofre oxidação nem redução em águas naturais, porém, pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ). Ver Tabela 9.

Tabela 9: Dados da proveniência da água e quantidade de Bicarbonato

(FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Bicarbonato	mg/L
Doce	50 e 350 até 800
Do mar	100

#### 5.2.4 Outros Íons

Além dos íons principais analisados, foram usados alguns outros íons na análise hidroquímica do Mangue de Pedra e faz-se necessário a explicitação dos mesmos, apresentados a seguir.

##### - **Brometo ( $Br^-$ )**

O brometo é um íon que está classificado como secundário e traço. Os íons secundários são chamados também de menores, e o brometo inclui-se na classificação de íon traço. Nessa classificação incluem-se inúmeros íons que se apresentam, geralmente, em concentrações inferiores a 1% em relação aos primários (maiores) e secundários (menores), porém alguns (como o brometo) são frequentemente encontrados nas águas subterrâneas. Seu comportamento químico é similar ao do íon cloreto ( $Cl^-$ ) e seu estudo tem interesse para o entendimento da origem das águas salgadas. Ver Tabela 10.

Tabela 10: Dados da proveniência da água e quantidade de Brometo (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Brometo	mg/L
Doce	<0,01
Do mar	65

- Fluoreto ( $F^-$ )

O Fluoreto está classificado como um íon tóxico ou carcinógenos e sua característica que os enquadra nessa classificação é que com ingestões continuadas de água com excesso dessa substância pode induzir a doenças. Esse íon possui solubilidade limitada e pouco contribui para a alcalinidade da água, pois sofre hidrólise rapidamente. Geralmente se encontram em pequenas proporções nas águas subterrâneas e sua principal fonte está nas rochas ígneas proveniente da fluorita. É importante ressaltar que a presença de cálcio limita a concentração do flúor, e em baixos teores (até 1,5 mg/L) é benéfico a saúde na prevenção de cáries dentárias em crianças em fase de crescimento, acima desse teor já é prejudicial, causando mancha nos dentes e deformação nos ossos. Doses excessivas levam o homem à morte e é muito tóxico para os vegetais. Ver Tabela 11.

Tabela 11: Dados da proveniência da água e quantidade de Fluoreto (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Fluoreto	mg/L
Naturais	0,1 a 1,5 até 10 e raramente 50
Do mar	0,6 a 0,7

### - Fosfato

Os fosfatos que ocorrem em águas naturais têm como seu principal elemento o fósforo classificado nas águas como um nutriente principal. Eles podem ser agrupados como: fosfato orgânico dissolvido (ortofosfatos); fosfato particulado; fosfato total dissolvido; e fosfato total cuja principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais é o ortofosfato. O mineral de fósforo mais importante é a apatita, geralmente pela ação de microrganismos, a concentração de fosfato é ligeiramente baixa (0,01 a 1,0 mg/L), valores acima de 1,0 mg/L são indicativos de água poluída e os principais poluentes induzidos pelo homem na acresção de fosfato as águas naturais são derivados de fertilizantes, detergentes, efluentes domésticos, inseticidas e pesticidas. Vale ressaltar que o fosfato apresenta uma nítida tendência para formar compostos com vários íons e coligações fortes com minerais de argila. Ver Tabela 12.

Tabela 12: Dados da proveniência da água e quantidade de Fosfato (FEITOSA *et al*, 2008).

Água / Quantidade de Fosfato	mg/L
Naturais	0,01 a 1,0
Poluídas	>1,0

#### 5.2.5 Razões Iônicas

As razões iônicas são as relações entre os íons dissolvidos em uma água. Estas relações podem indicar certa interação com o litotipo do qual a água se origina, indicar a ação de fenômenos modificadores ou indicar uma característica específica da água considerada.

Podem-se estabelecer vários tipos de razões cujo objetivo é função do problema a estudar. É comum designar estas razões com o nome de índices hidrogeoquímicos (SANTOS, 2000).

As razões iônicas mais frequentemente utilizadas no estudo hidrogeoquímico, segundo Santos (2000) *apud* Custodio e Llamas, 1983 são descritas a seguir e seus valores são expressos em meq/L, como indica o símbolo (r):

#### *Razão $rMg^{+2}/rCa^{+2}$*

Nas águas continentais, esta razão varia entre 0,3 e 1,5. Os valores próximos de 1 indicam uma provável influência de terrenos dolomíticos ou com serpentina, e valores superiores a 1 sugerem, em geral, relações com litotipos ricos em silicatos magnesianos, como gabros e basaltos. Entretanto, quando ocorre precipitação de  $CaCO_3$  em uma água, a razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  aumenta sem que seja indicação dos litotipos percolados. A água do mar tem razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  em torno de 5 e, por isso, as águas que circulam em litologias de origem marinha ou que tenham sofrido mistura com a água do mar têm também esta razão elevada. O aumento do conteúdo de cloretos e da razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  pode ser um bom indício de contaminação por água de origem marinha.

#### *Razão $rCl/rHCO_3^-$*

Como o conteúdo em  $HCO_3^-$  é relativamente constante nas águas subterrâneas, esta razão serve para acompanhar o processo de concentração de sais no sentido do fluxo subterrâneo. Ainda que essa concentração faça crescer ligeiramente o denominador, um aumento na razão  $rCl/rHCO_3^-$  indica um avanço no processo de concentração. Se existirem fenômenos de redução de sulfatos ou aportes exteriores de  $CO_2$ , pode haver aumento do conteúdo em  $HCO_3^-$ , nesse caso, não convém utilizar essa razão se não forem tomadas as devidas precauções. A precipitação de  $CaCO_3$  também pode influir nesta razão. A razão  $rCl/rHCO_3^-$  é muito útil para caracterizar a intrusão salina, já que as águas continentais têm normalmente valores entre 0,1 e 5 e na água do mar os valores variam entre 20 e 50. Se o aumento de

cloretos é devido à concentração de sais nas zonas de recarga, a razão  $rCl/r HCO_3^-$ : cresce bem menos para igual aumento de cloretos quando ocorre uma intrusão salina (SANTOS, 2000).

#### *Razão $rCl^-/rBr^-$*

A razão Cl/Br pode ser usada como um traçador confiável, devido ao fato de que o Cl e Br serem conservativos (isto é, não reagem com a matriz do aquífero), exceto na presença de quantidade muito grande de matéria orgânica. De acordo com a razão Cl/Br podem ser obtidas informações sobre a fonte de salinização: a água do mar possui aproximadamente  $rCl/rBr = 655 \pm 4$  (ALCALÁ & CUSTODIO 2008).

#### *Razão $rNa^+/rCl^-$*

Para água do mar a razão varia geralmente entre 0,87 e 0,89. O valor para água doce é uma função do processo químico durante a recarga, mas geralmente é  $1,0 \pm 0,1$ . Quando a água salina desloca a água, a razão alcalinos/cloreto diminui com relação aos valores da água doce e frequentemente alcançam valores mais baixos que águas marinhas (CABRAL & PAIVA 2004).



Tabela 13: Principais Razões Iônicas e seus significados (HEM,1985).

Razão Iônica	Variações Teóricas	Significado
$rMg^{+2}/rCa^{+2}$	0,25-0,33	-água de circulação em rocha de composição granítica
	0,33-1,5	-águas continentais
	>0,9	-contato com água do mar ou fluxo através de rocha básica; possível influência de terrenos dolomíticos
	>1	-relações com litotipos ricos em silicatos magnesianos
$rCa^{+2}/rMg^{+2}$	*5	-água do mar
$Ca/(HCO_3 + SO_4)$	>1	- Indicação de Intrusão Marinha
$rK^+/rNa^+$	0,02-0,025	-água do mar
	0,09-0,6	-água de circulação em rocha com composição granítica
	0,004-0,28	- “água doce”
$rNa^+/rCl^-$	<0,876	-água do mar
	<0,7	- substituição de $Na^+$ por $Ca^{+2}$ e $Mg^{+2}$
	>0,7	-precipitação de sais de $Na^+$
$rCl^-/rHCO_3^-$	0,5	-fluxo normal para rochas cristalinas
	0,1-0,5	-águas continentais
	20-50	-água do mar

### 5.2.6 Classificação das águas – Técnica gráfica

O manejo de grande quantidade de dados pode ser simplificado através da utilização de gráficos e diagramas, em especial quando se trata de fazer análises comparativas entre várias análises de água de um mesmo ponto em épocas diferentes ou de diferentes pontos. São muito úteis não apenas para indicar a qualidade da água para um determinado uso, mas também, para ilustrar variações na qualidade com intuito enfatizar diferença e similaridades de determinadas amostras. A seguir são apresentados os tipos de diagramas utilizados para interpretação da proveniência da água subterrânea no entorno do Mangue de Pedra.

### Diagrama Triangular de Piper

Diagramas triangulares são construídos por um triângulo equilátero cujo vértice representa um componente A, B e C com 100% do elemento analisado e seus lados são divididos em 100 partes iguais. A água caracterizada por dois pontos (ânions e cátions) ligados por uma reta como exemplo da Figura 13.

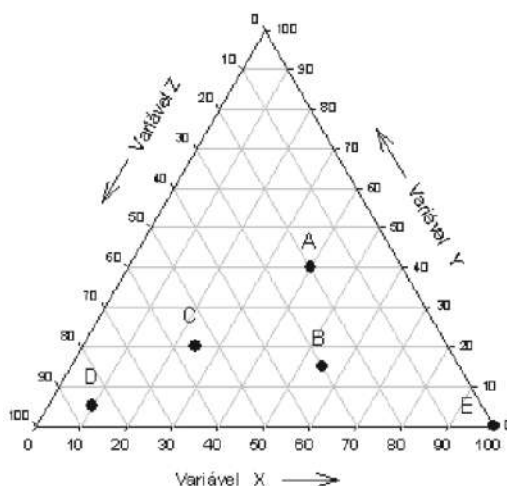


Figura 13: Gráfico triangular: lê-se o A (40% de X; 40% de Y ;20% de Z); lê-se E (100% de X; 0% de Y e 0% de Z) retirado de <http://rotadosconcursos.com.br/questoes-de-concursos/quimica/289535>.

O diagrama triangular de Piper (Figura 14) é utilizado para classificar os distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes (cloretada, sódica, carbonatada, magnésiana entre outras), este sistema de classificação é baseado na sobrepujança de determinados íons sobre outros. A água é denominada quanto ao ânion ou cátion, cuja concentração, expressa em meq/L, ultrapassa em 50% suas respectivas somas. Se nenhum deles ultrapassar este valor, a água é denominada de acordo com os dois ânions ou cátions mais abundantes. Para plotagem no diagrama, transforma-se separadamente o valor de cada íon expresso em meq/L em percentagem dos totais de ânions e de cátions.

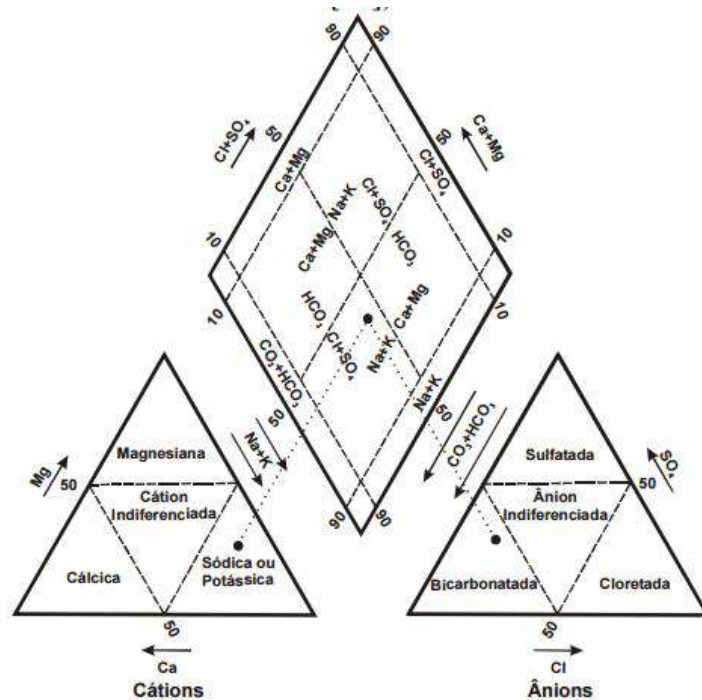


Figura 14: Diagrama Esquemático Triangular de Piper retirado de [https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/conteudo/Quarto\\_Relatorio\\_GTA/Rel\\_4\\_2010\\_ind\\_amb\\_rec\\_hidr\\_subterraneas.htm](https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/conteudo/Quarto_Relatorio_GTA/Rel_4_2010_ind_amb_rec_hidr_subterraneas.htm).

Após transformar os valores de cátions em ânions plota-se nos diagramas triangulares e com a ajuda de uma reta, estende-se o que foi plotado para o diagrama quadrangular, onde as retas se interceptam é a característica da água analisada em questão.

#### *Diagrama Semi-logarítmico de Schoeller-Berkaloff*

No diagrama de Schoeller (Figura 15), as concentrações em meq/L das amostras são plotadas em papel semi-logarítmico. Esta forma de apresentação dos resultados hidroquímicos é bastante flexível e permite aumentar ou reduzir o número de elementos representados, de acordo com as necessidades e os objetivos da interpretação, este tipo de gráfico de barras também é conhecido como diagramas Schoeller-Berkaloff (CUSTODIO & LLAMAS, 1983).

A escala logarítmica não é apropriada para observar pequenas diferenças na concentração de cada íon entre diferentes amostras de água, mas é útil para representar e observar a relação entre íons associados a inclinação das linhas. Facilmente consegue-se distinguir famílias de águas (mesmo padrão).

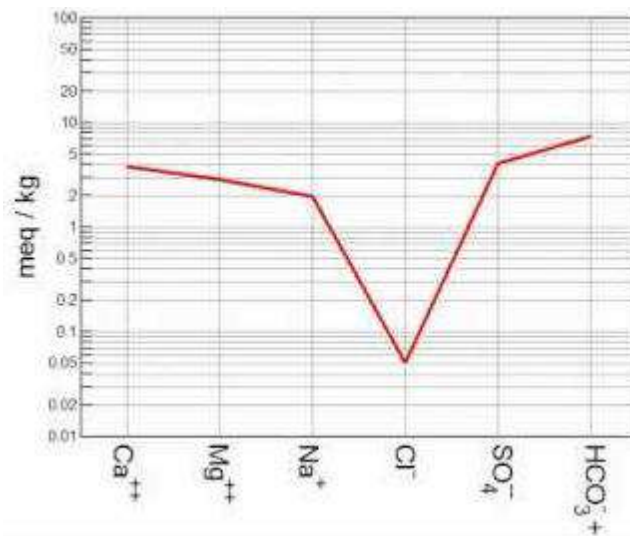


Figura 15: Exemplo do diagrama de barras de Schoeller-Berkaloff retirado de <https://www.youtube.com/watch?v=-BcLjwVIUUo>.

## 6 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho pode ser dividido em três etapas:

### a) Escritório

Realizou-se uma pesquisa bibliográfica da área de estudo que constou na busca e leitura de monografias, dissertações e teses, artigos em periódicos, fotografias aéreas; livros sobre hidroquímica e hidrogeologia além de textos sobre os manguezais. Antes do campo foi realizado um trabalho prévio com o auxílio da aluna Nina Torres Tiago que buscou associar parâmetros obtidos por um *Diver* da marca Schlumberger Water Service LTC-Levellogger 29681 (PRADO, 2015), com o gráfico das marés locais retirado da tábua de marés da Marinha do Brasil.

### b) Campo

- Pré-campo

A saída de campo foi realizada no dia 25/11/16, quando as condições meteorológicas eram adequadas para a coleta.

Um dia antes do campo, a equipe reuniu todos os materiais necessários. Isto envolveu: papel para secagem dos equipamentos, três equipamentos de análise portáteis da marca HANNA modelo HI98360 (mede parâmetros de condutividade, total de sólidos dissolvidos,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ), modelo HI98201 (mede o potencial de oxirredução) e modelo pHep Tester (mede o pH), um trado manual, uma cavadeira (Figura 16), uma caixa térmica para acondicionamento das amostras, 7 garrafas devidamente estéreis, um tubo de PVC para servir de revestimento do furo, água destilada para lavagem dos equipamentos portáteis, uma câmera fotográfica, um GPS e uma caderneta de campo, entre outros.



Figura 16: Da esquerda para direita: cavadeira, trado manual e os aparelhos portáteis usados nas medições de campo.

Nos pontos selecionados foram realizados furos com auxílio de cavadeira e trado ou, ainda, coletado diretamente, quando em poços ou nascentes.

#### Coleta – Métodos

A coleta (Figura 17) foi executada com a ajuda de uma cavadeira, do trado manual e de um recipiente plástico para que a água pudesse ser retirada do furo ou poço / nascente. Assim que se obtinham as amostras, foram feitas as análises com os equipamentos portáteis.

Em cada ponto de coleta era necessário lavar os equipamentos para não ter qualquer contaminação das amostras dos pontos anteriores, fazer as medições com os aparelhos portáteis, além de encher uma garrafa de 300 ml que imediatamente era condicionada em isopor com gelo para que, posteriormente, fosse levada para análise laboratorial.



Figura 17: Coleta de água subterrânea após a abertura do furo com a cavadeira e trado manual.

### c) Escritório – Pós campo

De volta ao escritório, as amostras de água coletadas foram enviadas Laboratório de Caracterização de Águas – LABAGUAS, do Departamento de Química do CTC/PUC-Rio, onde as análises foram realizadas (ver Anexo). Os resultados das análises foram entregues pelo LABÁGUAS em forma de uma planilha Excel, e os dados das sete amostras coletadas em campo foram incorporados aos dados das nove amostras da pesquisa de Rebelo (2013). Desta forma, foram utilizados resultados de análises químicas de dezesseis amostras que foram interpretados com o auxílio de *software* que gerou gráficos e diagramas específicos.



## 7 RESULTADOS

### 7.1 Dados de campo

Foi gerado um mapa (Figura 18) com a localização da amostragem, onde os pontos em amarelo pertencem à campanha de campo de Rebelo (2013) e os pontos em azul correspondem aos coletados para a presente pesquisa.

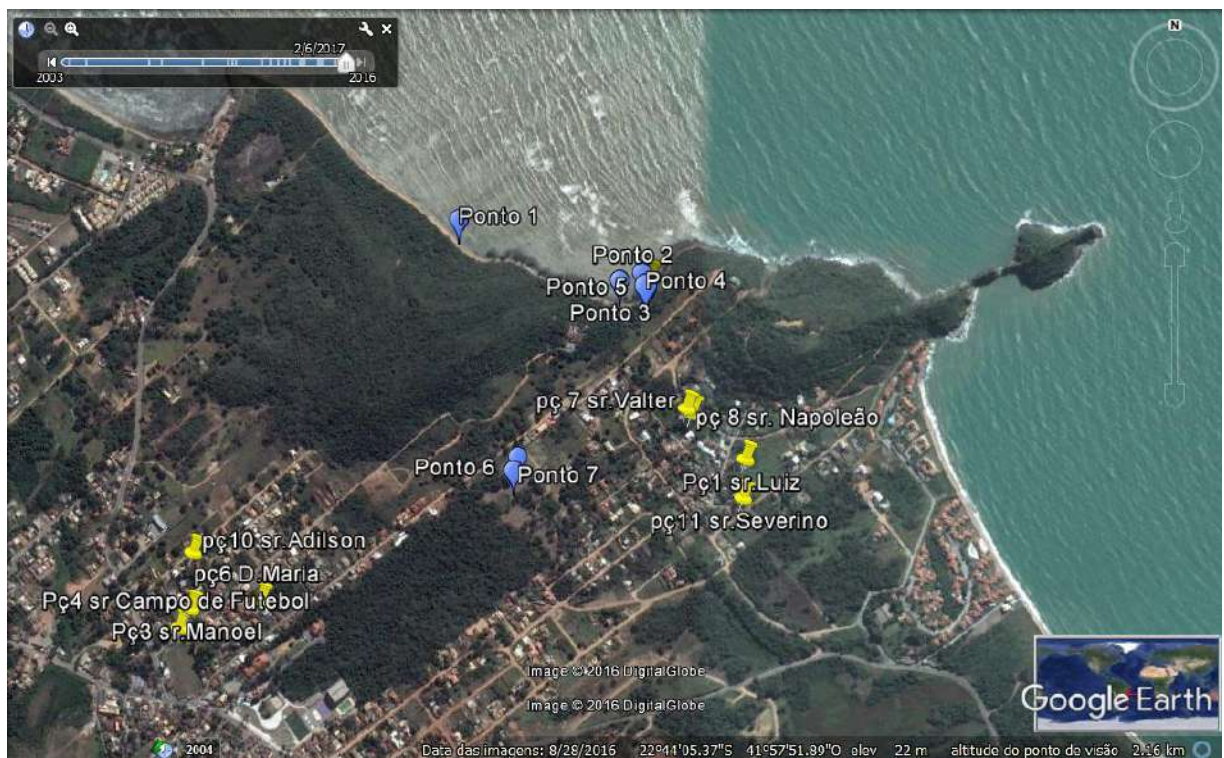


Figura 18: Mapa de pontos do Mangue de Pedra, os pontos em azul são os produzidos no presente trabalho e os em amarelo foram coletados e analisados por Rebelo (2013).

Foram coletadas 7 (sete) amostras de água subterrânea, sendo: (a) 3 amostras em pontos perfurados na face da praia, com auxílio da cavadeira e trado, com profundidades que variaram de 50 cm a 1 m; (b) duas amostras de água de nascentes nos dois lados da trilha que leva ao manguezal; e (c) duas amostras coletadas numa chácara próxima, onde um funcionário recebeu a equipe e indicou a presença de dois poços no local, sendo que o poço do Ponto 6 tem 4 m de profundidade e o Ponto 7 tem 15 m.



O resultado inicial do campo está apresentado na Tabela 14, elaborada a partir das medições com os equipamentos portáteis e do GPS, e que contém os dados relativos às coordenadas da coleta; temperatura; condutividade elétrica (m ou  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ); TDS; %NaCl; pH e potencial de oxirredução (Redox), além da profundidade dos furos e algumas observações.

Tabela 14: Dados obtidos com equipamentos portáteis e com GPS. As linhas destacadas são análises de água do mar, em frente aos Pontos 1 e 2.

Mangue de Pedra dia 25/11/16	Coordenadas	T (°C)	Condutividade	TDS (g/L)	NaCl	pH	Redox	Profundidade	Observações
Ponto 1 (Água do mar)	24K 0195 187/7483 066	26,8	51,8 ms	25,9	101	9,5	15 mV	0	Água do mar
Ponto 1 (furo)		27,9	38,8	19,4	75,9	8,2	47mV	100 cm	Face da praia afastado
Ponto 2 (Água do mar)	24K 0195 563/7482 970	26,2	52,2 ms	26,1	102	9,2	92 mV	0	Água do mar
Ponto 2 (furo)		23,5	5,97 ms	2,99	11,7	7,9	67mV	50 cm	Arborizado e bem sujo
Ponto 3 (furo)	24K 0195 518/7482 953	24,5	8,47 ms	2,43	9,5	8,3	60mV	85 cm	Na praia/final descida do Mangue
Ponto 4 (furo)	24K 0195 572/7482 934	23,8	2690 micro s	1355 ppm	5,3	6,2	(menos) 86mV	0	Nascente descida do mangue
Ponto 5	24K 0195 572/7482 934	25	3,13 mS	1,57	6,1	6,6	(menos) 65mV	0	Nascente descida do mangue
Ponto 6	24K 0195 314/7482 563	24,5	753 micro s	375 ppm	1,5	7,7	123 mV	4m	Fazenda Sr. Domingos (poço)
Ponto 7	24K 0195 322/7482 591	24,1	733 micro	366 ppm	1,4	6	166 mV	15m	Fazenda Sr. Domingos (poço)

## 7.2 Mapa de pH e Condutividade

### *Mapa de pH*

Foi gerado um mapa de pH (Figura 19) onde podemos ver que o pH tem uma tendência a ser mais básicos quando em amostras próximas ao mar, e mais ácido quando em amostras continente a dentro.



Figura 19: Mapa de pH medido a 25°C dos pontos analisados na presente pesquisa (azuis) e de Rebelo(2013) (amarelos). Destaque para as amostras mais básicas próximas ao mar.

### *Mapa de condutividade elétrica*

Foi gerado ainda um mapa de condutividade elétrica (Figura 20) que evidencia as amostras mais próximas ao mar são as amostras de maior condutividade elétrica. Visto que as amostras ficam mais condutivas devido ao aumento de sais percebe-se um claro padrão de forte influência da salinização em amostras mais próximas do mar.

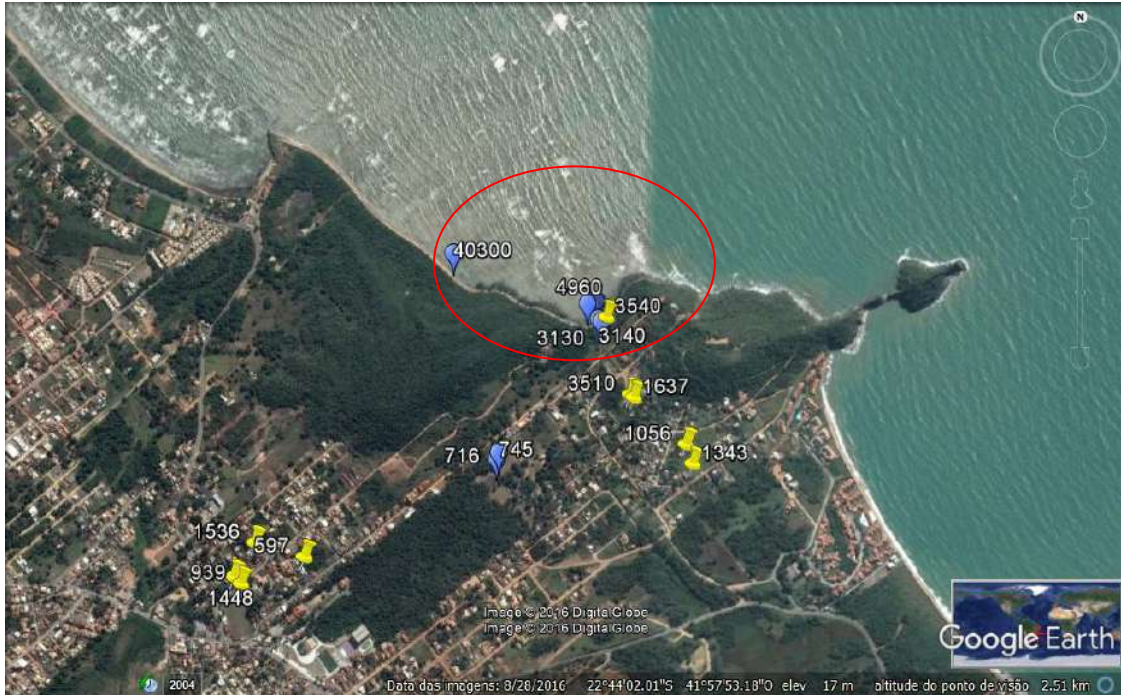


Figura 20: Mapa de condutividade elétrica a 25°C em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dos pontos da presente pesquisa (azuis) e de Rebelo (2013) (amarelos). Destaque para as amostras mais condutivas mais próximas ao mar.

### 7.3 Dados Laboratoriais

O resultado das sete análises das amostras enviadas ao laboratório está apresentado na Tabela 15. Na planilha estão indicados os teores dos íons fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato, sulfato, sódio, potássio, carbonato, bicarbonato, magnésio e cálcio, além dos valores de resíduo de evaporação a 180°C, dureza total, dureza permanente, dureza temporária e alcalinidade total e seus locais de coleta no Mangue de Pedra. Na Tabela 16 são apresentados os dados de Rebelo (2013).

Tabela 15: Análise hidroquímica das sete amostras coletadas (LABAGUAS – PUC-Rio)

Tabela de Análise Química - Mangue de Pedra - Búzios - Rio de Janeiro								
Amostra / Íons Analisados		Mangue de pedra Ponto 1	Mangue de Pedra Ponto 2	Mangue de Pedra Ponto 3	Mangue de Pedra Ponto 4	Mangue de Pedra Ponto 5	Mangue de Pedra Ponto 6	Mangue de Pedra Ponto 7
pH	a 25 °C	7.266	7.726	7.603	7.114	6.173	6.246	6.437
Condutividade	a 25 °C (µS/cm)	40300	6040	4960	3140	3130	716	745
Resíduo de Evaporação	a 180 °C	25520	3834	3150	1998	1992	464	482
Dureza Total em CaCO <sub>3</sub>	Conc. [ mg/l ]	5683	4588	247	1226	1752	1436	
Dureza Permanente em CaCO <sub>3</sub>	Conc. [ mg/l ]	5503	3453	8481	1087	1679	1082	
Dureza Temporária em CaCO <sub>3</sub>	Conc. [ mg/l ]	181	114	162	14	7,3	35,4	
Alcalinidade Total	Conc. [ mg/l ]							
Carbonato	Conc. [ mg/l ]	221	138	198	169	8,9	43,2	17,
Bicarbonato	Conc. [ mg/l ]	180,8	113,5	162,4	13,9	7,26	35,4	14,5
Fluoreto	Conc. [ mg/l ]	1,66	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cloreto	Conc. [ mg/l ]	14742	1690	1247	700	757	56,0	108
Brometo	Conc. [ mg/l ]	51,0	5,17	4,56	2,98	3,19	1,43	< 1
Nitrato	Conc. [ mg/l ]	3,61	< 1	1,15	1,69	< 1	7,78	< 1
Fosfato	Conc. [ mg/l ]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sulfato	Conc. [ mg/l ]	2190	508	441	476	388	199	166
Sódio	Conc. [ mg/l ]	9389	1284	1046	691	640	80,7	132
Potássio	Conc. [ mg/l ]	418	75,6	30,9	16,6	19,3	13,8	1,96
Magnésio	Conc. [ mg/l ]	1113	93,3	56,8	22,2	32,8	7,93	< 1
Cálcio	Conc. [ mg/l ]	442	30,0	5,36	12,6	16,2	44,5	24,6
	(Br/Cl)*1000	3,46	3,06	3,66	4,25	4,21	25,45	
	K/Na	0,045	0,059	0,030	0,024	0,030	0,171	0,015
	SO <sub>4</sub> /Cl	0,149	0,301	0,354	0,680	0,513	3,554	1,532
	Mg/Ca	2,52	3,11	10,59	1,77	2,03	0,18	

Tabela 16: Resultados das análises de Rebelo (2013).

Tabela de Análise Química - Mangue de Pedra - Búzios - RJ:									
n°	8	34	36	37	39	40	41	43	45
Identificação da Amostra	Nascente _ Mangue de Pedra	Poço 01 _ Sr. Luiz	Poço 03 _ Sr. Manuel	Poço 04 _ Campo de Futebol	Poço 06 _ D. Maria	Poço 07 _ Sr. Valter	Poço 08 _ Sr. Napoleão	Poço 10 _ Sr. Adilson	Poço 11 _ Sr. Severino
pH a 25°C	6,04	6,07	6,54	3,83	4,54	5,77	5,60	4,85	5,90
Condutividade a 25°C (µS/cm)	3540,00	1056,00	1448,00	939,00	597,00	3510,00	1637,00	1536,00	1343,00
Resíduo de Evaporação a 180°C (mg/L, calc.)	2251,22	678,85	926,98	604,79	388,30	2232,23	1046,62	982,69	860,52
Dureza Total em CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	236,71	23,01	180,12	106,79	122,04	182,74	51,69	201,23	37,54
Dureza Permanente em CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	236,71	23,01	180,12	106,79	122,04	182,74	51,69	201,23	37,54
Dureza Temporária em CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Carbonato (mg/L de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bicarbonato (mg/L de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	22,81	40,26	75,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Alcalinidade Total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	18,70	33,00	62,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloreto (Cl <sup>-</sup> ) (mg/L)	1057,90	211,70	356,72	139,91	74,24	891,96	368,25	423,19	602,30
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (mg/L)	566,18	115,61	75,65	60,03	67,93	356,85	181,73	74,71	286,21
Sódio (Na) (mg/L)	623,66	157,11	209,42	94,65	54,44	663,56	289,13	195,22	235,55
Potássio (K) (mg/L)	17,51	10,60	15,03	15,80	12,22	33,43	21,84	18,35	10,88
Cálcio (Ca) (mg/L)	25,89	5,54	38,34	17,69	31,79	25,03	8,54	15,20	5,17
Magnésio (Mg) (mg/L)	41,83	2,23	20,52	15,22	10,38	29,23	7,38	39,68	5,99



## 7.4 Análises Gráficas

Os dados recebidos do laboratório foram adicionados ao software EASYQUIM 5.0 (2012) que calcula os valores em meq/L, a partir dos resultados dos cátions e os ânions em mg/L, e automaticamente gera os diagramas. No presente trabalho foram gerados e interpretados os diagramas de Piper (Figura 21) e Schoeller-Berkaloff (Figura 22).

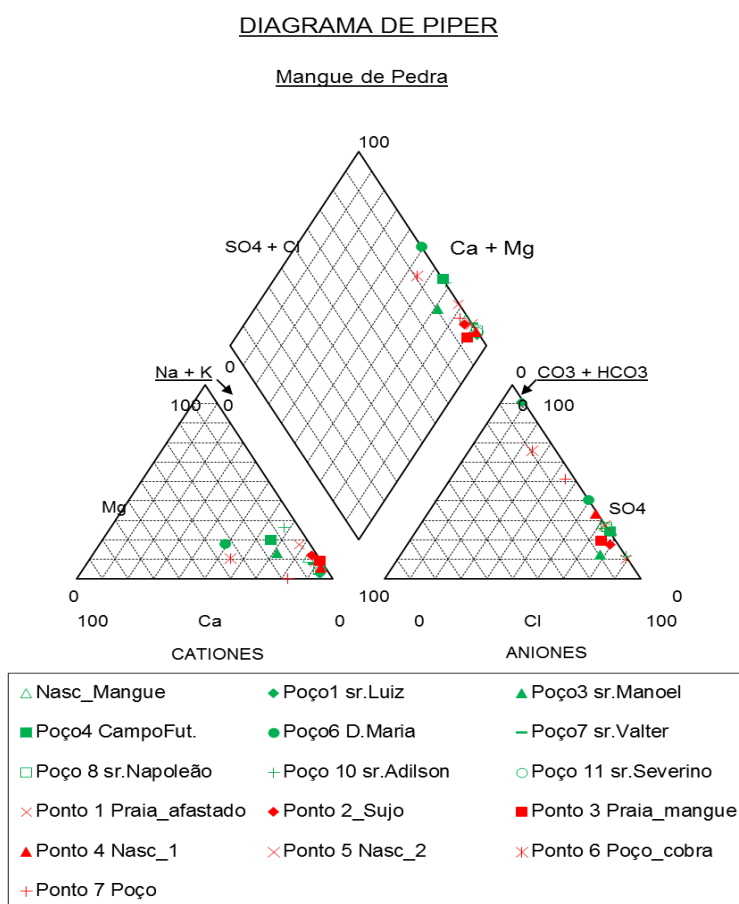


Figura 19: Diagrama de Piper com os dados de Rebelo (2013) e dados do presente trabalho.

Na análise do diagrama de Piper (Figura 21), observa-se que as amostras caracterizam uma água majoritariamente cloretada-sódica, com baixos teores de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), comportamento este que mostra clara influência marinha observada nas amostras em questão ainda evidenciado pelo campo no qual as amostras foram plotadas que é o campo das águas com afinidade a águas de origem marinha, sendo salobras. Isso já era esperado, uma vez que as águas salobras são essenciais na formação e persistência do manguezal.

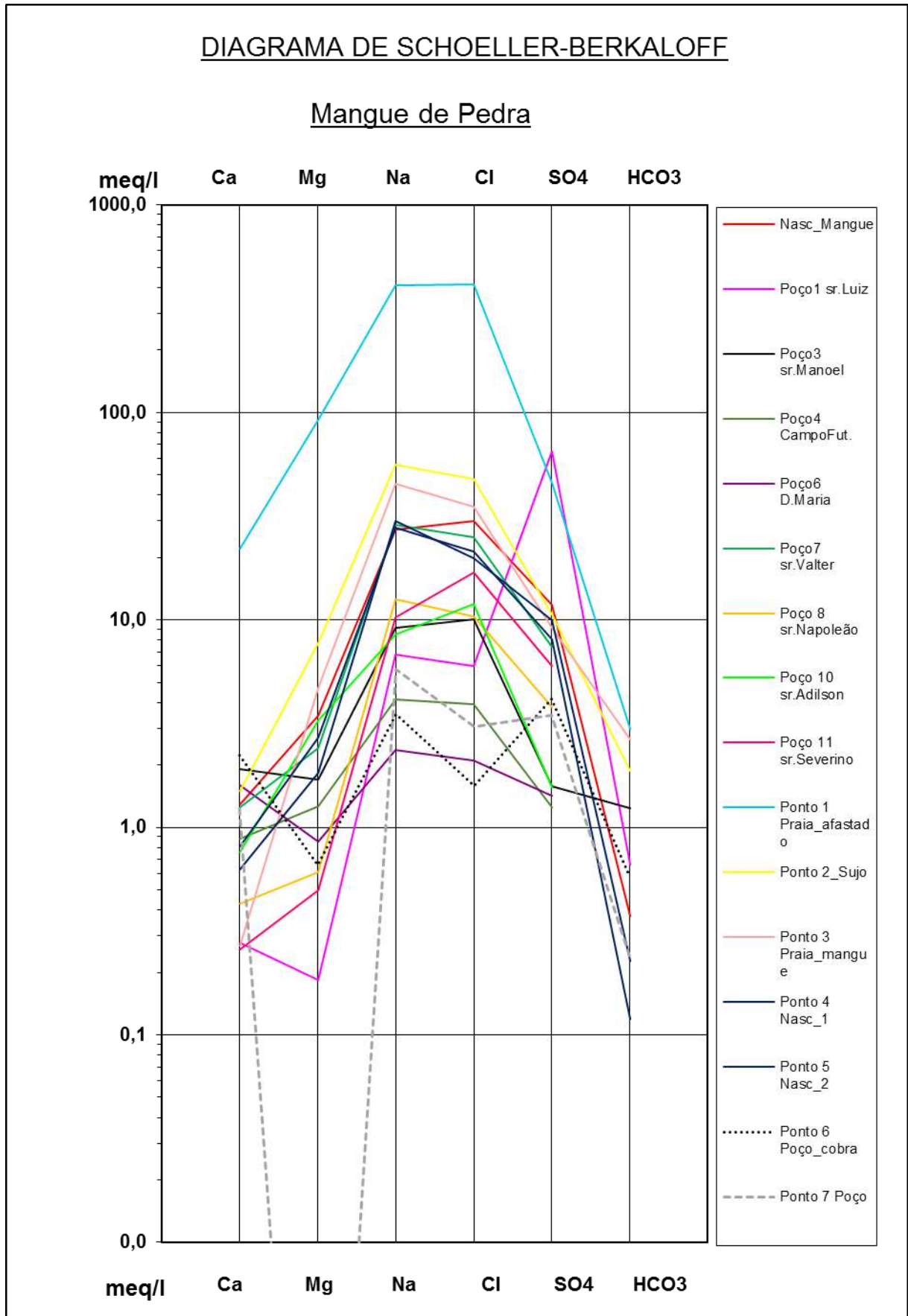


Figura 22: Diagrama de Schoeller-Berkaloff para os pontos analisados em Rebelo (2013) e no presente trabalho.



O diagrama de Schoeller-Berkaloff (Figura 22) dá uma ideia mais clara do comportamento dos íons uma vez que é possível analisa-los linearmente, e em uma escala logarítmica que facilita a percepção de padrões. Ele nos mostra que as águas apresentam de modo geral um padrão de valores elevados de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e uma baixa significativa nos valores de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )

### 7.5 Análise de razões iônicas

Foi possível confeccionar gráficos das razões iônicas mais comumente estudadas, que serviram para um maior entendimento da hidroquímica do Mangue de Pedra. As razões estão acompanhadas de um quadro explicativo que contém as amostras e os respectivos valores das razões calculados no Excel.

-Razão  $r\text{Mg}^{+2}/r\text{Ca}^{+2}$

Tabela 17: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $r\text{Mg}^{+2}/r\text{Ca}^{+2}$ .

Poço	$r\text{Mg}^{+2}/r\text{Ca}^{+2}$
Nasc_Mangue	2,67
Poço1 sr.Luiz	0,67
Poço3 sr.Manoel	0,88
Poço4 CampoFut.	1,42
Poço6 D.Maria	0,54
Poço7 sr.Valter	1,93
Poço 8 sr.Napoleão	1,43
<b>Poço 10 sr.Adilson</b>	<b>4,31</b>
Poço 11 sr.Severino	1,92
<b>Ponto 1 Praia_afastado</b>	<b>4,16</b>
<b>Ponto 2_Sujo</b>	<b>5,14</b>
<b>Ponto 3 Praia_mangue</b>	<b>17,51</b>
Ponto 4 Nasc_1	2,92
Ponto 5 Nasc_2	3,35
Ponto 6 Poço_cobra	0,29
Ponto 7 Poço	0,00

Tabela 18: Razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  e  $rCa^{+2}/rMg^{+2}$  e seus significados (alterado de HEM,1985).

Razão Iônica	Variações Teóricas	Significado
$rMg^{+2}/rCa^{+2}$	0,25-0,33	-água de circulação em rocha de composição granítica
	0,33-1,5	-águas continentais
	>0,9	-contato com água do mar ou fluxo através de rocha básica; possível influência de terrenos dolomíticos
	>1	-relações com litotipos ricos em silicatos magnesianos
	*5	-água do mar
$rCa^{+2}/rMg^{+2}$ Ca/(HCO <sub>3</sub> + SO <sub>4</sub> )	>1	- Indicação de Intrusão Marinha

Amostras do Sr. Adilson; Ponto 1 Praia\_afastado; Ponto 2\_Sujo; e Ponto 3 Praia\_mangue mostraram razões de próximas ou maiores que cinco o que indica uma forte influência marinha nas amostras. Porém a amostra Ponto 2\_Sujo e Ponto 3 Praia\_mangue deram características de águas marinhas propriamente ditas. Vale ressaltar que essas amostras (Ponto 1 Praia\_afastado; Ponto 2\_Sujo; e Ponto 3 Praia\_mangue) são as mais próximas do mar (furos de trado na face da praia), assim, é justificável seu caráter mais salino. O resultado das outras amostras aponta para um padrão de águas continentais. Observando o gráfico gerado com esses valores (Figura 23) vê-se que a maioria dos poços manteve um padrão de águas continentais, porém uma quantidade significativa de amostras (principalmente as coletadas no presente trabalho, mais próximas ao mar) mostra clara influência marinha.

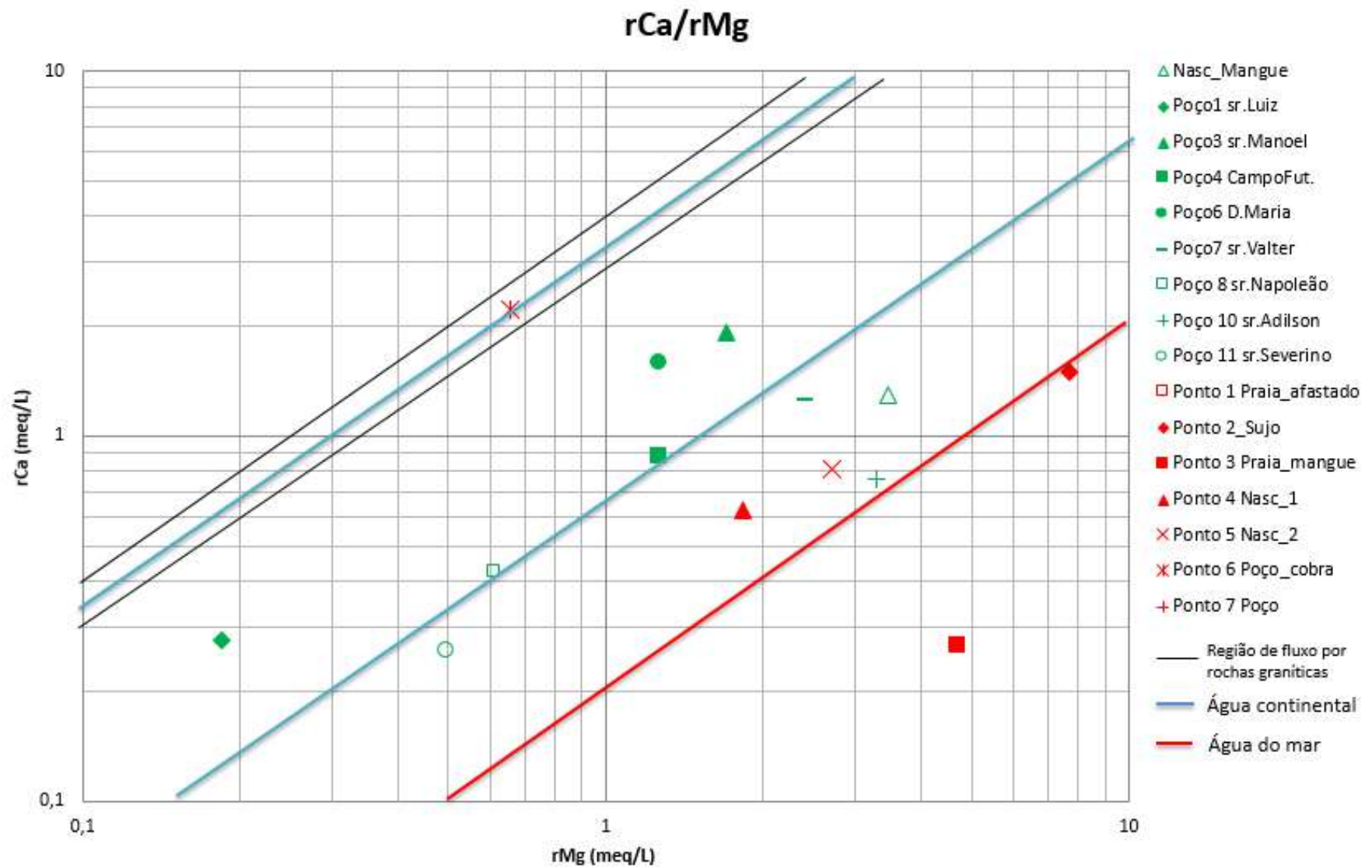


Figura 23: Razão  $rMg^{+2}/rCa^{+2}$  lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

-Razão  $rNa^+/rCl^-$

Tabela 19: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $rNa^+/rCl^-$ .

Poço	$rNa^+/rCl^-$
Nasc_Mangue	0,91
Poço1 sr.Luiz	1,15
Poço3 sr.Manoel	0,91
Poço4 CampoFut.	1,04
Poço6 D.Maria	1,13
Poço7 sr.Valter	1,15
Poço 8 sr.Napoleão	1,21
Poço 10 sr.Adilson	0,71
<b>Poço 11 sr.Severino</b>	<b>0,60</b>
Ponto 1 Praia_afastado	0,98
Ponto 2_Sujo	1,17
Ponto 3 Praia_mangue	1,30
Ponto 4 Nasc_1	1,52
Ponto 5 Nasc_2	1,30
Ponto 6 Poço_cobra	2,22
Ponto 7 Poço	1,89

Tabela 20: Razão  $rNa^+/rCl^-$  e seus significados (alterado de HEM,1985).

Razão Iônica	Variações Teóricas	Significado
$rNa^+/rCl^-$	<0,876	-água do mar
	<0,7	- substituição de $Na^+$ por $Ca^{+2}$ e $Mg^{+2}$
	>0,7	-precipitação de sais de $Na^+$
		-fluxo através de rochas cristalinas ou vulcânicas

Basicamente, todas as amostras apresentam valores  $rNa^+/rCl^- > 0,7$  o que significa que as amostras analisadas estão enriquecidas em sódio se comparadas com a água do mar. Possivelmente tiveram um fluxo por rochas cristalinas (efeito da hidrólise de silicatos), porém a amostra do poço 11 sr. Severino, apresentou um valor abaixo de 0,7, o que pode representar uma precipitação de sais de  $Na^+$  ou efeitos de águas continentais. Observando o gráfico gerado (Figura 24) vê-se um claro comportamento que acompanha as linhas de águas padrões do mar e águas padrões continentais, que pode nos evidenciar uma mistura das águas das amostras, revelando um caráter mais salobro das mesmas.

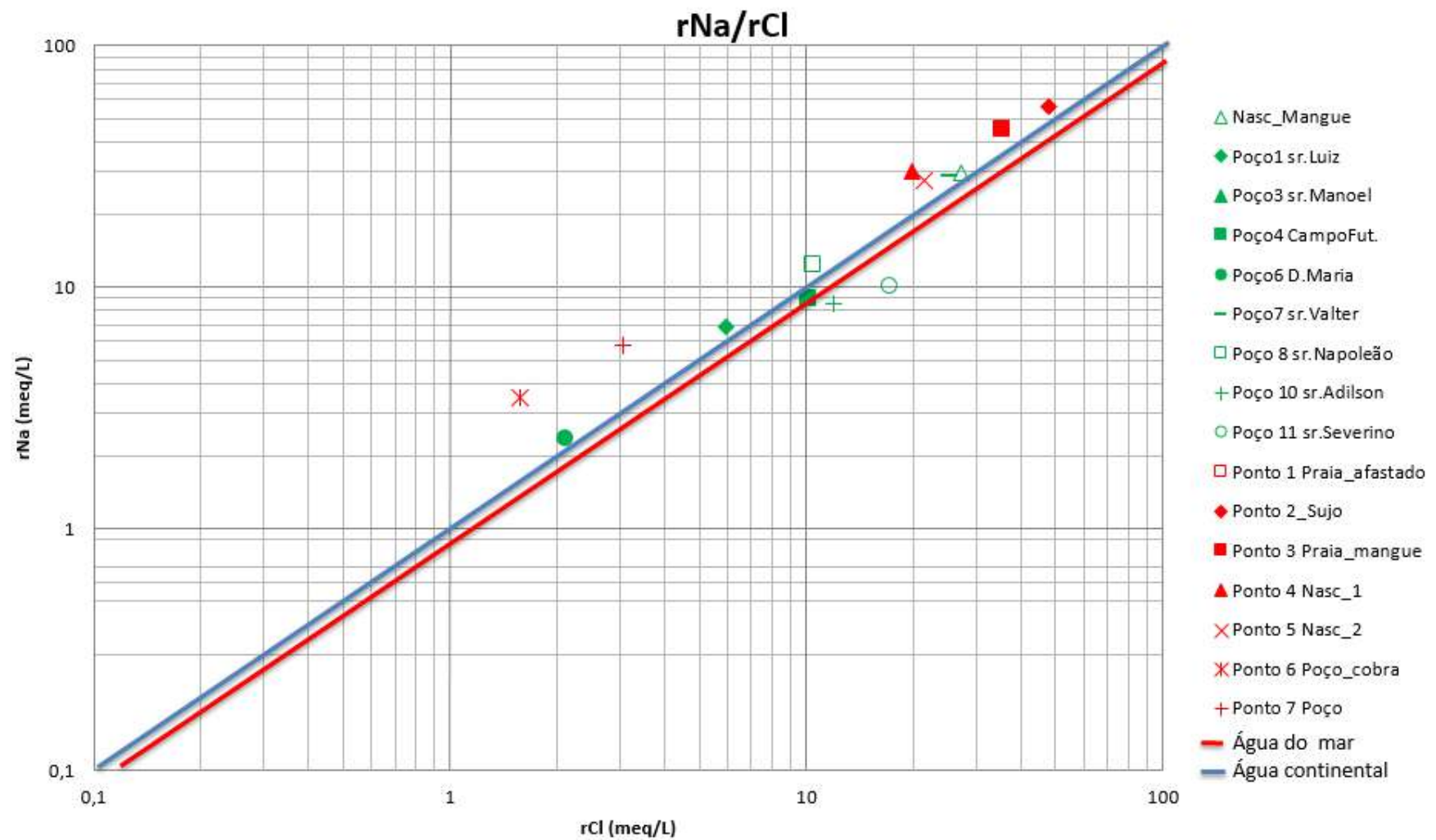


Figura 24: Razão  $rNa^+/rCl$  Lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

- Razão  $rK^+/rNa^+$

Tabela 21: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão  $rK^+/rNa^+$

Poço	$rK^+/rNa^+$
Nasc Mangue	0,017
Poço1 sr.Luiz	0,040
Poço3 sr.Manoel	0,042
Poço4 CampoFut.	0,098
Poço6 D.Maria	0,132
Poço7 sr.Valter	0,030
Poço 8 sr.Napoleão	0,044
Poço 10 sr.Adilson	0,055
Poço 11 sr.Severino	0,027
Ponto 1 Praia_ afastado	0,026
Ponto 2_Sujo	0,035
Ponto 3 Praia_mangue	0,017
Ponto 4 Nasc_1	0,014
Ponto 5 Nasc_2	0,018
Ponto 6 Poço_cobra	0,100
Ponto 7 Poço	0,009

Tabela 22: Razão  $rK^+/rNa^+$  e seus significados (alterado de HEM,1985).

Razão Iônica	Variações Teóricas	Significado
$rK^+/rNa^+$	0,02-0,025	-água do mar
	0,09-0,6	-água de circulação em rocha com composição granítica
	0,004-0,28	- “água doce”

Os padrões observados nessa razão classificam a maioria das águas analisadas como “doces”, porém observamos claramente nesse gráfico que todas as amostras por mais que sejam consideradas doces têm grande afinidade com a água do mar. As amostras coletadas mais próximas ao nível do mar consequentemente ficam com maior afinidade com as águas marinhas, pois sofrem maior influência da cunha salina. Observa-se (Figura 25) o padrão das amostras concordante com as linhas guia, evidenciando que as amostras mais próximas ao continente contêm teores menores da razão (menos salinas) e as amostras mais próximas ao

mar contém teores maiores da razão (mais salinas). O ponto 1 Praia\_afastado foi aquele em que mais se caracteriza a afinidade com águas marinhas, porém ele foi retirado do gráfico pois o valor muito alto de Na aumentou a área de plotagem, fazendo com que houvesse um conjunto de pontos agregados e um único isolado, provocando dificuldade de leitura dos resultados.

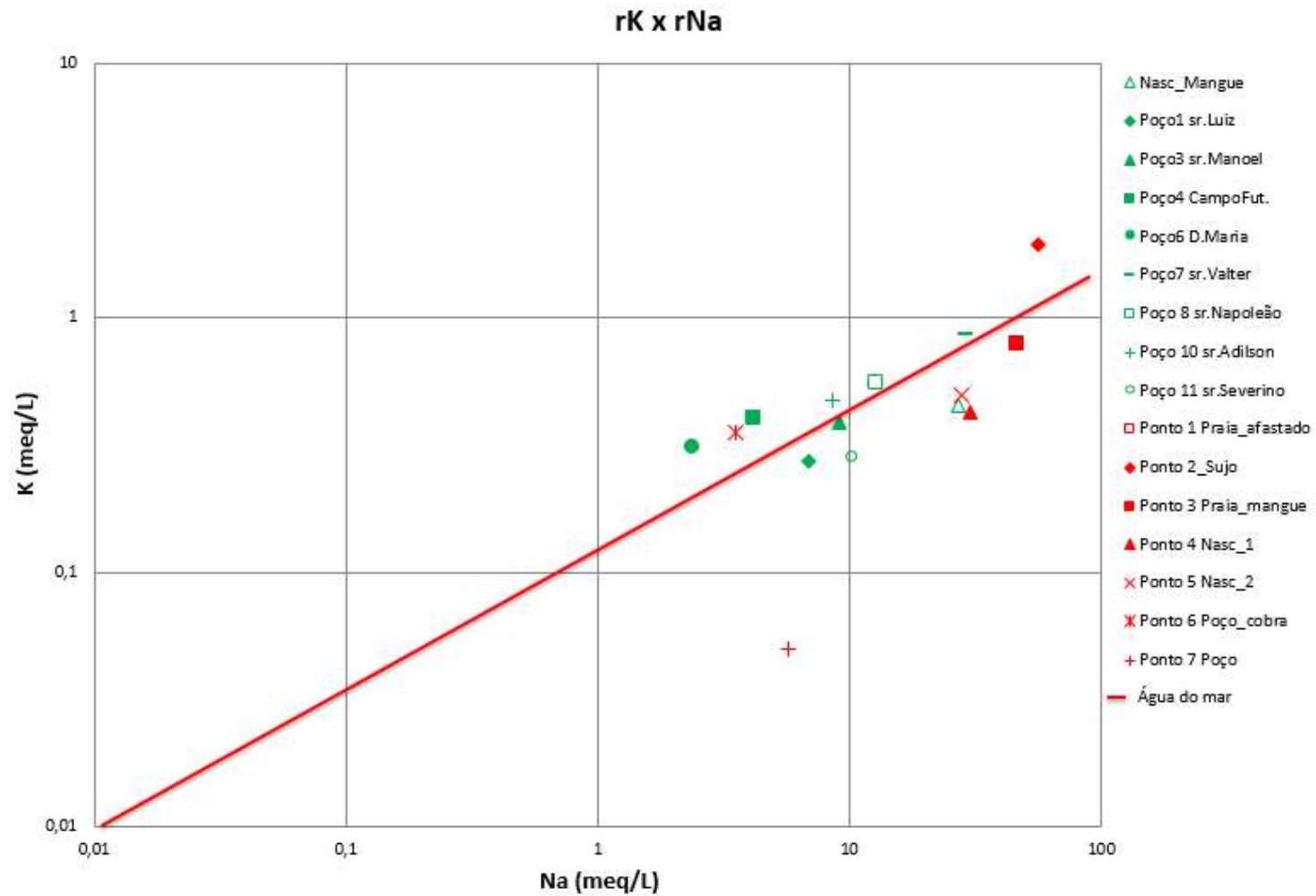


Figura 25: Razão  $rK^+/rNa^+$  lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.



-Razão de  $rCl/rHCO_3^-$

Tabela 23: Tabela de identificação do poço pelo valor da razão de  $rCl/rHCO_3^-$

Poço	$rCl/rHCO_3^-$
Nasc Mangue	79,69
Poço1 sr.Luiz	9,04
Poço3 sr.Manoel	8,08
Poço4 CampoFut.	-
Poço6 D.Maria	-
Poço7 sr.Valter	-
Poço 8 sr.Napoleão	-
Poço 10 sr.Adilson	-
Poço 11 sr.Severino	-
Ponto 1 Praia_ afastado	140,07
Ponto 2_Sujo	25,58
Ponto 3 Praia_mangue	13,19
Ponto 4 Nasc_1	86,75
Ponto 5 Nasc_2	179,24
Ponto 6 Poço_cobra	2,72
Ponto 7 Poço	12,81

Tabela 24: Razão  $rCl/rHCO_3^-$  seus significados (alterado de HEM,1985).

Razão Iônica	Variações Teóricas	Significado
$rCl/rHCO_3^-$	0,5	-fluxo normal para rochas cristalinas
	0,1-0,5	-águas continentais
	20-50	-água do mar

Essa razão iônica não pode ser calculada para as amostras: Poço 4 Campo de Futebol até o Poço 11 Sr. Severino pois os valores de  $rHCO_3^-$  foram nulos, e em consequência disso não foi possível realizar a operação. A explicação desse fenômeno é que o pH das amostras citadas é ácido (entre 3,83 e 5,90), o que impossibilita a presença de bicarbonato nas amostras, pois o carbono está sob forma de ácido carbônico.

Nessa razão as amostras podem ser classificadas tipicamente como águas continentais (Figura 26). Os três pontos plotados acima da linha da água do mar são provenientes da análise de três nascentes, cujo resultado para Potencial de Oxirredução (equipamento portátil, Tabela 14) apontou para ambiente redutor, explicando, assim, o fenômeno pela redução de sulfato e

adição de CO<sub>2</sub>. Os pontos ponto 2\_Sujo e ponto 3 Praia\_mangue apresentaram valores mais próximos das águas marinhas para a razão.

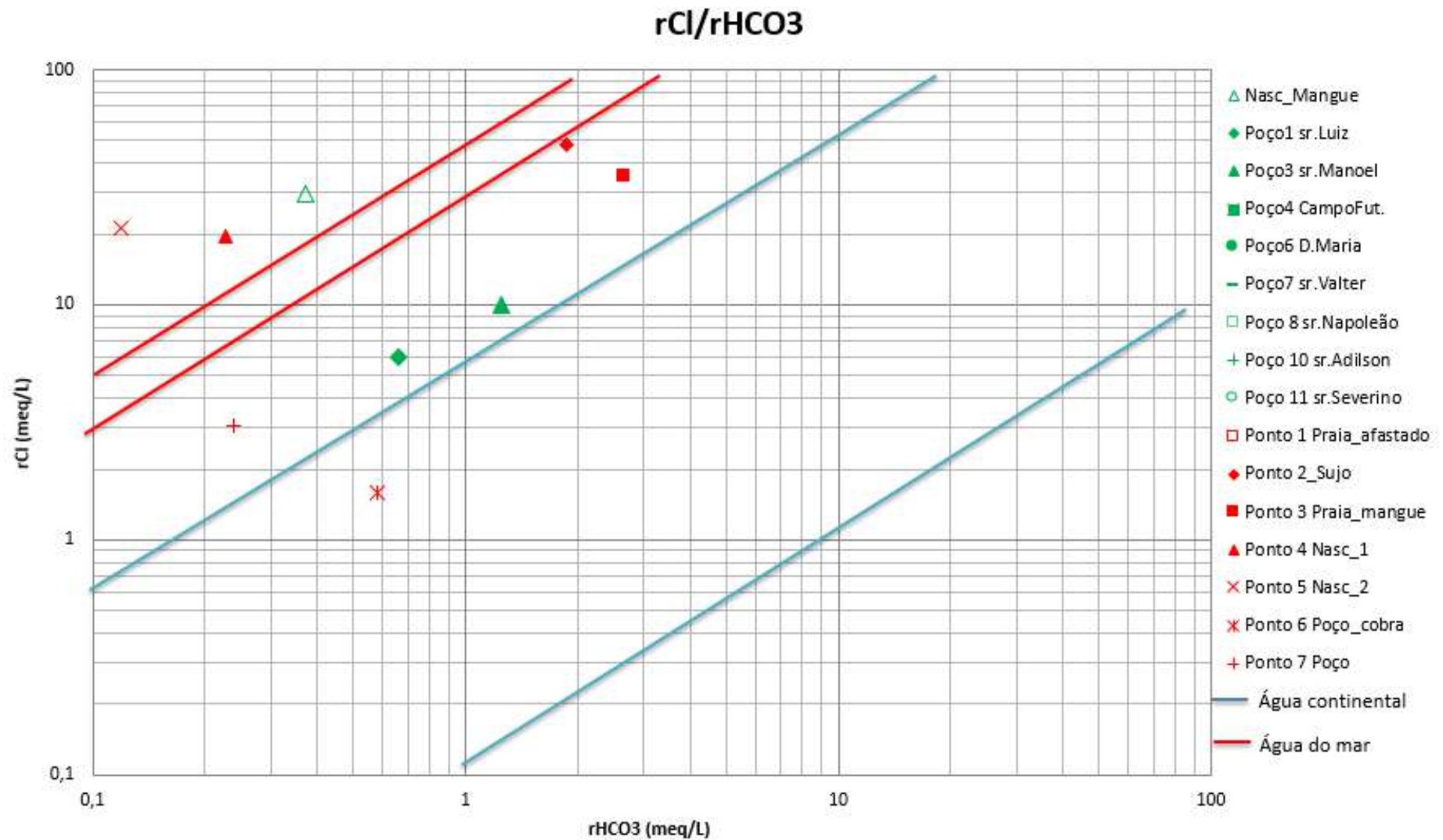


Figura 26: Razão de  $rCl/rHCO_3^-$ , lembrando que “r” = meq/L. O ponto 1 Praia\_afastado deu um valor muito alto e foi retirado da plotagem para melhor visualização das outras amostras.

- Razão  $rCl/rBr$  vs  $Cl$ (mg/L)

Esse gráfico (Figura 27) foi gerado só com os valores do presente trabalho, pois nas amostras anteriores (REBELO, 2013) não foi analisado o íon brometo. As amostras analisadas nesse gráfico plotaram majoritariamente num único campo, denominado “salmouras de bacia e resíduos animais”. Porém, nas coletas de campo não foram observados resíduos animais e, logo, as amostras foram caracterizadas no campo de salmouras de bacia, o que mostra a influência forte na hidroquímica para padrões salinos ou salobros. A intensa evapotranspiração na região do estudo, e baixa precipitação pluviométrica são características do local. Desse modo, isso poderia explicar esse resultado.

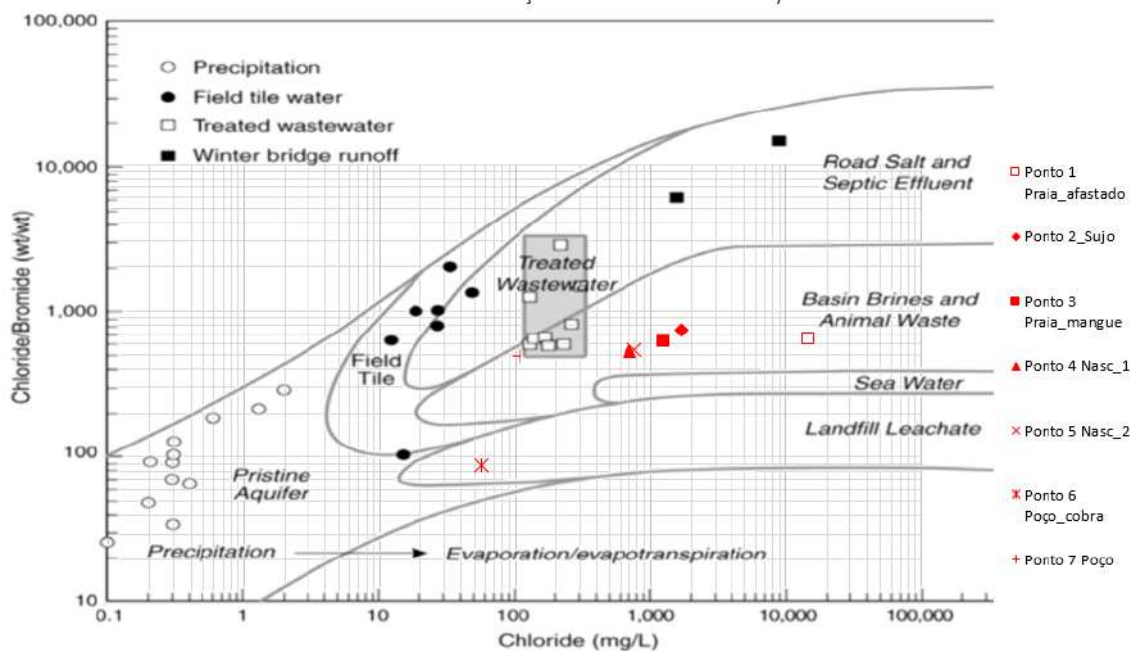


Figura 27: Razão  $rCl/rBr$  vs  $Cl$ (mg/L), lembrando que “r” = meq/L

## 8 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pode se compreender mais um pouco sobre a hidrogeoquímica do aquífero que alimenta e possibilita a ocorrência do manguezal naquele local. Segundo o diagrama de Piper, a água foi caracterizada como cloretada-sódica e o digrama de Schoeller-Berkaloff, que nos permite analisar as variações de forma linear, evidenciou que as amostras, além de ricas em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , também têm um padrão de decréscimo de  $\text{HCO}_3^-$ . Esse padrão está diretamente relacionado ao pH das amostras, que são mais básicas próximo à praia e à medida que as amostras se afastam da linha de costa ficam mais ácidos, fora dos valores de estabilidade do bicarbonato.

A análise de razões iônicas claramente mostra que as águas analisadas mais próximas ao mar têm maior influência das águas marinhas e muitas vezes revelando um caráter evidente de alta salinidade, o que já se esperava, uma vez que é uma das condições de ocorrência do manguezal é a mistura de águas salgadas e doces. As águas mais afastadas do mar revelam uma menor influência da salinização e se mostram mais ácidas, revelando uma menor influência marinha nas mesmas.

## 9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCALÁ, F.J.; CUSTÓDIO, E. (2008) Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359, 189– 207.

ALMEIDA, F.F.M. (1991). O alinhamento de Cabo Frio. In: 2ºSimpósio de Geologia do Sudeste. São Paulo - SP. SBG, Atas, p.423-428.

ALMEIDA, J. C. H.; HEILBRON, M.; TETZNER, W.; VALERIANO, C.M.; EIRADO, L.G.; RUBIN, I.N. Tectônica rúptil no Terreno Cabo Frio. In: III International Symposium on Tectonics, 2003, Armação dos Búzios. Boletim de Resumos. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 2003. v.1. p.432-434.

ARAI, M. A Grande Elevação Eustática do Mioceno e Sua Influência na Origem do Grupo Barreiras. *Geologia USP, Sér. Cient.*, São Paulo, v. 6, n. 2, p.1-6, 2006.

BEZERRA, F.H.R.; MELLO, C.L., SUGUIO, K. A Formação Barreiras: Recentes Avanços e Antigas Questões. *Geologia USP, Série Científica*, v. 6, n. 2, p. iii-vi. 2006.

CABRAL, J.J.S.P. e PAIVA, A.L.R., 2004. Água subterrânea: Aquíferos Costeiros e Aluviões, Vulnerabilidade e Aproveitamento. Capítulo 4 – Salinização de Aquíferos Costeiros: Investigação e Modelagem, Recife: Ed Universitária da UFPE.

CAMPOS, C. (2014) Caracterização Hidrogeoquímica da Região do Mangue de Pedra, Armação dos Búzios, RJ. Relatório final PIBIC. 24p.

CINTRÓN, G.; LUGO A.E. & MARTINEZ, R. (1980). Structural and functional properties of Mangrove Forests. In: *Annals of the Symposium Signaling the Complexion of the "Flora of Panama"*. Panamá. University of Panama, p. 53-67.

CINTRÓN, G. & SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (1983). *Introducción a la ecología del manglar*. UNESCO/ROSTLAC, Montevideo. 109p.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. 1983 *Hidrologia Subterrânea*. 2º edição. Barcelona: Omega. Volume 2.

DIAS, F.F.; CASTRO, J.W.A.; SEOANE, J.C.S.; CAMARGO, L.H.R. (2009a) Indicadores de Mudanças Climáticas e de Variações do Nível do Mar na Costa do Rio de Janeiro: Aquecimento ou Resfriamento? *Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia*, v.1, n.1, p.21-32, Disponível em <<http://www.observatorium.ig.ufu.br/jan2009.htm>>

DIAS, F.F.; SEOANE, J.C.S., CASTRO, J.W.A. (2009b) Evolução da Linha de Praia do Perú, Cabo Frio / RJ nos Últimos 7.000 Anos. *Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ*, vol.32, n.1, p. 9-20.

FEITOSA, E.C. & FEITOSA, F.A.C. (2008). Metodologia Básica de Pesquisa de Água Subterrânea. In: Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. Org. FEITOSA, F.A.C., *et al.* 3<sup>o</sup>ed. Rio de Janeiro - RJ. CPRM: labhid. p.179-207.

FEITOSA, F. A. C. *et al.* (Coord.) Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3 ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM ; Recife: LABHID, 2008. 812 p. Cap.5.2 pág.359-379.

FONSECA, M.J.G.; HEILBRON, M.; CHRISPIM, S. Geologia estrutural da área de Cabo Frio e Armação dos Búzios. In: Congresso Brasileiro Geologia, 33, 1984, Rio de Janeiro: SBG, Anais... 1984, v. XII, p.5393-5424.

HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A.C.; CAMPOS-NETO, M.; SILVA, L.C.; TROUW, R.A.J.; JANASI, V.C., (2004). A Província Mantiqueira. In: V. MANTESSO-NETO; A. BARTORELLI; C.D.R., CARNEIRO; B.B., BRITO-NEVES. (Eds). O Desvendar de um Continente: A Moderna Geologia da América do Sul e o Legado da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais Ltda. Cap XIII. p.203-234.

HEILBRON, M., MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). *Precambrian Research*, v.125, p.87-112, 2003.

HEILBRON, M., MOHRIAK, W., VALERIANO, C.M., MILANI, E., ALMEIDA, J.C.H., TUPINAMBÁ, M., (2000). From collision to extension: the roots of the south-eastern continental margin of Brazil. In: TALWANI & MOHRIAK (Eds). *Atlantic Rifts and Continental Margins*. Washington - USA. American Geophysical Union. *Geophysical Monograph Series*, 115, p.1-34.

HEM, J. D., 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 3o edição.

HOWELL, D.G. Tectonic of suspect terranes: Mountain building and continental growth. London: Chapman and Hall, 1989, 232 p.

HOWELL, D.G. Principles of Terrane Analysis; New Applications to Global Tectonics. London: Chapman & Hall, 2ed., Topics in the Earth Sciences, 8, 1995, 245p.

IRWIN, W.P. Terranes of the western Paleozoic and Triassic belt in the southern Klamath Mountains, California. Geological Survey Research, Washington, D.C., U.S. Geological Survey Professional Paper, 800-C, p. C103-C111, 1972.

KEAREY, P.;VINE, F. Global Tectonics. Oxford: Blackwell Science, 1996, 482p.

LUGO, A.E. & SNEDAKER, S.C. (1974). The Ecology of Mangroves. *Annual Review of Ecology and Systematics*.

MACHADO, N.; VALLADARES, C.; HEILBRON, M.; VALERIANO, C. (1996). U-Pb geochronology of the central Ribeira belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian orogeny. *Precambrian Research*, v.79, n.3-4, p.347-361.

MANSUR, K.L.; SILVA, A.S.; VIEIRA, H.de M.; FERREIRA, A.P.da S. (2006). Parecer sobre delimitação de Áreas de Preservação Permanente no município de Armação dos Búzios - RJ. DRM-RJ.

MANSUR, K.L. (2010). Diretrizes para a Geoconservação do Patrimônio Geológico do Estado do Rio de Janeiro: o caso do Domínio Tectônico de Cabo Frio. Tese de Doutorado. UFRJ.

MANSUR, K.L. (2011). Singularidade Geológica, Ambiental e Cultura de Armação dos Búzios: a Falha do Pai Vitório e o Mangue de Pedra da Praia Gorda. DRM-RJ. Relatório inédito.

MANSUR, K.L. (2012). Monumento Natural do Mangue de Pedra, Armação dos Búzios, RJ. Parecer sobre a Relevância da criação de uma Unidade de Conservação e sobre seus limites com base no valor Patrimonial do Geossítio. Relatório inédito.

MOHRIAK, W.U. Recursos energéticos associados à ativação tectônica mesozóico-cenozóica da América do Sul. In: MANTESSO–NETO, V, BARTORELLI, A., CARNEIRO, C.D.R. , BRITO-NEVES, B.B. (eds.). Geologia do Continente Sul Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Capítulo. XVIII. São Paulo: Beca Produções Culturais Ltda., 2004, p.293 – 318.

MOHRIAK, W.U.; BARROS, A.Z. Novas evidências de tectonismo cenozóico na região sudeste do Brasil: o gráben de Barra de São João na plataforma continental de Cabo Frio, Rio de Janeiro. Revista Brasileira de Geociências, v.20, n.1-4, p.187- 196, 1990.

MORAIS, R.M.O. Estudo faciológico da formação barreiras na região entre Maricá e Barra de Itabapoana, Estado do Rio de Janeiro. 2001. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MORAIS, R.M.O, MELLO, C.L. Ponto de Interesse Geológico: Praia Rasa. Projeto Caminhos Geológicos. Out. 2003. Disponível em <[www.caminhosgeologicos.rj.gov.br](http://www.caminhosgeologicos.rj.gov.br)>. Acesso em 10 fev. 2017.

MORAIS, R.M.O.; MELLO, C.L.; COSTA, F.O.; SANTOS, P.F. Facies Sedimentares e Ambientes Depositionais Associados aos Depósitos da Formação Barreiras no Estado do Rio de Janeiro. Geologia USP, São Paulo, Sér. Cient., v. 6, n. 2, p. 19-30, 2006.

NOVELLI, Yara Schaeffer. “Introdução”. *Manguezal: Ecossistema entre a Terra e o Mar*. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995.

OLIVEIRA, C.H.P. Predação de Ninhegos de *Formicivora Littoralis* (Aves:Thamnophilidae) por *Pseustes Sulphureus* (Reptilia: Colubridae) na Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo – RJ. Congresso de Ecologia do Brasil, 8, 2007, Caxambu. Anais... Caxambu – MG, 2p.Disponível em <http://www.sebecologia.org.br/viiiiceb/pdf/1621.pdf>

PINTO, V.H.G.; SCHMITT, R.S.; MOHRIAK, W.U Estruturas da região continental emersa da Bacia de Campos, Estado do Rio de Janeiro, e sua continuação para a plataforma



continental. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador, 6p. Disponível em <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0573\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0573_05.pdf)>.

PRADO, T.P.M. “Caracterização Hidrogeoquímica da Região do Mangue de Pedra Armação dos Búzios, RJ Departamento de Geologia – IGEO / UFRJ

QUEIRÓZ, M.A., OLIVEIRA, J.A.D. Mapa geológico da Folha Araruama. Projeto Carta Geológica do Rio de Janeiro em escala 1:50.000. Niterói: DRM. Inédito, 1980.

REBELO, Vivian de Avelar. Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da região do Mangue de Pedra (Armação dos Búzios, RJ). Rio de Janeiro. UFRJ / IGEO, 2013.

REIS, A.P., NUNES, H.H.R., CHIAVEGATTO, J.R.S., LIMA P.R.A., ROCHA R.L.S. Geologia e Recursos Minerais das Folhas de Cabo Frio e Farol do Cabo. Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Niterói: DRM, inédito. 1980.

REIS, A.P.; LICHT, O.A.B. Mapa Geológico da Folha Morro de São João. Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro na Escala 1:50.000. Niterói: DRM-RJ. Mapa e texto explicativo, 1982.

RUBIN, I.N.; ALMEIDA, J.C.H. Petrografia de Brechas Tectônicas- Um Modelo de Descrição e Classificação. In: International Symposium on Tectonics, 3, 2003, Armação dos Búzios. Boletim de Resumos. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 2003. v.1. p.149-152.

RUBIN, I.N.; ALMEIDA, J.C.H.; VALLADARES, C.S. Falha do Pai Vitório: Anatomia do limite de um graben. In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 8, 2003, São Pedro, SP, Anais... São Pedro: SBG, 2003, p. 89.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. In: FEITOSA, F. A. C. e MANOEL FILHO, J. (Org). Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. 2. ed. Fortaleza: CPRM, LABHIDUFPE, 2000. Cap. 5, p. 81-108.

SCHMITT, R.S. (2001). A origem de Búzios: Um evento Tectono-Metamórfico Cambro-Ordoviciano caracterizado no Domínio Tectônico de Cabo Frio, Faixa Ribeira – Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado. UFRJ.

SCHMITT, R.S.; TROUW, R.A.J.; VAN-SCHUMUS, W.R.; PIMENTEL, M.M. (2004). Late Amalgamation in the central part of Western Gondwana: New Geochronological Date and the Characterization of a Cambrian Collision orogeny in the Ribeira Belt (SE, Brazil). Precambrian Research, v.133, p.29-61.

SCHMITT R.S.; TROUW, R.A.J.; VAN SCHMUS, W.R.; PASSCHIER, C.W. (2008a). Cambrian orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil) and correlations within West Gondwana: ties that bind underwater. In: PANKHURST, R.J; TROUW, R.A.; BRITO NEVES, B.B.; DE WIT, J.J. Eds. West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region. London: Geological Society of London, Special Publications, v. 294, p.279-296.

SCHMITT, R. S.; TROUW, R. A.J.; MEDEIROS, S.R.; DANTAS, E. L. (2008b). Age and geotectonic setting of a Late-Neoproterozoic amphibolite and paragneiss association from southeastern Brazil based on geochemistry and Sm-Nd data. *Gondwana Research*, v.13, p.502-515.

SICHEL, S.E; ALVES, E.C.; SPERLE, M.D.; ARAUJO, A.N.; CHIANELLO, E.L. geocronologia dos Maciços Alcalinos de Itatiaia, Tanguá, Rio Bonito, Morro de São João e Ilha de Cabo Frio (RJ) e a Natureza do Lineamento Alcalino de Cabo Frio. *Simpósio Brasileiro do Sudeste*, 5, Penedo/Itatiaia, RJ, Atas, Penedo: SBG, 1997, p. 62 -64.

SICHEL, S.E.; SCHMITT, R.S.; ALVES, E.C.; ARAÚJO, A.L.N.; GUERRA, J.V.; SAVI, D.C.; SKREPNEK, C.; STANTON, N.S.G. 2005. Registro da atividade magmática mesocenozóica nas Ilhas *offshore* do Alto de Cabo Frio. *Guia de Excursão. III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados. Cabo frio, Agosto de 2005.* p. 1-23.

SOARES, José Luis. *Dicionário Etimológico e Circunstanciado de Biologia*. São Paulo: Scipione, 1993.

SOFFIATI, A. (2011). Os Manguezais de Búzios. *Boletim do Obs. Amb. Alberto Ribeiro Lamego. Campos dos Goytacazes - RJ.* v.5, n.1, p.11-33.

SOFFIATI, A., (2012). Parecer sobre a proteção do “Mangue de Pedra”, no município de Búzios, por um Monumento Natural. *Campos dos Goytacazes - RJ.*

SOUZA, S.B. Feições regionais da porção emersa do Alto de Cabo Frio e sua continuação para as bacias de Campos e de Santos. 2006. 131p. *Dissertação de Mestrado. FGEL / UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro.*

TETZNER, W. Tectônica, petrografia e geoquímica dos diques toleíticos do Cabo de Búzios (RJ). 2002. 88p. *Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.*

THOMAZ-FILHO, A., RODRIGUES, A.L. O Alinhamento De Rochas Alcalinas Poços De Caldas-Cabo Frio (Rj) E Sua Continuidade Na Cadeia Vitória-Trindade. *Revista Brasileira de Geociências*, v.29, n. 2, p.189-194, 1999.

THOMAZ FILHO, A., MIZUSAKI, A.M.P., ANTONIOLI, L. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo *Revista Brasileira de Geociências*, v.38, n.2 / suplemento, p.128-137, junho 2008.

TIAGO, N; BENFEITA, J.V.E; MANSUR, K.L; SILVA. Avaliação de série temporal de parâmetros do aquífero para caracterização do funcionamento hidrogeológico do Mangue de Pedra, Armação dos Búzios – RJ. *Trabalho de Iniciação Científica; Departamento de Geologia – IGEO / UFRJ*

VALENÇA, J. G. Rochas Alcalinas do Estado do Rio de Janeiro. *Mineração e Metalurgia*, n.366, p.6-11, 1975.

VALENÇA, J. G., KLEIN, V. C. Complexos alcalinos situados a leste da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, 1984, Rio de Janeiro. **Anais...SBG**: Rio de Janeiro, 1984, v. 12, p. 5317-5333.

VIANA, S.M.; VALLADARES, C.S.; DUARTE, B.P. (2008). Geoquímica dos ortognaisses do Complexo Região dos Lagos, Araruama-Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v.38, n.3, p.488-500.

WALSH, G. E. Mangroves: a Review. Raimond, R.J. e Queen, W.H. (editores). *Ecology of Halophytes*. Academic Press, 1974.

## Anexo - Metodologia utilizada nas Análises Químicas e Isotópicas.

LABAGUAS – Laboratório de Caracterização de Águas – PUC-Rio.

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria.



Laboratórios



### LABAGUAS - Laboratório de Caracterização de Águas

#### 1) Físico-químico prévios

- 1.1. Aspecto Natural (visual: quanto à cor e à turbidez)
- 1.2. Odor a Frio (Ausente ou Presente)
- 1.3. Sólidos em Suspensão (visual: Ausente ou Presente)

#### 2) Físico-químicos

##### 2.1. Cor

d) Cor Aparente (Hz) – Amostra Não Filtrada: cor conferida à amostra não só pelas substâncias dissolvidas, mas, também, pelas substâncias em suspensão.

e) Cor Real (Hz) – Amostra Filtrada (Após filtrar a amostra com filtro de 0,45 mm de diâmetro de poro): cor da amostra devido a substâncias dissolvidas, na ausência de turbidez

- ◆ Medição em Espectrofotômetro Spectroquant® NOVA 60 (Merck) utilizando cubeta retangular de 50 mm (Faixa de Medição: 0,2 a 100 HZ).

- ◆ Se o valor de cor aparente for  $> 0,2$  HZ, filtrar a amostra com seringa de 10 mL e filtro de 0,45  $\mu$ m e seguir o mesmo procedimento para determinar a cor real (amostra filtrada).

2.2. Turbidez: é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água, conferindo uma aparência turva à mesma.

- Turbidez na Amostra Não-Filtrada (uT)

- □ Turbidez na Amostra Filtrada (uT) (Após fde diâmetro de poro)

- ◆ Medição em Espectrofotômetro Spectroquant® NOVA 60 (Merck) utilizando cubeta retangular de 50 mm (Faixa de Medição: 1 a 100 FAU).

- ◆ Se o valor de turbidez for  $> 1$  FAU, filtrar a amostra com seringa de 10 mL e filtro de 0,45  $\mu$ m e seguir o mesmo procedimento para determinar a turbidez (amostra filtrada).  
Então:

$\text{Turbidez (uT)} = \text{Turbidez na Amostra Não-Filtrada (uT)} - \text{Turbidez na Amostra Filtrada (uT)}$
--

### 2.3. pH e Condutividade a 25°C

As determinações de pH e condutividade em amostras de água foram feitas utilizando o sistema de medição multiparamétrico Inolab Multi 740 (WTW)

#### Definições:

pH – É o co-logaritmo da concentração de íons hidrogênio de uma solução expressa em moles por litro (mol.L<sup>-1</sup>).

Condutividade (K) – Condutância medida entre as faces de um centímetro cúbico (antigamente chamado de condutância específica). Os valores da condutividade são expressos em Siemens por centímetro (S.cm<sup>-1</sup>):

$$K = G \times L / A$$

Onde: “G” é a condutância em Siemens, “L” é o comprimento em centímetros e “A” é a área da seção em centímetros quadrados.

As determinações de pH e condutividade foram realizadas em amostras não preservadas.

A faixa de medição para pH é de 0 a 14.

A faixa de medição para condutividade é de 1 µS.cm<sup>-1</sup> a 2 S.cm<sup>-1</sup>.

As determinações de pH e condutividade de cada amostra foram realizadas, simultaneamente, imergindo o eletrodo de pH e o sensor de condutividade a uma profundidade de cerca de 2,5 cm em um copo descartável contendo cerca de 25 mL de amostra.

2.4. Resíduo de Evaporação a 180°C (mg.L<sup>-1</sup>): calculado a partir da condutividade segundo a equação abaixo:

$$0,633 \times \text{condutividade} + 10,4$$

onde a Condutividade é expressa em µS.cm<sup>-1</sup>.

### 2.5. Dureza

- Dureza Total em CaCO<sub>3</sub> (mg/L): calculado a partir das concentrações de Ca e Mg

$$(\text{Mg}/24,3 + \text{Ca}/40,8) * 100$$

onde as concentrações de Mg e Ca são expressas em mg.L<sup>-1</sup>.

- Dureza Permanente em CaCO<sub>3</sub> (mg/L): calculado

Se a Dureza Total for igual à Dureza Temporária, então não há Dureza permanente

Se a Dureza Total for diferente da Dureza Temporária, então:

$$\text{Dureza Permanente} = \text{Dureza Total} - \text{Dureza Temporária}$$

- Dureza Temporária em CaCO<sub>3</sub> (mg/L)

Se a Alcalinidade Total for maior que a Dureza Total, então:

$$\text{Dureza Temporária} = \text{Dureza Total}$$

Se a Alcalinidade Total não for maior que a Dureza Total, então:

$$\text{Dureza}_{\text{Temporária}} = \text{Alcalinidade}_{\text{Total}}$$

## 2.6. Alcalinidade

A alcalinidade de uma água é uma medida da sua capacidade de neutralização de ácidos. Correspondem à presença de sais de ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. Dentre estes compostos destacaremos os bicarbonatos, carbonatos, fosfatos, silicatos, sais de ácidos orgânicos fracos, amoníaco, carbonatos e hidróxidos.

A alcalinidade à fenolftaleína com viragem em torno de pH 8,3, onde a maior parte do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  é convertido em  $\text{HCO}_3^-$ , mas apenas uma quantidade desprezível de íon bicarbonato é convertida em ácido carbônico. Assim, Alcalinidade à fenolftaleína =  $[\text{CO}_3^{2-}]$



**Figura 1:** Titulação com fenolftaleína: (a) antes da titulação, (b) após viragem de cor.

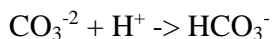
Por convenção o alaranjado de metila é o indicador usado na determinação da alcalinidade total com viragem em torno de pH 4,3. Sob tais condições, não apenas todo o íon carbonato foi transformado em bicarbonato, mas certamente todo o íon bicarbonato foi transformado em ácido carbônico.



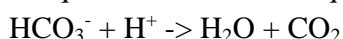
**Figura 2:** Titulação com alaranjado de metila: (a) antes da titulação, (b) após viragem de cor.

A determinação da alcalinidade é realizada por titulação ácido-base utilizando o equipamento 855 ROBOTIC TITROSAMPLER da Metrohm.

A alcalinidade pode ser determinada pela titulação com um ácido ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até pH 8,3 para neutralizar bases tão forte quanto ou mais fortes que o íon carbonato.



Ou pela titulação até pH 4,5 para neutralizar bases mais fracas do que o íon carbonato, mas tão fortes quanto ou mais fortes que o íon bicarbonato.



## 3) Cromatografia de Íons

### 3.1. Preparo das amostras para análise por Cromatografia de Íons

As amostras foram filtradas em filtro com 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro antes da injeção no Cromatógrafo.

### 3.2. Preparo das curvas de calibração e “validates” para análise por Cromatografia de Íons

**Ânions:**

As curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão misto contendo fluoreto, cloreto, nitrato, brometo, sulfato e fosfato da SpecSol e de um padrão de nitrito da SpecSol, ambos com concentração 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

Curvas de calibração:

Curva baixa: 10 µg.L<sup>-1</sup> a 1000 µg.L<sup>-1</sup>

Curva alta: 1000 µg.L<sup>-1</sup> a 10 mg.L<sup>-1</sup>

“Validate”: os “validates” foram preparados a partir de um padrão misto contendo fluoreto, cloreto, nitrato, brometo, sulfato e fosfato da SpecSol e de um padrão de nitrito da SpecSol, ambos com concentração 1000 mg.L<sup>-1</sup>, e ambos de lotes diferentes dos lotes dos padrões utilizados para preparar as curvas de calibração. São preparadas 2 soluções de “validate”. A concentração menor serve para avaliar a curva baixa e a maior serve para avaliar a curva alta.

Solução padrão com concentração 500 µg.L<sup>-1</sup>

Solução padrão com concentração 5 mg.L<sup>-1</sup>

### **Cátions:**

As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões individuais de sódio, potássio, cálcio, magnésio, da Merck, e amônio da SpecSol, todos com concentração 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

Curvas de calibração:

Curva baixa: 10 µg.L<sup>-1</sup> a 1000 µg.L<sup>-1</sup>

Curva alta: 1000 µg.L<sup>-1</sup> a 10 mg.L<sup>-1</sup>

“Validate”: os “validates” foram preparados a partir de padrões individuais de sódio, potássio, cálcio, magnésio, da Merck, e amônio da SpecSol, todos com concentração 1000 mg.L<sup>-1</sup>. São preparadas 2 soluções de “validate”. A concentração menor serve para avaliar a curva baixa e a maior serve para avaliar a curva alta.

Solução padrão com concentração 600 µg.L<sup>-1</sup>

Solução padrão com concentração 6 mg.L<sup>-1</sup>

### **3.3. Determinação de Cátions por Cromatografia de Íons (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Ca<sup>+2</sup>)**

A determinação dos cátions principais foi feita por Cromatografia de Íons com detecção condutimétrica em equipamento Dionex, modelo DX-120, com supressora eletrolítica CSRS-300, 4 mm, coluna analítica IonPac CS12A e coluna de guarda IonPac CG12A, ambas 4mm. O eluente usado foi ácido sulfúrico 10 mmol.L<sup>-1</sup>.

### **3.4. Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

A determinação dos ânions foi feita por Cromatografia de Íons com detecção condutimétrica em equipamento Dionex, modelo ICS-2000, com supressora eletrolítica ASRS-300, 4 mm, coluna analítica IonPac AS19 e coluna de guarda IonPac AG19, ambas de 4mm. Eluente: gerador de eluente de KOH com gradiente de eluição variando de 10 a 52 mmol.L<sup>-1</sup>.

#### **OBSERVAÇÕES:**

Todas as soluções (cromatografia de íons e ICP-MS) e diluições de amostras foram preparadas com água ultrapura tipo I (resistividade < 18 MΩ.cm).

Por: *Ana Cristina M. Almeida*  
LABAGUAS – PUC-Rio