



**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**INSTITUTO DE BIOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM**  
**BIOLOGIA MARINHA E AMBIENTES**  
**COSTEIROS**

**HIDROGEOQUÍMICA FLUVIAL DURANTE EVENTOS DE CHUVA EM UMA**  
**ÁREA FLORESTAL DE MATA ATLÂNTICA DE ALTITUDE NO PARQUE**  
**NACIONAL DA SERRA DOS ÓRGÃOS - RJ**

**LUANA ALVES RIENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biologia Marinha e Ambientes Costeiros da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Biologia Marinha e Ambientes Costeiros

Orientador: Prof. Dr. Aguinaldo Nepomuceno Marques Júnior

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Erika Cortines

Colaboração:(PARNASO – ICMBIO)

Niterói

12/08/2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BCV  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

R557h Riente, Luana Alves  
HIDROGEOQUÍMICA FLUVIAL DURANTE EVENTOS DE CHUVA EM UMA ÁREA  
FLORESTAL DE MATA ATLÂNTICA DE ALTITUDE NO PARQUE NACIONAL DA  
SERRA DOS ÓRGÃOS - RJ / Luana Alves Riente ; Aguinaldo  
Nepomuceno Marques Júnior, orientador ; Erika Cortines,  
coorientador. Niterói, 2020.  
99 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Niterói, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PBMAC.2020.m.10337869774>

1. Intemperismo. 2. Hidroquímica. 3. Hidrógrafa. 4.  
Produção intelectual. I. Marques Júnior, Aguinaldo  
Nepomuceno, orientador. II. Cortines, Erika, coorientador.  
III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Biologia.  
IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Sandra Lopes Coelho - CRB7/3389

*Dedico este trabalho  
à minha família*

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe Mônica Alves. Obrigada por ter sempre me incentivado a continuar estudando e por sempre me apoiar, você é meu exemplo de perseverança, sem você eu não teria conseguido. Obrigada por todo apoio, amor e carinho. Te amo.

Ao meu pai Vicente Riente. Muito obrigada por sempre me incentivar a correr atrás e fazer o que for necessário. Por acreditar em mim e ter me criado para o mundo. Graças a você eu não tenho medo de encarar o que vier. Te amo.

A minha irmã Danielle Monique. Você é o meu sentido da vida. Cada passo que dou é com você. Te amo.

Ao meu marido Raphael M. Obrigada por ter me ouvido e me apoiado durante essa jornada e tantas outras. Obrigada pela paciência e ajuda. Te amo

Aos meus amigos, Luciana K., Luisa Q., Desirée K., Talita R., Déh C., Lívia F., Gabriela R. Muito obrigada por terem me ajudado a passar por todos os momentos que duvidei de mim mesma.

Ao meu amigo, Julião. Obrigada por abrir tantas portas para a minha jornada, e estar sempre presente, sendo uma imensa fonte de luz, sabedoria e incentivo.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr. Erika Cortines, muito obrigada por ser um exemplo de professora, orientadora e amiga. Me apaixonei por Recursos Hídricos através de você e foi graças ao seu empurrão que entrei neste mestrado. Quem dera todos alunos tivessem a sorte de ter uma professora como você. Muito obrigada por sempre me incentivar, me ouvir e me guiar! Minha eterna mãe acadêmica.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Aguinaldo Nepomuceno M. Jr., muito obrigada por ter me aceitado e me acolhido. Eu entrei de braços abertos neste mestrado e saio agora mais esperta, mais forte e mais capaz. Obrigada por me passar tanto conhecimento e experiência.

A Prof<sup>a</sup> Dr. Olga Gomes, muito obrigada por ter me apoiado e aberto as portas da sua casa para me guiar quando precisei. Obrigada de todo coração.

Ao Profº Dr. Armando Tavares, obrigada pelos conselhos e por ter sido tão solícito em me ajudar todas as vezes que precisei. Obrigada de todo coração.

A técnica do Laboratório Dr. Conceição Barbosa, muito obrigada por ter tido tanta paciência comigo. Por me ensinar tanto e de forma tão tranquila. Obrigada por ter estado tão presente e ter me ajudado sempre que precisei. Já estou com saudades!

Ao Dr. Manuel A. M. Ramíreze o Profº Dr. Emanuel V. Da S. Filho, muito obrigada por terem realizado as análises iônicas. Em um País em que a educação sofre perdas, a união se torna fundamental. Muito obrigada!

Aos meus colegas de Campo e Laboratório, muito obrigada por terem me ajudado e ensinado tanto.

Ao meu colega de Laboratório Me. Leandro Alves, muito obrigada por ter me ajudado tanto durante todos os momentos mais difíceis. Obrigada por me aconselhar, me apoiar e me reconfortar todas as vezes que fiquei desesperada. Você é uma pessoa maravilhosa e sou muito agradecida por ter tido você durante este processo. Obrigada!

Ao SISBIO e a todos os colaboradores do PARNASO que me ajudaram em todos os momentos de campo, possibilitando este trabalho. Em especial ao querido Carlos Alexandre e a querida Bella.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biologia Marinha e Ambientes Costeiros pela oportunidade e suportes necessários para realização do mestrado.

A CAPES pela concessão de bolsas de estudo.

## SUMÁRIO

	<b>Página:</b>
LISTA DE TABELAS.....	<b>VII</b>
LISTA DE FIGURAS.....	<b>VIII</b>
RESUMO.....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
1.1. Bacia hidrográfica.....	<b>4</b>
1.2. Agentes controladores da hidroquímica de rios de microbacias tropicais.....	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
2.1. Objetivo geral.....	<b>10</b>
2.2. Objetivos específicos.....	<b>10</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>11</b>
3.1. Área de estudo.....	<b>11</b>
3.2. Amostragem.....	<b>15</b>
3.2.1. Procedimentos laboratoriais.....	<b>18</b>
3.2.2. Análises físico-químicas.....	<b>18</b>
3.2.3. Cálculos de Vazão e Cargas.....	<b>19</b>
3.3. Parâmetros meteorológicos.....	<b>21</b>
3.4. Análises estatísticas.....	<b>21</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
4.1. Condições hidrometeorológicas.....	<b>23</b>
4.2. Dinâmica do total de sedimentos em suspensão (TSS) e suas cargas.....	<b>28</b>
4.3. Hidroquímica fluvial.....	<b>32</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>45</b>
APÊNDICE 1.....	<b>53</b>
APÊNDICE 2.....	<b>60</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela:</b>	<b>Página:</b>
<b>1:</b> Dados utilizados para o cálculo da vazão do trecho em diferentes alturas da lâmina d'água e as vazões calculadas. Onde: Alt.Lam = Altura da lâmina d'água; Ár.Total = área total molhada do trecho; Vel.= velocidade da água.....	<b>20</b>
<b>2:</b> Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físico-químicos, incluindo os principais cátions e ânions dissolvidos durante o fluxo de base, subida, descida e média geral (M.G.) da campanha em janeiro de 2019, e comparação com outros autores que estudaram o mesmo trecho do Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: pH= Potencial Hidrogeniônico; EC= Condutividade Elétrica; T= Temperatura; TDS= Total de Sais Dissolvidos; Fl.=Fluxo de base; NT=Não tem; M.G.= Média Geral.....	<b>34</b>
<b>3:</b> Teste ANOVA para comparação de dados de parâmetros físico-químicos medidos durante as fases do fluxo de base, de subida e descida no monitoramento do Rio Paquequer (Teresópolis, Rio de Janeiro). TDS= Total de Sais Dissolvidos; TSS= Total de Sedimentos Suspensos; Fl.Base= Fluxo de base; >0.05= diferença não significativa; <0.05 = Diferença significativa; <0.01 = Diferença muito significativa; <0.001 = Diferença extremamente significativa.....	<b>38</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura:</b>	<b>Página:</b>
<b>1:</b> Representação do ciclo hidrológico. <b>Fonte:</b> Ministério do Meio Ambiente (site : <a href="https://www.mma.gov.br/informma/item/420-ciclo-hidrologico.html">https://www.mma.gov.br/informma/item/420-ciclo-hidrologico.html</a> ).....	<b>4</b>
<b>2:</b> Representação de uma bacia hidrográfica. Fonte: Press <i>et al.</i> 2006.....	<b>5</b>
<b>3:</b> Relação entre Intensidade dos processos intempéricos e o clima. Fonte: Teixeira <i>et al.</i> 2000.....	<b>7</b>
<b>4:</b> Modelo Digital do Terreno da bacia hidrográfica do Rio Paquequer, no município de Teresópolis, estado do Rio de Janeiro. Fonte: Silveira & Ramos 2007.....	<b>11</b>
<b>5:</b> Distribuição das três unidades geológicas que compõem a cabeceira do rio Paquequer: Suíte Nova Friburgo (SNF), Suíte Serra dos Órgãos (SSO) e Complexo Rio Negro (CRN) - Gnaisses. Adaptado de: Guimarães 2018.....	<b>13</b>
<b>6:</b> Composição química das unidades geológicas que compõem a cabeceira do Rio Paquequer: Suíte Nova Friburgo (SNF), Suíte Serra dos Órgãos (SSO) e Complexo Rio Negro (CRN) - Gnaisses. Adaptado de: Guimarães 2018.....	<b>13</b>
<b>7:</b> Composição geoquímica média ponderada das rochas da cabeceira do rio Paquequer, Teresópolis, RJ. Adaptado de: Guimarães 2018.....	<b>14</b>
<b>8:</b> Mapa de solos do município de Teresópolis, indicando o local da clareira. Adaptado de: EMBRAPA Solos 2016.....	<b>15</b>
<b>9:</b> a) Pontos de amostragem/coletas no decorrer do tempo (minutos) durante a subida da vazão (altura da lâmina d'água) de duas chuvas de diferentes intensidades; b) Pontos de amostragem/coletas no decorrer do tempo (minutos) durante a subida e descida da vazão (altura da lâmina d'água) de duas chuvas de diferentes intensidades, no alto curso do rio Paquequer, Teresópolis, RJ.....	<b>17</b>
<b>10:</b> Correlação entre vazões e diferentes alturas da lâmina d'água e a equação da reta, no alto curso do rio Paquequer, Teresópolis, RJ.....	<b>20</b>



11 a) Precipitação acumulada mensal do ano de 2019; b) precipitação acumulada nos meses de janeiro de 2014 à 2019. Dados obtidos no Instituto Nacional de Meteorologia para a Estação Automática A618 - Teresópolis - Parque Nacional (RJ).....	24
12: Precipitação (PPT) e vazão durante a campanha e cada evento de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: EC = Eventos de Chuva 1, 2, 3, 4 e 5.....	27
13: Correlação entre as vazões (L.s-1) da cabeceira do rio Paquequer, Teresópolis, RJ e as chuvas: instantâneas (Inst.), 24, 48, 72, 96 e 120 horas (mm) anteriores à cada evento de chuva (n=5).....	28
14: Vazão (L.s-1) e total de sedimentos em suspensão - TSS (mg.L-1) durante a campanha e cinco eventos de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ.....	30
15: Diagrama de classificação das águas das bacias hidrográficas proposto por (Gibbs 1970). Concentração média de Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> e Total de Sais Dissolvidos durante a basal (fluxo base, n = 14), subida do hidrograma (subida, n = 25), descida do hidrograma (descida, n = 20); os eventos de chuva: EC1 (evento de chuva 1, n = 9), EC2 (evento de chuva 2, n = 9), EC3 (evento de chuva 3, n = 9), EC4 (evento de chuva 4, n = 9) e EC5 (evento de chuva 5, n = 9).....	32
16: Valores médios, máximos e mínimos dos principais cátions e ânions dissolvidos durante este estudo (janeiro de 2019), no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ.....	33
17: Análise de componentes principais do fluxo de base, subida e descida da hidrógrafa do rio Paquequer, Teresópolis, Rio de Janeiro, 2019. Onde: 1= EC1; 2= EC2; 3= EC3; 4= EC4; 5= EC5; R= fase de subida; D= fase da descida; 6B=Fluxo de base; TDS= Total de Sais Dissolvidos; TSS= Total de Sedimentos Suspensos; Disc= Vazão; T= Temperatura; Cond= Condutividade.....	41

## RESUMO

O estudo foi conduzido em um trecho do alto Rio Paquequer (RPq), localizado no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), Teresópolis/RJ. Para tal, estabeleceu-se um ponto fixo na região da cabeceira do RPq, onde foram obtidos dados de vazão, total de sedimentos em suspensão (TSS), pH, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e SiO<sub>2</sub>. Estes parâmetros foram monitorados durante 15 dias consecutivos durante o mês de janeiro de 2019. Medições de parâmetros físico-químicos "in situ" e as coletas de água para as análises laboratoriais foram realizadas em intervalos de 24h. Adicionalmente, durante a ocorrência de eventos de chuva, esse intervalo temporal de amostragem foi reduzido para se conhecer o efeito das chuvas na hidroquímica fluvial. Um total de cinco eventos de chuva foram acompanhados durante o monitoramento. Os resultados indicaram que a vazão média do RPq pode ser influenciada por chuvas que possam ter ocorrido em intervalos de até 72 horas antecedentes ( $r = 0,926$ ,  $p < 0,05$ ). Correlações significativas ( $r = 0,724$   $p < 0,5$ ) foram observadas entre as concentrações de TSS e os valores de vazão. Porém, durante eventos de chuva, valores de TSS não são necessariamente proporcionais aos níveis de precipitação imediata. Os eventos de chover foram marcados pela diluição das concentrações de SiO<sub>2</sub> e pelo aumento das concentrações de Cl<sup>-</sup>, indicando que este último íon está associado à fonte atmosférica. Os valores de condutividade, TSS, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (12,83  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 3,85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 9,86  $\mu\text{M}$ , 8,59  $\mu\text{M}$ ) foram significativamente mais elevados durante a fase de subida da hidrógrafa quando comparados com os valores registrados durante o fluxo de base (11,43  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 0,68  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5,99  $\mu\text{M}$ , 4,88  $\mu\text{M}$ ). Reduções significativas da condutividade e do pH (médias das diferenças, 0,61  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 0,24) foram observadas entre as fases de subida e descida da hidrógrafa. Durante a descida, os valores de condutividade de TSS, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> permaneceram significativamente mais elevados (médias: 12,22  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 5,36  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 11,23  $\mu\text{M}$ , 11,16  $\mu\text{M}$ ) em relação aos valores medidos durante o fluxo base. Adicionalmente, os valores de pH e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> também foram significativamente diferentes, respectivamente mais baixos (6,20, 40,27  $\mu\text{M}$ ) e mais altos que durante fluxo de base (6,38, 20,4  $\mu\text{M}$ ). Conclui-se que a hidroquímica do RPq durante o período monitorado teve como fator principal é prioritariamente determinada pelo aporte atmosférico, o que se traduz em um arrefecimento no papel do intemperismo químico de rochas e solos da bacia de drenagem. Emerge como segundo fator relacionado ao controle da físico-química do rio Paquequer, a erosão mecânica, evidenciado pelo transporte de partículas associado à "fase de subida" da hidrógrafa, ou seja, durante o período inicial dos eventos de chuva.

**PALAVRAS-CHAVE:** Intemperismo; Hidroquímica; Hidrógrafa.

## ABSTRACT

This study was conducted in the upper stream of Rio Paquequer (RPq), located in the Serra dos Órgãos National Park (PARNASO), Teresópolis/RJ. For this purpose, a fixed point was established in the upper stream of the RPq, where flow, total suspended sediment (TSS), pH, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SiO<sub>2</sub> data were obtained. These parameters were monitored for 15 consecutive days during the month of January 2019. Measurements of physical-chemical parameters "*in situ*" and water collections for laboratory analyzes were performed at 24 hour intervals. In addition, during the occurrence of rain events, this sampling time interval was reduced in order to know the effect of rain on river hydrochemistry. A total of five rain events were monitored. The results indicated that the average flow of the RPq is influenced by rains that have occurred at intervals of up to 72 hours prior ( $r = 0.926$ ,  $p < 0.05$ ). Significant correlations ( $r = 0.724$ ,  $p < 0.5$ ) were observed between TSS concentrations and flow values. However, during rain events, TSS values are not necessarily proportional to the levels of immediate precipitation. The raining events were marked by the dilution of SiO<sub>2</sub> concentrations and the increase in Cl<sup>-</sup> concentrations, indicating that this last ion is associated with atmospheric source. The conductivity, TSS, K<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> values (12.83  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 3.85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 9.86  $\mu\text{M}$ , 8.59  $\mu\text{M}$ ) were significantly higher during the hydrographer's rising phase when compared with the values recorded during the base flow (11.43  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 0.68  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5.99  $\mu\text{M}$ , 4.88  $\mu\text{M}$ ). Significant reductions in conductivity and pH (mean differences, 0.61  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 0.24) were observed between the rising and descent phases of the hydrographer. During the descent, the conductivity values of TSS, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> remained significantly higher (averages: 12.22  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 5.36  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 11.23  $\mu\text{M}$ , 11.16  $\mu\text{M}$ ) in relation to the values measured during the base flow. Additionally, the pH and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> values were also significantly different, respectively lower (6.20, 40.27 $\mu\text{M}$ ) and higher than during base flow (6.38, 20.4 $\mu\text{M}$ ). It is concluded that the hydrochemistry of the RPq during the monitored period had as its main factor the atmospheric input, which translates into a decrease in the role of the chemical weathering of rocks and soils in the drainage basin. It emerges as the second factor related to the control of the physical chemistry of the Paquequer River, mechanical erosion, evidenced by the particle transport associated with the hydrographer's "rising phase", that is, during the initial period of rain events.

**KEYWORDS:** Weathering; Hydrochemistry; hydrographer;

## 1. INTRODUÇÃO

A essencialidade da água para a manutenção da vida e das civilizações é inquestionável, não apenas pela necessidade biológica do homem, mas também por sua essencialidade em processos tais como geração de energia, produção em larga escala de alimentos e consumo industrial (seja como insumo, lavagem ou resfriamento). Essa crescente demanda tem gerado pressão sobre os recursos hídricos e cada vez mais, há necessidade de acesso à água em maior quantidade e de melhor qualidade. Desta forma, a busca por conhecimento para melhor gerenciar este recurso, minimizando sua escassez, se torna prioritária.

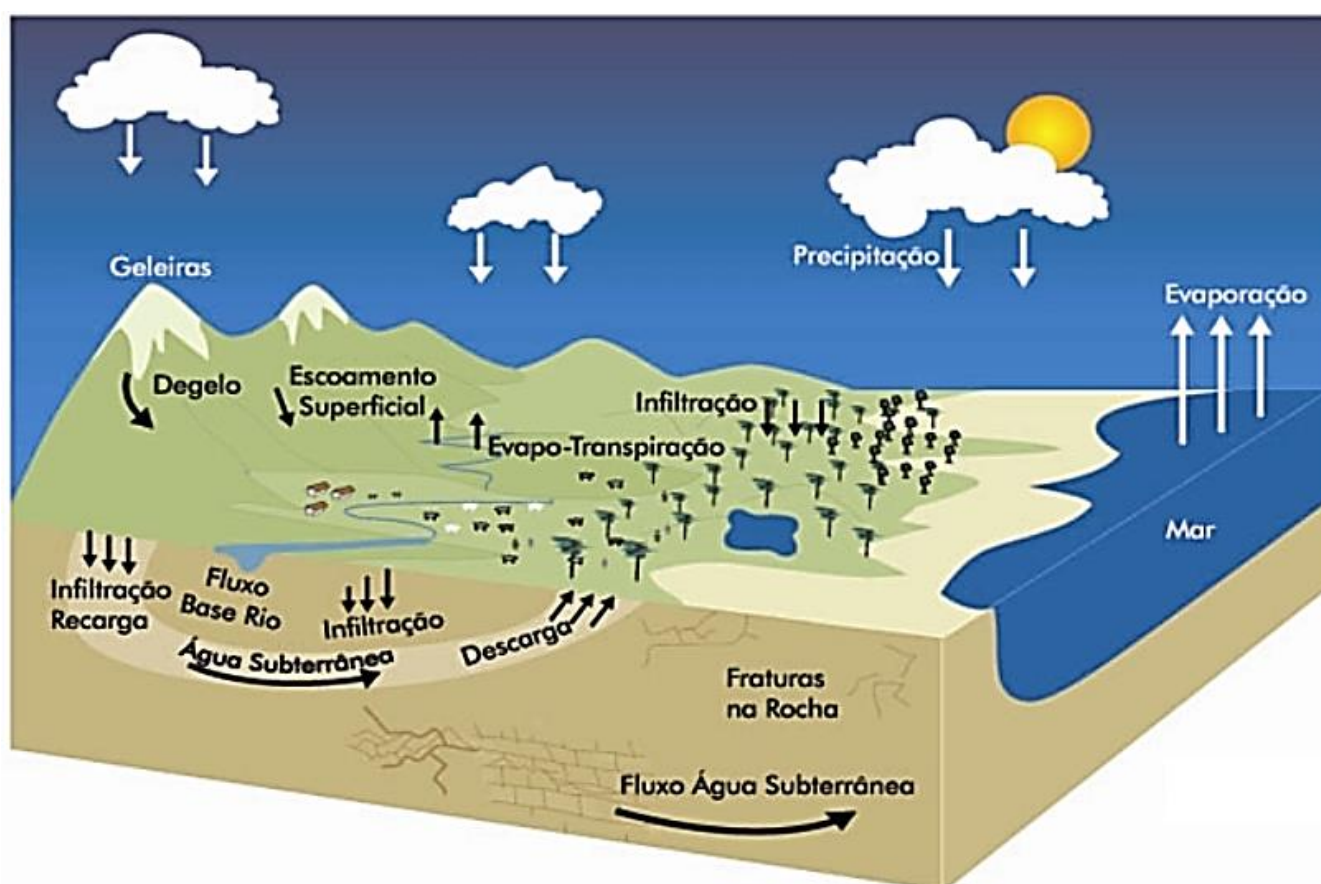
Uma das estratégias adotadas nesse sentido é a preservação de fragmentos florestais, que abrigam nascentes e córregos que constituem a parte superior das bacias hidrográficas de muitos grandes rios. A Mata Atlântica ocupa grande parte da costa brasileira e é um dos ecossistemas mais ameaçados do mundo. Atualmente, os fragmentos remanescentes desse bioma ocupam menos de 7% da extensão original (Vandermeer & Perfecto 2007; INPE 2015). Em termos de biodiversidade, a Mata Atlântica contribui para a existência de diversos nichos ecológicos (Mantovani 2003) e representa a segunda floresta com maior riqueza de espécies do Brasil, sendo a Floresta Amazônica a primeira. Essas características somadas ao seu elevado estágio de degradação colocam o bioma da Mata Atlântica como um “*hotspot*” da biodiversidade mundial (Lagos & Muller 2007).

O Rio Paquequer (RPq) está localizado em uma área montanhosa protegida na região serrana do Estado do Rio de Janeiro (Parque Nacional das Serra dos Órgãos - PARNASO). Trata-se de um rio de extrema importância para o município de Teresópolis, RJ tendo em vista que possui captações para distribuição de água para a população urbana e rural (Queiroz, 2012). Este trabalho buscou compreender a dinâmica de transporte de matéria neste rio de cabeceira que teve sua dinâmica alterada em 2017 em função de um evento geológico ocorrido próximo a uma de suas nascentes. Nesta ocasião houve a fragmentação de um afloramento rochoso na montanha e o bloco de rocha deslocou-se montanha abaixo derrubando e arrastando a vegetação. O material arrastado atingiu o curso do alto Paquequer, formando uma clareira de cerca de 100.000 m<sup>2</sup>. Após esse evento, as águas do RPq passaram a ficar turvas após os eventos de chuva, um efeito do aumento no transporte de sedimentos provenientes da área de deslizamento. O presente estudo tem foco nas alterações da

qualidade da água do rio durante eventos de chuvas. Adicionalmente, surgem questionamentos relevantes sobre a dinâmica do intemperismo em eventos dessa natureza em região tropical.

### 1.1. Bacia hidrográfica

A água é distribuída no planeta de forma heterogênea, porém sua quantidade total permanece a mesma ao longo da escala de tempo de milhares de anos entre comportamentos oceânicos, atmosférico e terrestre, em seus diferentes estados físicos (Hartman 1994) (Figura 1).



**Figura 1:** Representação do ciclo hidrológico. **Fonte:** Ministério do Meio Ambiente (site : <https://www.mma.gov.br/informma/item/420-ciclo-hidrol%C3%B3gico.html>).

As bacias hidrográficas são áreas da superfície terrestre em que a água advinda da precipitação é drenada, tanto superficialmente como subsuperficialmente para um curso principal. Seus limites são dados pelos divisores topográficos ou interflúvio (Press *et al.* 2006) (Figura 2). A Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei Federal nº 9.433) (BRASIL 1997) estabeleceu as bacias hidrográficas como a unidade territorial

para sua implementação e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento Recursos Hídricos.



**Figura 2:** Representação de uma bacia hidrográfica. **Fonte:** Press *et al.* 2006.

As bacias e microbacias hidrográficas capturam, filtram, armazenam e regulam a saída de água para os rios (SCRN 2009). Os córregos, suas áreas de inundação e áreas ripárias são ecossistemas complexos com diversas interações químicas e biológicas (Cushing & Allen 2001). Outro fator importante na dinâmica dos rios é a sua complexidade estrutural que é definida pela forma do canal (meandros, poços, corredeiras, remansos e alagados), perfil (gradiente de canal, largura e profundidade), materiais depositados na calha (árvores e galhos), materiais de fundo (areia, cascalho, pedras e matacões), vegetação e raízes que se estendem até a calha (SCRN 2009).

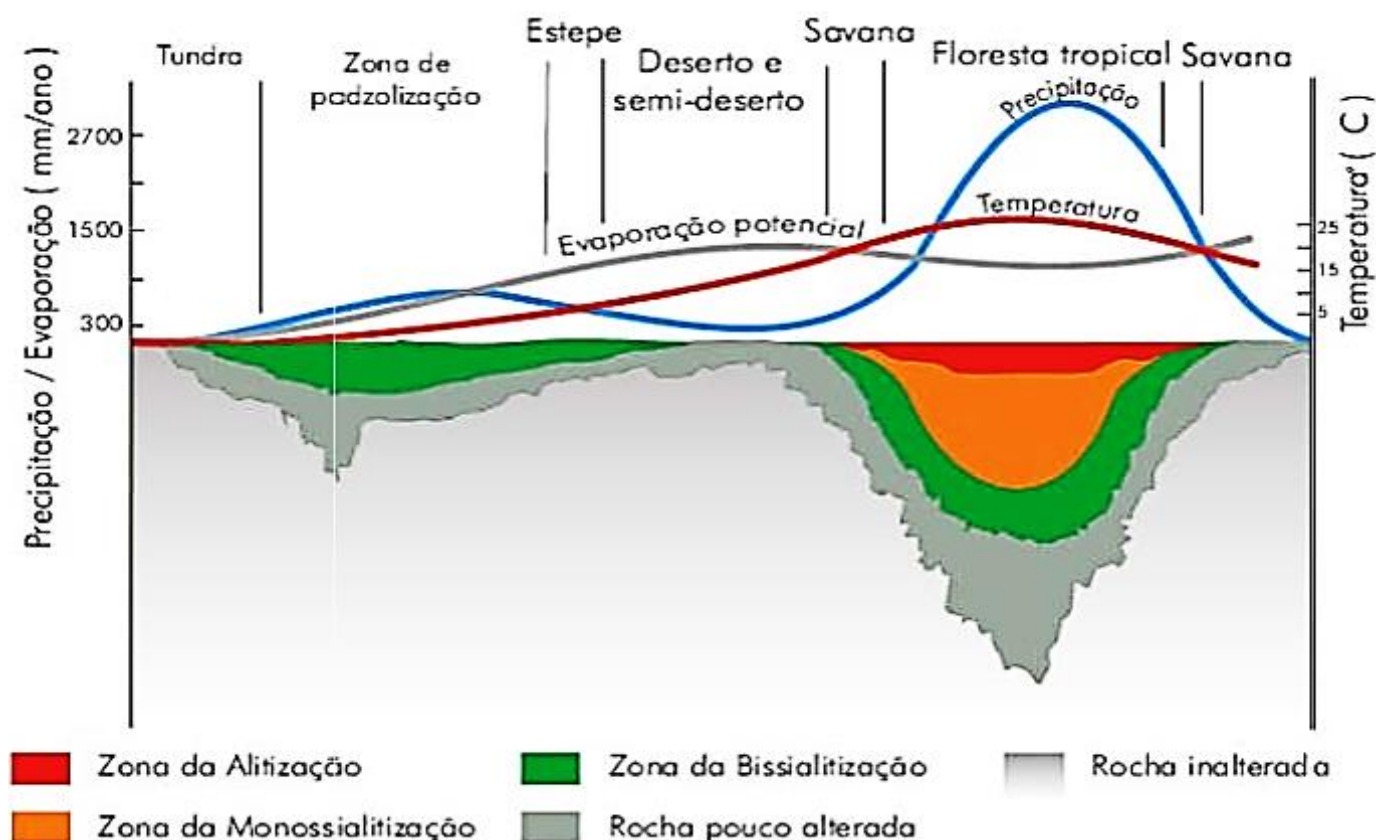
O potencial hídrico de uma bacia hidrográfica é ligado não apenas ao comportamento hidroclimatológico local (séries históricas de pluviometria, fluviometria, sedimentometria e de qualidade da água), mas também com a interação entre essa e suas demais características individuais, como às de ordem física (tipo de solo, clima,

relevo, geomorfologia, etc), ecológica (fauna e flora terrestre e aquática) e socioeconômica (demografia, crescimento populacional, produção agrícola e industrial, etc) (Ashby 2013). Assim, o percurso pelo qual a água advinda da precipitação escoar, até alcançar o canal principal da bacia é função da soma de características como declividade, profundidade dos solos, fraturamento da rocha, cobertura vegetal que condicionam a capacidade de infiltração e estocagem da água dentro da bacia (Selby 1985).

## **1.2. Agentes controladores da hidroquímica de rios de microbacias tropicais**

Os processos de intemperismo ocorrem na interface atmosfera-litosfera e podem ser definidos como o conjunto de agentes naturais físicos, biológicos e químicos que promovem a desagregação das rochas e a consequente formação de solo (Ashby 2013). O clima é um fator decisivo nesse contexto onde, quanto maior a temperatura e a pluviosidade, mais rápidas serão as taxas de intemperismo (Teixeira *et al.* 2000; Toledo *et al.* 2001)(Figura 3).





**Figura 3:** Relação entre Intensidade dos processos intempéricos e o clima. **Fonte:** Teixeira *et al.* 2000.

É de se esperar que em áreas de clima subtropical, em que as chuvas estão presente durante todo ano, como é o caso do local deste estudo, os processos intempéricos sejam intensos. Apesar disso, regiões subtropicais tendem a apresentar sazonalidade (Schumm 2003; CPRM 2004).

Rios funcionam como laboratórios naturais extremamente úteis aos estudos de intemperismo pelo fato de transportarem uma importante parcela do material intemperizado em suas bacias hidrográficas. Desta forma, é possível se extrair taxas de intemperismo físico e químico através do transporte de sedimentos em suspensão (SS) e da hidroquímica de rios. Guo *et al.* (2020) comentam também sobre a importância de rios como indicadores de qualidade ambiental de suas bacias hidrográficas. Geeraert *et al.* 2015, por sua vez, destacam aspectos relacionados à sazonalidade no transporte de matéria pelos rios. Estes autores reportam sobre o aumento do transporte de sedimentos durante as estações chuvosas. Esse padrão é típico das bacias de pequeno e médio porte, como a área deste estudo, nas quais a maior parcela de sedimento é transportada em apenas 1 a 15% do tempo (Meybeck *et*



*al.* 2003). Sendo assim, é evidente a importância das descargas pontuais (eventos de chuva) para o transporte de sedimentos.

A bacia hidrográfica do Rio Paquequer, Teresópolis, RJ, alvo deste estudo, está situada no PARNASO e possui um relevo fortemente montanhoso, com encostas com mais de 30° de declividade. Esta bacia é submetida a um forte controle orográfico, o que promove à região serrana as mais altas taxas de precipitação do estado do Rio de Janeiro (Davis & Naghettini 2000). Esse tipo de contexto favorece a ocorrência de desastres naturais (MMA 2011), como fragmentação de blocos rochosos, deslizamentos de terra e transbordamentos de cursos de água. Dessa maneira, o conhecimento dos efeitos de eventos de chuva são de fundamental importância para a melhor compreensão da dinâmica de transporte de matéria no RPq.

Shogren *et al.* (2020) destacam que processos que envolvem remoção e retenção de material da coluna d'água apresentam dinâmica complexa e influenciada pelo contexto ambiental. Obviamente, chuvas se inserem nesse contexto e seus efeitos são observados nos rios tanto no transporte de sedimentos (erosão) quanto no transporte de íons (intemperismo químico). O intemperismo químico atua promovendo a liberação de cátions e ânions a partir de reações químicas ocasionadas durante o processo de percolação de águas pluviais que resulta em mudanças químicas e mineralógicas (Loughnan 1973). Chuvas também tem papel relevante no intemperismo químico de rochas e solos (Ashby 2013; Loughnan 1973). Resultados de vários estudos realizados em microbacias tropicais apontam que durante a estação chuvosa, a hidroquímica dos rios tende a ser mais influenciada pela composição química das chuvas que pelos processos de intemperismo químico (Ovalle 1985; Harriman *et al.* 1990; Silveira & Netto 1999).

Como anteriormente mencionado, as características de relevo e climática da região do alto Paquequer, somadas às chuvas intensas em curto intervalo de tempo, fizeram com que em fevereiro de 2017 esta região tenha sido alvo de um evento geológico de alta magnitude. Ou seja, a fragmentação e deslizamento de um grande bloco de granito em área florestal em sua cabeceira (<https://www.youtube.com/watch?v=mMhIv5WC2pw>) levando à alterações da qualidade da água do RPq. Essas intensas modificações ocorridas após o deslizamento são atribuídas ao maior transporte de sedimentos provenientes da área do desmoronamento, indicando a intensificação de processos erosivos associados ao transporte de massa. Em efeito, eventos desta natureza em áreas de cabeceira de uma

bacia podem alterar de forma significativa a descarga hídrica dos rios, bem como o tempo e a duração dos fluxos de sua calha (SCRN 2009). De acordo com a gestão do Parque (Nascimento J. S., comunicação pessoal) esta alteração na qualidade da água trouxe efeitos negativos para a gestão durante eventos de chuva, tais como o fechamento da piscina de uso público e problemas com o sistema de captação de água para serviços/uso público no parque.

Além do efeito do deslizamento, outros processos são influenciados pelas entradas via deposição atmosférica, e refletem sobre a hidroquímica de rios, tendo em vista que a precipitação constitui um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição de vários elementos químicos sobre a superfície do planeta. Desta forma, é também importante compreender o papel dessa fonte na hidroquímica dos rios de microbacias de montanha. Na área da cabeceira do RPq, local do estudo, já foi reportado que existe o processo de incorporação de partículas atmosféricas como gases atmosféricos e aerossóis marinhos durante o processo de precipitação (Rodrigues *et al.* 2007; Marques Jr. *et al.* 2018).

Adicionalmente, a vegetação também desempenha um papel importante na regulação da cinética de elementos químicos em áreas florestais tropicais pristinas. Merecem menção o papel da serrapilheira e da precipitação interna como agentes modificadores da composição das águas das chuvas que irão também determinar a assinatura química das águas dos rios que drenam áreas florestais (Silva Filho *et al.* 1984; Trugill 1988; Pierce 1967; Imeson & Jungerius 1974; Alves 2019). Outro aspecto importante, são as respostas rápidas dos canais, devido ao fluxo que passa pelas camadas de serrapilheira, esse fluxo também transporta elementos que alteram a hidroquímica fluvial (Pierce 1967; Imeson & Jungerius 1974).

Este estudo se insere neste contexto e visa avaliar a influência de eventos de chuva no transporte de matéria de um rio de pequeno porte situado em uma área montanhosa tropical com densa cobertura florestal após a ocorrência de um evento geológico extremo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Caracterizar as fontes geológicas e antrópicas que atuam na hidroquímica e no transporte de sedimentos do Rio Paquequer, Teresópolis/RJ, durante eventos de chuva.

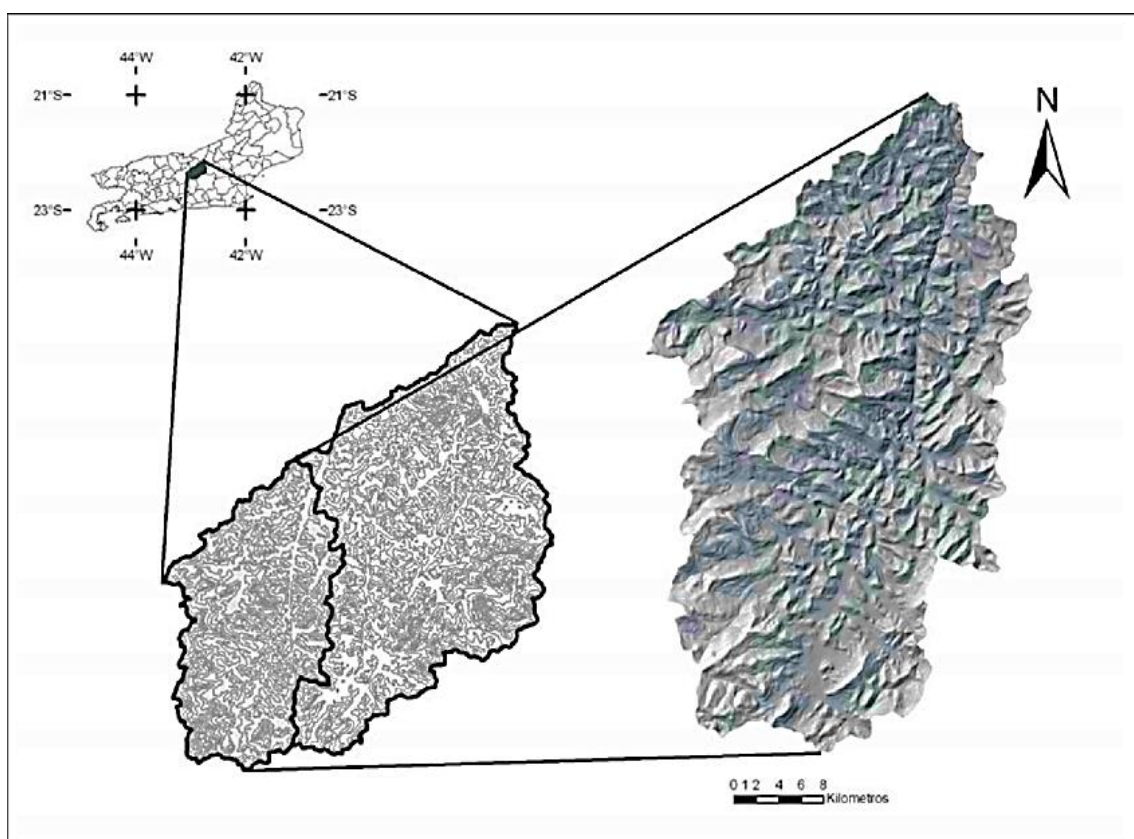
### **2.2. Objetivos específicos**

- ❖ Conhecer a relação entre índices pluviométricos e vazões do alto curso do Rio Paquequer durante eventos de chuva;
- ❖ Avaliar as alterações da hidrogeoquímica do Rio Paquequer em função da ocorrência de eventos de chuva.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Área de estudo

O estudo foi realizado na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, no município de Teresópolis, na parte superior da bacia hidrográfica do RPq (Figura 4). A bacia do RPq tem sua área de cabeceira dentro do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO). Localizado nas Coordenadas  $22^{\circ} 52' \text{ e } 22^{\circ} 54' \text{ Sul}$  e  $42^{\circ} 09' \text{ e } 45^{\circ} 06' \text{ Oeste}$ , o PARNASO abrange áreas dos municípios de Teresópolis, Petrópolis, Guapimirim e Magé. Além disso, o PARNASO foi o terceiro parque nacional brasileiro, sendo criado em 1939 pelo Decreto Federal nº 1.822 e possuindo uma área total de 20.024 hectares (Brasil 1939). Seu relevo é extremamente montanhoso e íngreme, contendo um grande remanescente da Mata Atlântica preservado.



**Figura 4:** Modelo Digital do Terreno da bacia hidrográfica do Rio Paquequer, no município de Teresópolis, estado do Rio de Janeiro. **Fonte:** Silveira & Ramos 2007.

A cabeceira do RPq localiza-se na zona intangível do PARNASO, que define esta zona como aquela “*que representa o mais alto grau de preservação, onde a primitividade da natureza permanece o mais preservada possível, não se tolerando*”

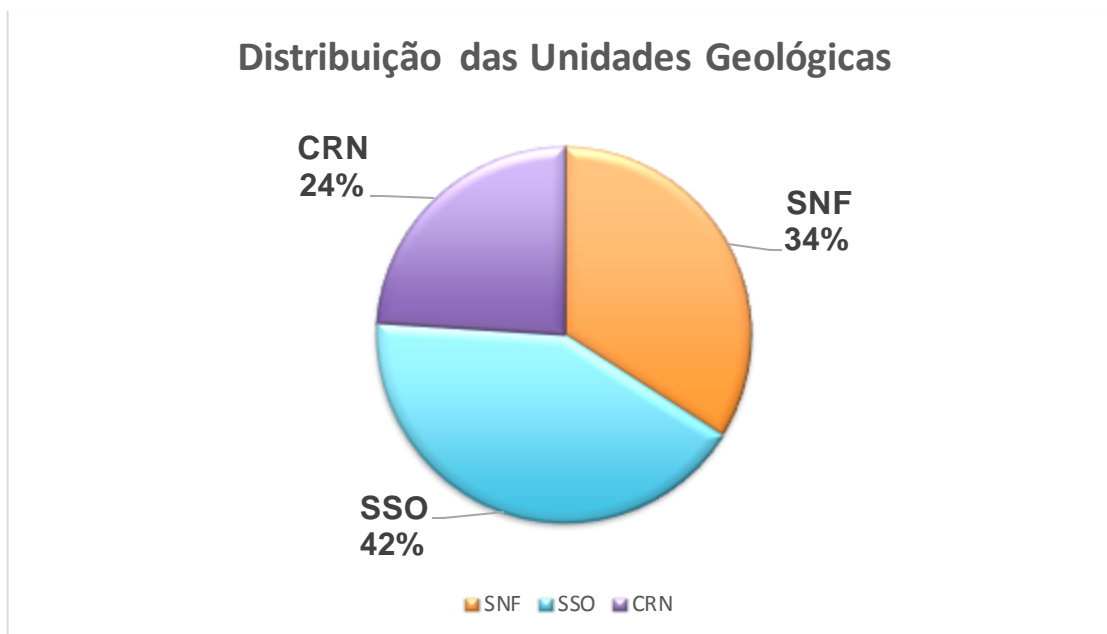
*quaisquer alterações humanas. Funciona como matriz de repovoamento de outras zonas onde já são permitidas atividades humanas regulamentadas.*” (ICMBio 2007).

A bacia do RPq é de 5ª ordem, drena uma área de 269 km<sup>2</sup> e seu canal principal possui uma extensão aproximada de 38 km. A área da cabeceira do RPq é de 2 km<sup>2</sup> e tem uma declividade média de 20% (Queiroz *et al.* 2012). A vazão média do RPq, próxima à foz do Rio Preto, é de 5,6 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Silveira & Ramos 2007). O alto curso do RPq (primeiros 5 km) tem altitudes que variam entre 900 a 2.000 m.s.n.m. (Queiroz *et al.* 2012).

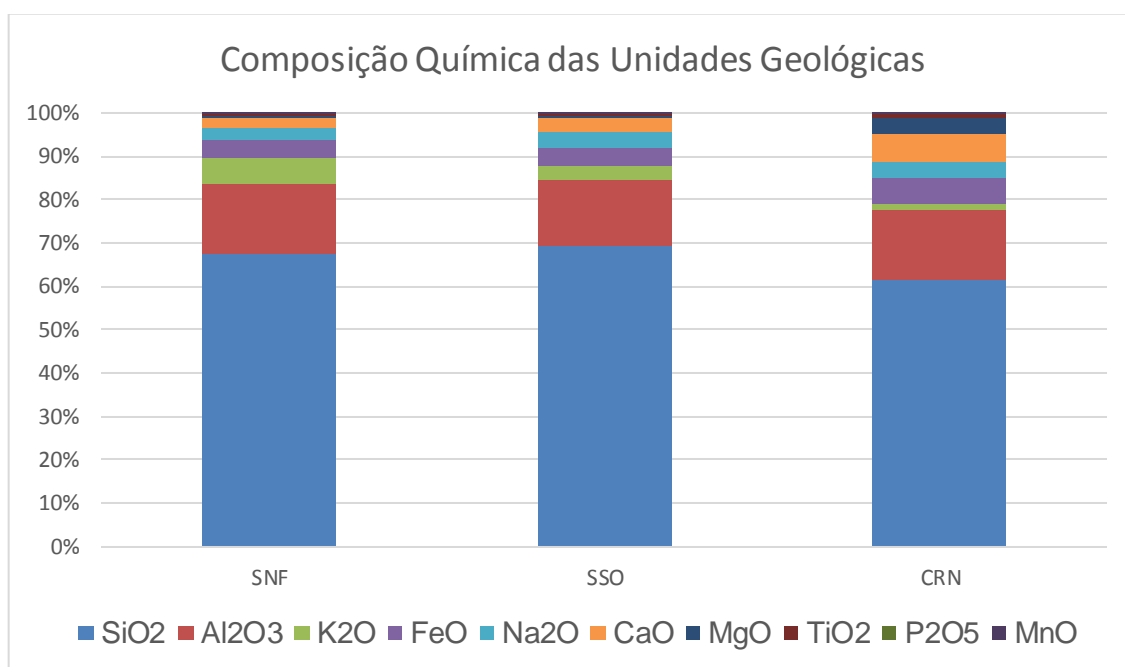
O clima em Teresópolis é predominantemente do tipo tropical de altitude, possuindo uma temperatura média anual de 19°C (Guimarães 2018), pluviosidade média anual de 2.500 mm na cabeceira e chuvas predominando em época de verão (Silva *et al.* 2006). Por este motivo, a área apresenta uma fonte abundante de serrapilheira, sendo as maiores taxas de produção observadas durante o período úmido (Alves 2019).

A área de estudo possui relevo dominado por granitos e gnaisses fraturados, com formação de escarpas, paredões rochosos e vales fechados (Guimarães 2018). A Figura 5 apresenta a distribuição percentual das três unidades geológicas que compõem a cabeceira do RPq, sendo elas o Complexo Rio Negro (CRN), ortognaisses; a Suíte Serra dos Órgãos (SSO), gnaisses e a Suíte Nova Friburgo (SNF), granitos.

As três unidades geológicas da cabeceira do RPq apresentam os mesmos tipos de rochas, porém as composições químicas de cada uma delas variam em relação aos elementos maiores e menores (Guimarães 2018) (Figura 6). A SNF é composta de biotita-granitos de composição monso granítica (Tupinambá *et al.* 2013). A SSO é formada por granada-hornblenda-biotita, por gnaisses graníticos a tonalíticos (Valladares *et al.* 2012), possuindo grãos grossos e possuindo semelhanças texturais com os gnaisses do CRN, diferenciadas apenas pela presença de megacristais de quartzo na matriz dos gnaisses da SSO. O CRN é de composição tonalítica, granodiorítica e granítica, possuindo como característica marcante o elevado teor de Ca (Tupinambá *et al.* 2012).



**Figura 5:** Distribuição das três unidades geológicas que compõem a cabeceira do rio Paquequer: Suíte Nova Friburgo (SNF), Suíte Serra dos Órgãos (SSO) e Complexo Rio Negro (CRN) - Gnaisses. **Adaptado de:** Guimarães 2018.

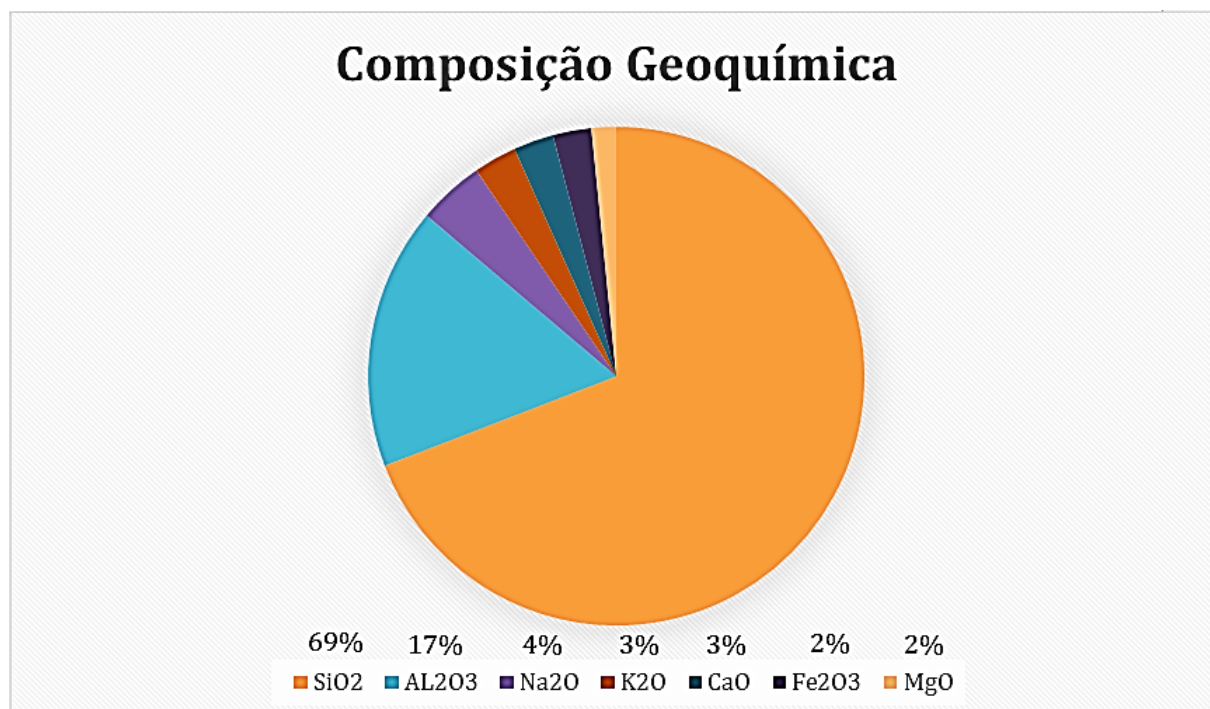


**Figura 6:** Composição química das unidades geológicas que compõem a cabeceira do Rio Paquequer: Suíte Nova Friburgo (SNF), Suíte Serra dos Órgãos (SSO) e Complexo Rio Negro (CRN) - Gnaisses. **Adaptado de:** Guimarães 2018.

A composição geoquímica média ponderada das rochas da cabeceira do RPq, considerando as três unidades supracitadas, é predominantemente formada por silicatos e óxidos de alumínio (Figura 7) (Guimarães 2018). O solo da bacia do RPq é

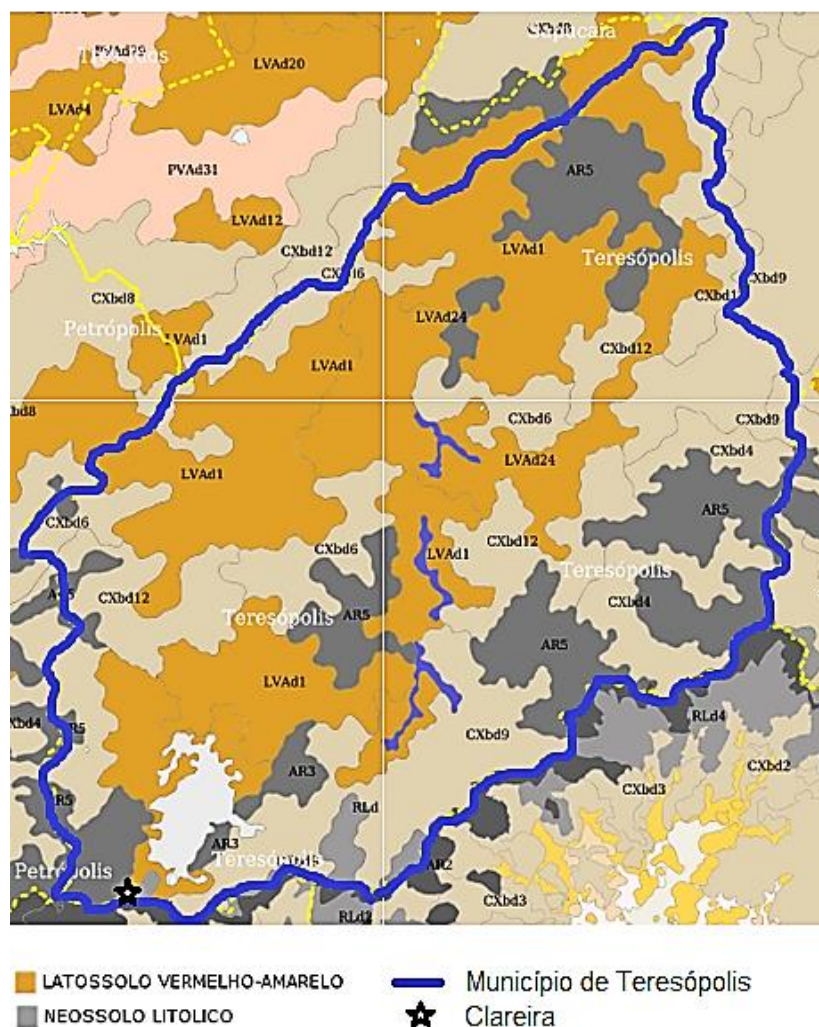
composto por Latossolo Vermelho - Amarelo e Neossolo Litólico (Figura 8). Na cabeceira do RPq o solo é caracterizado por três classes principais: Neossolos litólicos (cotas elevadas e de transição entre os afloramentos rochosos), cambissolos (relevo com maior declividade) e os cambissolos e argissolos, que são pouco frequentes (terrenos planos e superficiais) (PROJETO RADAMBRASIL 1983, ICMBio 2008).

O Bioma é o de Mata Atlântica e as fitofisionomias do PARNASO formam um gradiente altitudinal de vegetação e variam desde Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas (de 5 a 50 m de altitude) até os Campos de Altitude (acima de 1.800 m) (IBGE 2012). A vegetação do trecho estudado é caracterizada pela presença de mata preservada em estágio avançado de sucessão ecológica estabelecida em áreas de relevos e aclives acentuados (CONAMA 1994; Castro 2008).



**Figura 7:** Composição geoquímica média ponderada das rochas da cabeceira do rio Paquequer, Teresópolis, RJ. **Adaptado de:** Guimarães 2018.





**Figura 8:** Mapa de solos do município de Teresópolis, indicando o local da clareira. **Adaptado de:** EMBRAPA Solos 2016.

### 3.2. Amostragem

O trabalho de campo foi conduzido entre os dias 11 e 26 de janeiro de 2019 e consistiu na coleta de amostras de água do Rio Paquequer e na medição de vazão durante todo o período, particularmente durante a ocorrência de eventos de chuvas.

As coletas foram realizadas em um ponto fixo localizado no alto curso do RPq (UTM-23S WGS 84: 706164; 751534, altitude 1.109 m.s.n.m.). O ponto está localizado a aproximadamente 1,2 quilômetros a jusante da área de deslizamento e, ao mesmo tempo, à montante da confluência entre o Rio Paquequer e o Rio Beija-Flor. O fato do ponto de amostragem ser localizado a montante de afluentes que poderiam alterar o resultado da influência da clareira foi o principal fator para a escolha de seu posicionamento. Foram também levados em consideração fatores como a



acessibilidade ao rio e a segurança da equipe para a realização das coletas durante a ocorrência dos eventos de chuva.

A primeira parte do trabalho de campo realizado foi relativo às medidas de vazão. Ou seja, antes do início das coletas de amostras propriamente ditas, foi fixado um ponto para estabelecimento de uma seção no rio. Neste mesmo local foram realizadas as medições de altura da lâmina d'água e velocidade durante todo o período de amostragem. As medidas de velocidade de fluxo do rio foram efetuadas com auxílio de um Molinete Hidrométrico da OTT/HYDROMET (Modelo MICROMOLINETE C31) em diferentes situações de alturas da lâmina d'água, possibilitando o posterior cálculo de vazão do rio.

Durante os 14 dias de amostragem, foi realizada uma coleta diária de água do rio sempre às 9 horas da manhã. Estas amostras referem-se ao nível de base do rio, contabilizando, assim, um total de 14 amostras durante o estudo. A escolha de um horário fixo para realização desta amostragem visou obter dados sobre a composição química da água do rio durante os níveis de base, *i.e.*, em períodos sem ocorrência de chuvas, portanto, com baixas vazões.

Além das amostras de nível de base, foram coletadas amostras ao longo dos eventos de chuvas que ocorreram nos 14 dias de campo. Foram monitorados um total de 5 eventos de chuva (EC1, EC2, EC3, EC4, EC5), sendo que em cada evento foram coletadas 9 amostras de água, totalizando 45 amostras coletadas durante as chuvas.

A escolha dos intervalos entre amostragens durante cada EC buscou contemplar o intervalo de tempo entre a subida e descida da hidrógrafa, visando entender o efeito da intensidade das chuvas na vazão e aspectos físico-químicos das águas do RPq, desde o início da subida da hidrógrafa até o final da descida da hidrógrafa.

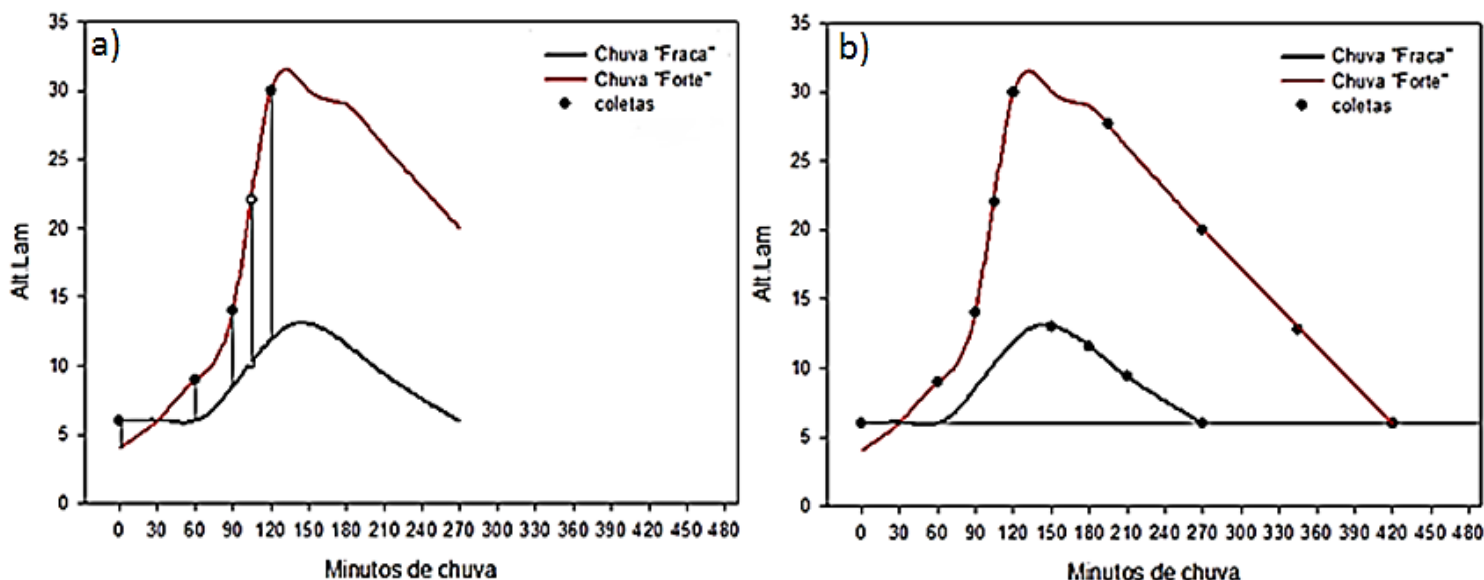
Nas duas primeiras chuvas, o intervalo de tempo entre cada amostragem (9 amostras) foi padronizado em intervalos de 30 minutos entre as 8 primeiras coletas e de 60 minutos entre a oitava e nona coleta. Porém, após essas duas chuvas, observou-se que o efeito da chuva no RPq (subida e descida total da hidrógrafa) dependia da intensidade das chuvas, desta forma, não seria possível padronizar as coletas para eventos de chuvas com intensidades diferentes.

Porém, também foi observado que 2 horas após o início da chuva a altura da lâmina d'água atingia seu pico, no caso, um ápice de 10 centímetros durante a primeira chuva e na segunda chuva atingindo a altura máxima de 35 cm. Ou seja, ainda que com intensidades diferentes de chuva, a vazão máxima do RPq (pico da hidrógrafa) foi

alcançada em um mesmo momento (2 horas após o início da chuva). Esta observação possibilitou a categorização das chuvas por níveis de lâmina d'água, e desta forma a escolha do intervalo de tempo entre as coletas foi mais efetivo. Assim, os eventos de chuvas seguintes (EC3, EC4 e EC5) passaram a ter o mesmo desenho amostral, com 5 coletas durante as primeiras 2 horas de chuva, sendo os intervalos entre elas de 60 min, 30 min, 15 min e 15 min. As 4 amostras restantes (do total de 9 amostras por evento) para cada EC foram decididos a partir do nível da lâmina d'água no ápice de cada EC (Figura 9).

As chuvas foram classificadas em “fortes” (lâmina d'água em seu ápice  $\geq 25$  cm), “médias” (lâmina d'água entre 17 e 25 cm) e “fracas” (lâmina d'água  $< 17$ cm), e seus intervalos subsequentes de coleta definidos respectivamente em 75 min., 50 min. e 30 min (Figura 9). Esta classificação foi um termo utilizado para este estudo para fins de metodologia e não tem relação com a classificação climática regional padrão de chuvas fortes, moderadas e fracas, pois as chuvas ocorridas no período monitorado se enquadrariam no máximo em chuvas de intensidade moderada.

Os intervalos de amostragem, após as cinco primeiras coletas, das chuvas foram: 50 minutos (EC3); 75 minutos (EC4); 50 minutos (EC5).



**Figura 9:** a) Pontos de amostragem/coletas no decorrer do tempo (minutos) durante a subida da vazão (altura da lâmina d'água) de duas chuvas de diferentes intensidades; b) Pontos de amostragem/coletas no decorrer do tempo (minutos) durante a subida e descida da vazão (altura da lâmina d'água) de duas chuvas de diferentes intensidades, no alto curso do rio Paquequer, Teresópolis, RJ.

Todas as coletas, sejam elas relativas aos níveis de base ou aos eventos de chuva, foram feitas com auxílio de uma garrafa de *Vandorn* de 2L, previamente rinsada (três vezes) com a água do próprio rio. No momento da coleta foram medidos o pH, a condutividade e a temperatura por meio de pHmetro *Metrohm mod. E 512* e Sonda *TS marca YSI/mod. 30-25FT*, respectivamente. Após cada coleta, as amostras de água foram sempre filtradas em uma rede de malha de 150 µm para a retirada dos maiores componentes do zooplâncton. Em seguida as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, estocadas a frio (4º) e transportadas para base de campo, onde foi realizado o procedimento de filtração.

### 3.2.1. Procedimentos Laboratoriais

Ainda nas instalações da base de campo situada no PARNASO, as amostras foram filtradas a vácuo com filtros de fibra de vidro (*Whatman* - 0,7 µm) para separação da fração particulada (total de sedimentos em suspensão - TSS) da dissolvida. Os filtros tiveram seus pesos secos previamente aferidos (balança analítica com quatro casas decimais). As alíquotas dos filtrados foram estocadas em frascos de polietileno de 100 mL previamente identificados e descontaminados (HNO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou HCl 10% e rinsagem - cinco vezes com água deionizada). Os frascos também foram rinsados com as próprias amostras filtradas antes (e após) a separação das alíquotas. Após a filtração, as amostras foram armazenadas em congelador para serem transportadas até o laboratório para a realização das análises.

### 3.2.2. Análises Físico-Químicas

O total de sedimentos suspensão (TSS) foi determinado por gravimetria através de sucessivas secagens (40 °C) e pesagens em balança de precisão de quatro casas decimais. Os resultados foram expressos em mg.L<sup>-1</sup>.

As concentrações dos íons mais abundantes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foram determinadas por Cromatografia Iônica em um cromatógrafo modelo compacto *850 Professional IC da Metrohm* acoplado ao processador automático de amostragem *858 Professional IC Sample* com eluentes catiônicos. Estes foram compostos de 1,72 mM de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e 0,70 mM de ácido 2,6-piridinodicarboxílico (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>) e ânions, composto de carbonato de sódio 3,20 mM (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e 1,00 mM de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico 100 mM (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como solução supressora (necessária para a estabilização da linha de base do espectro). Para aquisição de

dados, o *software MagIC Net* foi utilizado. O método utilizado segue o descrito no método 9056A Métodos padrão *Examination of Water & Waste water*. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$ .

O  $\text{SiO}_2$  foi analisado através de método espectrofotométrico (Grasshoff 1999). A absorbância foi medida com um espectrofotômetro *Shimadzu modelo UV-1601*. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$ .

Os limites de detecção para essas determinações foram os seguintes:  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{SiO}_2$ , 0,1  $\mu\text{M}$ . As análises replicadas para  $\text{SiO}_2$  mostraram uma variação inferior a 3%.

### 3.2.3. Cálculos de Vazão e Cargas

As medidas das vazões foram realizadas através da seção transversal estabelecida no ponto fixo de amostragem no RPq. A seção tinha aproximadamente 2 m de largura e nela foram realizados obtidos diversos perfis batimétricos em diferentes situações de vazão. Durante cada medição de vazão na seção, foram sempre realizadas medições de profundidade da água e de velocidade da corrente em cada subseção. Estas medições foram realizadas antes, durante e após cada evento de chuva (Tabela 1).

Os fluxos instantâneos de água na calha do rio foram estimados para cada subseção e integrados de acordo com a Equação (1):

$$Q(t) = \sum_{i=1}^n v_i A_i \quad (1)$$

onde:

$Q(t)$  = vazão da seção do canal em cada momento da medição ( $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ );

$n$  = número de verticais que definem cada subseção;

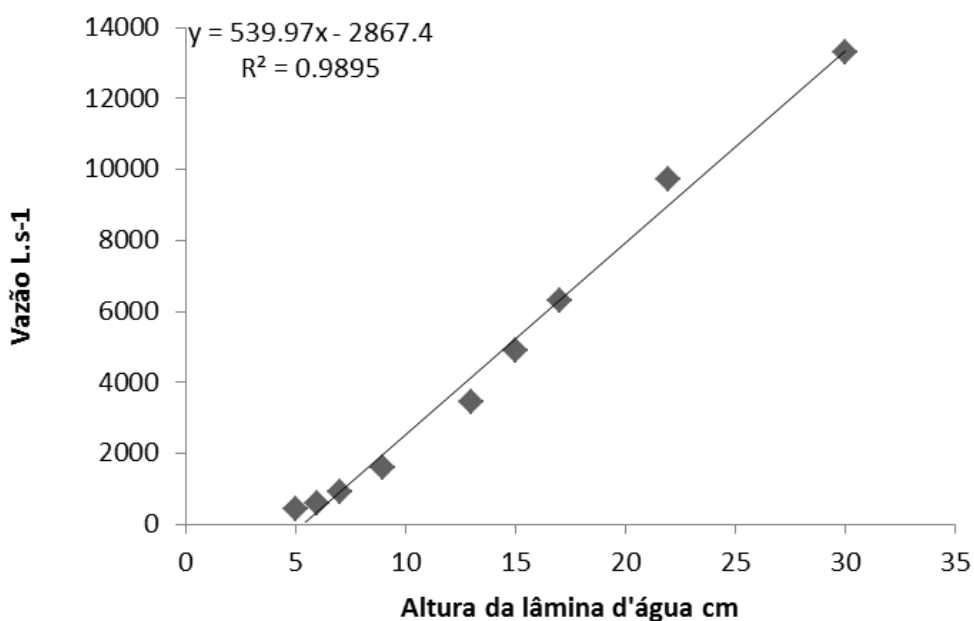
$A_i$  = área de cada subseção da vertical  $i$  ( $\text{m}^2$ );

$v_i$  = velocidade atual medida em meia profundidade, assumindo que a coluna de água seja homogênea ( $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**Tabela 1:** Dados utilizados para o cálculo da vazão do trecho em diferentes alturas da lâmina d'água e as vazões calculadas. Onde: Alt.Lam = Altura da lâmina d'água; Ár.Total = área total molhada do trecho; Vel.= velocidade da água.

cm	m <sup>2</sup>	m.s <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	L.s <sup>-1</sup>
Alt.Lam	Ár. Total	Vel.	Vazão	Vazão
5	0,07	6,38	0,45	446,63
6	0,09	6,88	0,61	605,62
7	0,11	8,44	0,89	894,38
9	0,14	11,13	1,58	1.580,40
13	0,21	16,08	3,44	3.440,37
15	0,32	15,36	4,89	4.892,04
17	0,36	17,46	6,30	6.295,10
22	0,47	20,85	9,70	9.704,66
30	0,63	20,98	13,29	13.290,73

Estes cálculos possibilitaram estabelecer uma regressão, através da qual obteve-se a equação da reta, para estimativa de valores de vazão através da altura da lâmina d'água neste trecho do rio (Figura 10).



**Figura 10:** Correlação entre vazões e diferentes alturas da lâmina d'água e a equação da reta, no alto curso do rio Paquequer, Teresópolis, RJ.

As cargas de TSS e dos elementos químicos foram calculadas a partir dos valores das respectivas concentrações instantâneas multiplicadas pelos valores de vazão. Os valores das cargas foram expressos em Kg.d<sup>-1</sup>.

### 3.3. Parâmetros meteorológicos

Os dados de precipitação para os meses de janeiro entre o período de 2014 e 2019, assim como os dados para o ano de 2019, foram obtidos através de solicitação por e-mail ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Os dados utilizados no presente estudo foram oriundos da estação meteorológica Teresópolis – Parque Nacional – A618, localizada nas coordenadas 22,448922° (latitude) e 42,987146° (longitude), situada a 991 metros de altitude no PARNASO (sede Teresópolis).

### 3.4. Análises estatísticas

Parâmetros de estatística descritiva (média, desvio padrão) foram calculados para todas as variáveis físico-químicas (pH, turbidez), cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) e ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Como mencionado no parágrafo anterior, os valores de vazão não medidos diretamente durante o campo, foram estimados através de Regressão Linear.

Testes não paramétricos foram aplicados quando as prerrogativas para a realização dos testes paramétricos não foram atendidas com os dados não transformados ou transformados. A ANOVA foi aplicada para examinar as fases do fluxo de base, subida e descida das condições da hidrógrafa nos parâmetros físico-químicos. O Teste de *Tukey* foi realizado para determinar as diferenças de significância entre os parâmetros (condutividade, temperatura, cálcio, sódio, magnésio, cloreto, silicato e nitrato) nas diferentes fases do hidrograma (Zar 1984). O teste não paramétrico de *Mann-Whitney* foi realizado para determinar as diferenças de significância dos parâmetros (potássio, sulfato, TSS, pH e vazão) nas diferentes fases da hidrógrafa (fluxo básico, subida e descida). As análises de correlação de *Pearson* e *Spearman* foram realizadas para determinar as correlações significativas entre os parâmetros físico-químicos durante as diferentes fases da hidrógrafa e para determinar a correlação entre a vazão e da precipitação acumulada das 24, 48, 72, 96 e 120 horas anteriores.

As relações gerais entre os fatores ambientais (parâmetros físico-químicos e cargas iônicas) foram analisadas através de Análise de Componentes Principais (ACP) (Tabachnick & Fidell 1989). Para melhorar a detecção de relacionamentos não lineares, a transformação  $\log(x)$  foi aplicada a todos os dados (Legendre & Legendre 1998). A ACP foi aplicada em uma matriz de correlação e os eixos fatoriais analisados foram aqueles que apresentaram autovalores significativamente maiores que os produzidos

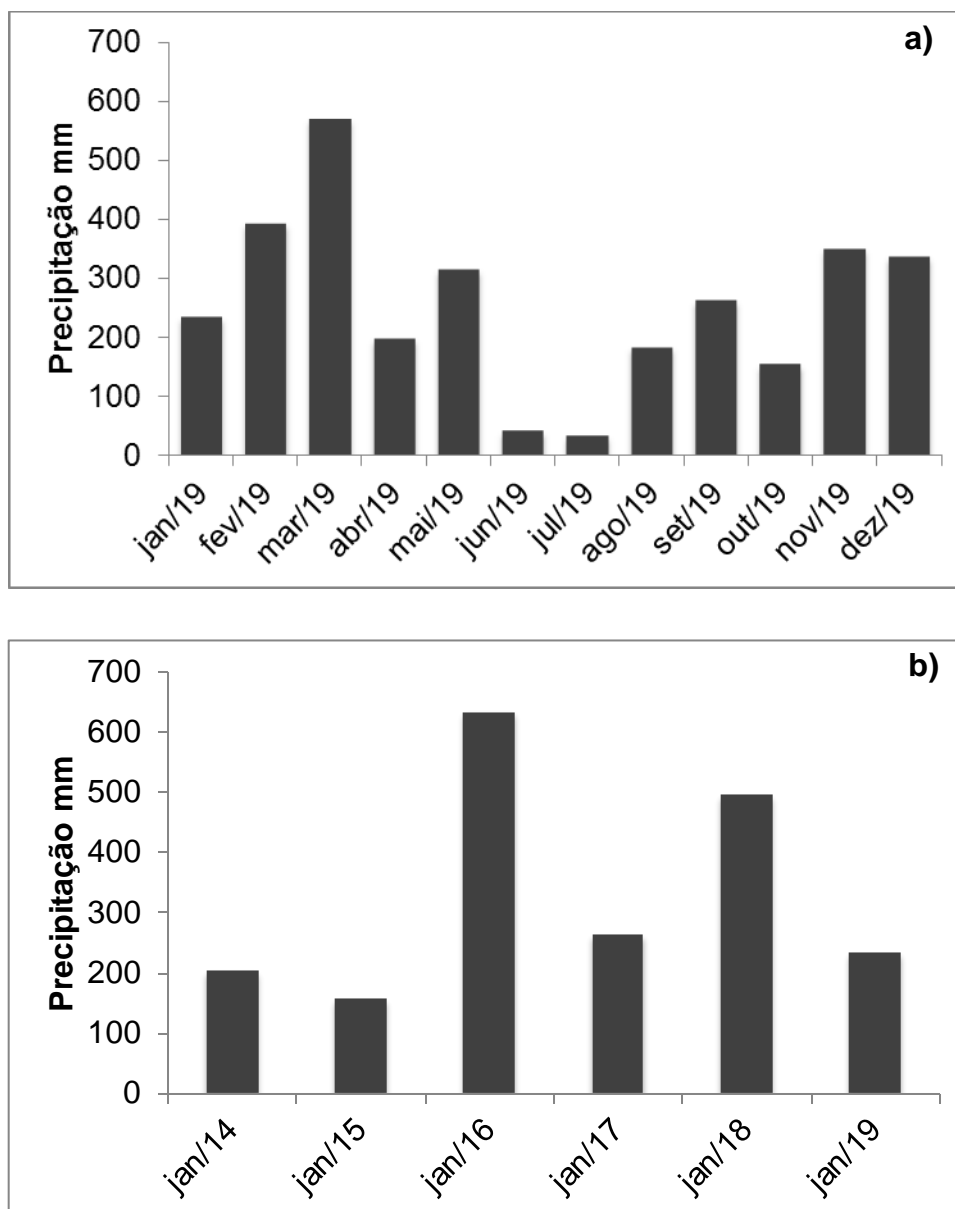
por matrizes da mesma dimensão aleatória (Peres-Neto *et al.* 2003; 2005). Ambas as análises foram realizadas com o *software PAST* (Hammer *et al.* 2001).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Condições hidrometeorológicas**

Dados pluviométricos de anos anteriores demonstram que o regime local de chuvas apresenta sazonalidade acentuada e caracteriza-se pela presença de um período mais seco nos meses de inverno e mais chuvoso nos demais meses do ano (Figura 11b). Picos de chuvas são observados durante o verão (Schumm 2003; CPRM 2004). Esse mesmo padrão foi observado para o ano de 2019 (Figura 11a). No entanto, a comparação entre os dados acumulados de precipitação mensal para os sucessivos meses de janeiro ao longo dos últimos 6 anos indicou que o mês de janeiro de 2019, época de realização deste estudo, apresentou níveis intermediários de precipitação (233 mm). Ainda assim, um valor situado dentro da faixa variação interanual registrada para os meses de janeiro para a região (156 a 634 mm) (Figura 11b).





**Figura 11:** a) Precipitação acumulada mensal do ano de 2019; b) precipitação acumulada nos meses de janeiro de 2014 à 2019. Dados obtidos no Instituto Nacional de Meteorologia para a Estação Automática A618 - Teresópolis - Parque Nacional (RJ).

Os eventos de chuva acompanhados durante o período deste estudo apresentaram níveis de precipitação acumuladas entre 0,4 e 12,2 mm. Estes valores podem ser considerados como de precipitação moderada, levando-se em consideração a estação chuvosa local. Estes eventos duraram em média 3 horas e as coletas realizadas em cada evento tiveram duração média de 5 horas. Entretanto, o regime de chuvas do período de monitoramento demonstrou ter grande influência nas vazões do alto curso do RPq.

Os resultados do monitoramento das chuvas demonstraram que diferentes intensidades de chuvas na cabeceira do RPq se traduziam em diferentes tempos do efeito da chuva sobre o rio. Ou seja, tempos de subida e descida da hidrógrafa e tempo de restabelecimento do nível da hidrógrafa pré-evento de chuva. Entretanto, foi observado que após 2 horas do início das chuvas, a hidrógrafa atingiu seu máximo em todos os casos. Um exemplo que ressalta esse padrão é o EC1, que atingiu sua altura máxima de 10 cm de lâmina d'água, e o EC2 que atingiu sua altura máxima de 35 cm de lâmina d'água, ambos em 2 horas após o início de cada evento de chuva. *I.e.*, ainda que com intensidades diferentes de chuva e diferentes níveis máximos de vazão, a vazão máxima do RPq (pico da hidrógrafa) era alcançada em um mesmo momento.

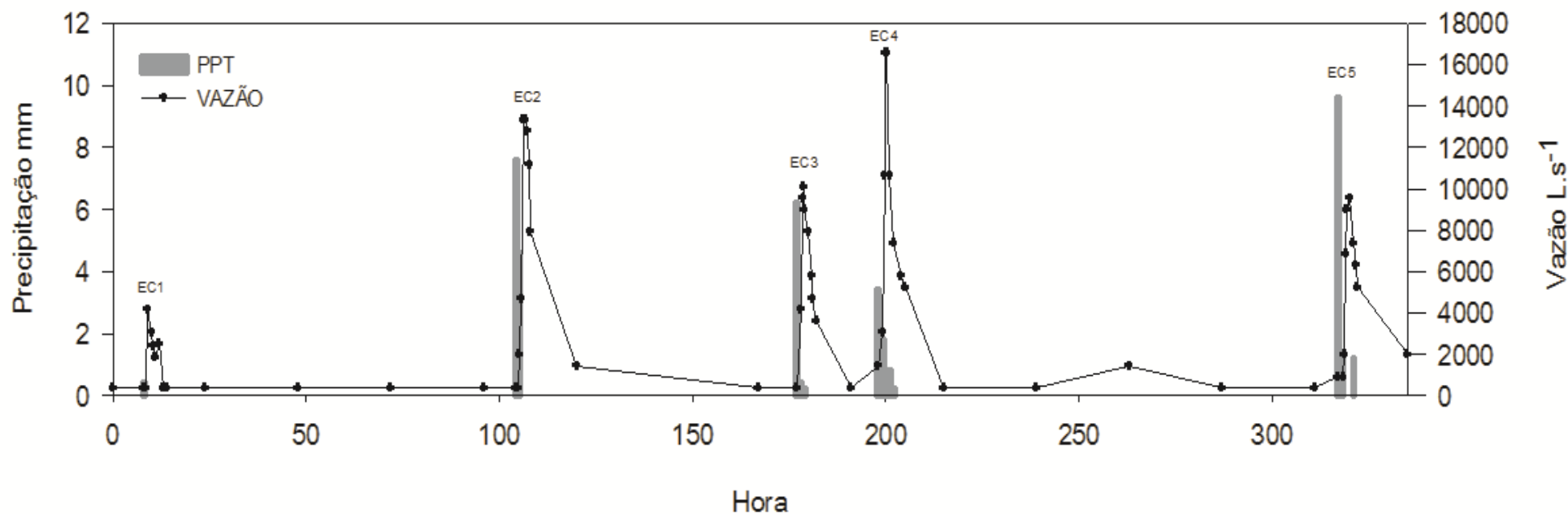
Esse tipo de padrão é comumente observado para cursos de rios de montanhas em regiões tropicais (Silva 2004; Silva *et al.* 2006). Fluxos pronunciados e quase instantâneos durante eventos de chuva são em geral atribuídos a baixos fluxos de base (Silveira & Souza 2012; Duvert *et al.* 2011). O fluxo de base representa a porção do fluxo nos canais de drenagem advinda dos aquíferos (Monteiro & Bacellar 2014). Por outro lado, estudos como Costa (2005), Costa *et al.* (2007) e Monteiro & Bacellar (2014) evidenciaram que bacias hidrográficas com maior declividade tendem a apresentar menor fluxo de base.

A vazão instantânea máxima registrada no RPq durante o período do estudo foi de  $16,6 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$  enquanto durante as vazões dos níveis de base foram em média  $0,37 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$ . A comparação entre as médias dos valores das vazões registradas durante as basais com relação às relativas aos eventos de chuva revela diferenças significativas (ANOVA, fluxo de base x subida e descida,  $p < 0,001$ ). Este resultado evidencia a influência direta da chuva sobre a vazão do RPq. Considerando que vazões que apresentam pico quase instantâneos tendem a estar inversamente relacionadas ao tamanho das bacias hidrográficas (Milliman & Syvitski 1992), é compreensível que picos de vazão tenham ocorrido, mesmo que durante chuvas curtas e pouco fortes na cabeceira do RPq ( $2 \text{ Km}^2$ ). Contudo, os valores médios de vazão obtidos durante os eventos de chuva não foram proporcionais ao valor de precipitação acumulada antecedente de cada evento. Em outras palavras, fluxos mais altos não foram necessariamente observados durante eventos de chuva mais intensos. Por exemplo, o evento de chuva 4 (EC4), que obteve a maior soma da vazão ( $77,3 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$ ), apresentou níveis de precipitação de 6,4 mm, enquanto o evento de chuva 5

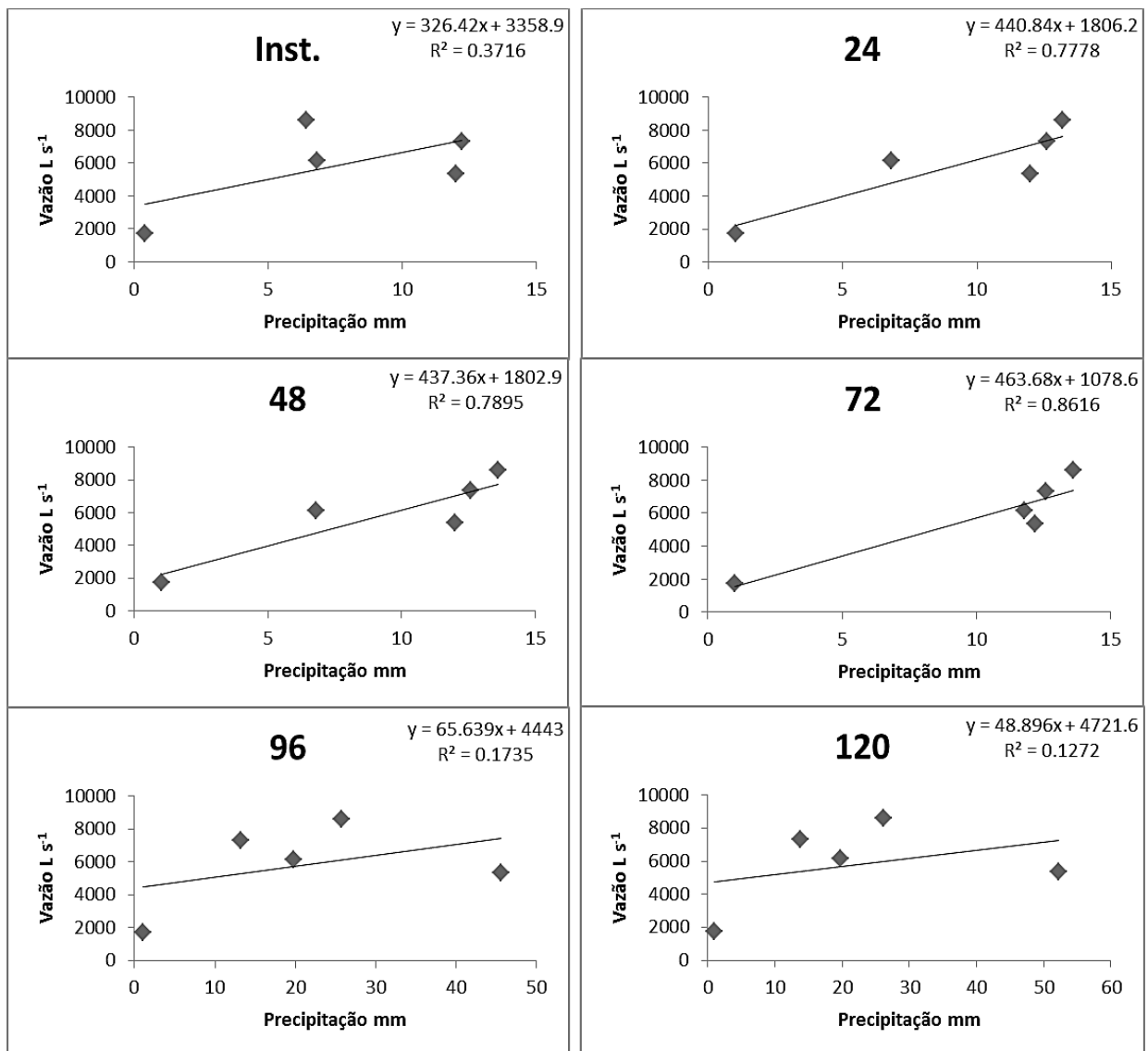
(EC5) com o dobro de precipitação (12 mm), apresentou soma da vazão de  $48,2 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$  (Figura 12).

Essas aparentes contradições são atribuídas a fatores que atuam indiretamente controlando o fluxo nas calhas dos rios. É o caso do teor de umidade acumulado no solo, que causa sua saturação e é controlado por eventos de chuva anteriores (Silveira & Souza 2012). Esse fenômeno é comumente relatado para encostas em regiões montanhosas e está associado a eventos de deslizamentos de terra e quedas de barreiras. Segundo Highland & Bobrowsky (2008), a saturação do solo nas encostas é a principal causa de deslizamentos de terra. O efeito da saturação da umidade do solo foi detectado no alto curso do RPq através da análise de correlação.

Considerando-se o efeito de chuvas acumuladas anteriores na saturação do solo com um fator relacionado à vazão dos rios, testou-se formalmente esta hipótese através de análises de correlação. Assim, os dados das vazões foram comparados com os acumulados de chuvadas 24, 48, 72, 96 e 120 horas anteriores. As correlações entre as vazões e a precipitação acumulada nos dias anteriores foram significativas para os períodos de 24h ( $r = 0,893$ ,  $p < 0,05$ ), 48h ( $r = 0,896$ ,  $p < 0,05$ ) e 72h ( $r = 0,926$ ,  $p < 0,05$ ) (Figura 13). Em outras palavras, o fluxo médio de um evento de chuva pode ser o resultado do acúmulo de umidade no solo e da chuva que ocorreu dentro de um intervalo de tempo de até 72 horas antes do evento.



**Figura 12:** Precipitação (PPT) e vazão durante a campanha e cada evento de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: EC = Eventos de Chuva 1, 2, 3, 4 e 5.



**Figura 13:** Correlação entre as vazões ( $L \cdot s^{-1}$ ) da cabeceira do rio Paquequer, Teresópolis, RJ e as chuvas: instantâneas (Inst.), 24, 48, 72, 96 e 120 horas (mm) anteriores à cada evento de chuva ( $n=5$ ).

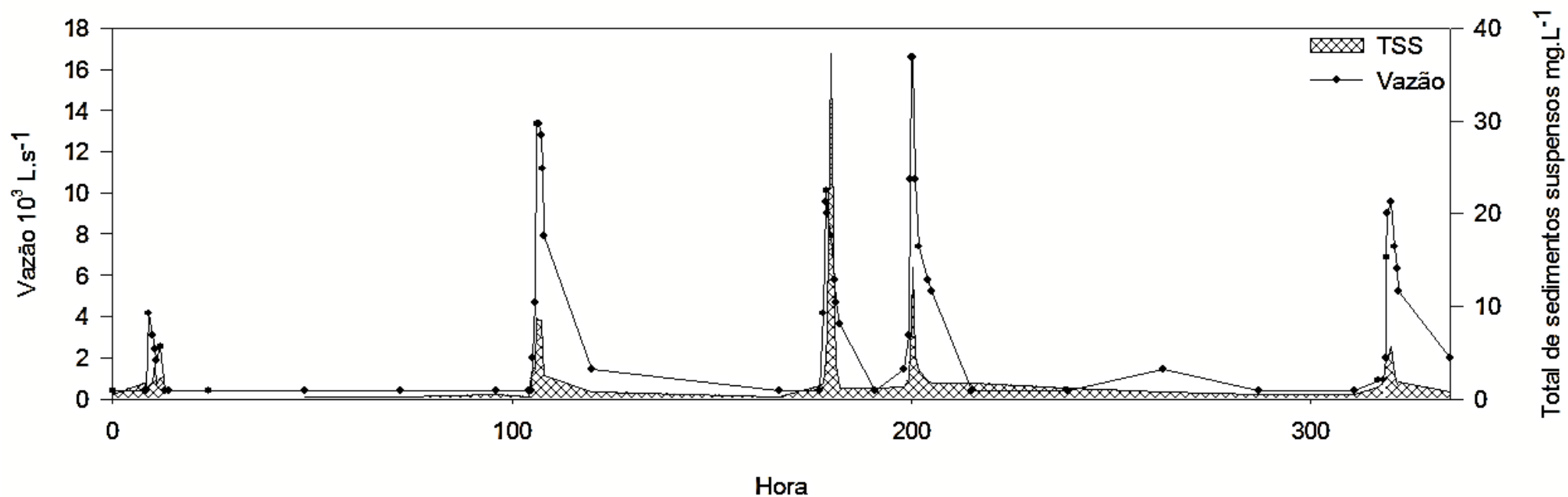
#### 4.2. Dinâmica do total de sedimentos em suspensão (TSS) e suas cargas

O conjunto de dados das vazões e do TSS obtidos no RPq durante janeiro de 2019 (estação chuvosa) (amostragens diárias - 14; amostragens em eventos de chuva - 5) são apresentados na Figura 14. Os cinco picos de vazão durante os eventos de chuva resultaram em pulsos concomitantes de TSS nas águas do RPq (ANOVA, fluxo de base x subida e descida,  $p < 0,001$ ). No entanto, em contraste com a lenta diminuição da vazão após eventos de chuva (3-14h), as concentrações de TSS diminuíram rapidamente. Esse padrão é comum da evolução geral nas concentrações de sedimentos em suspensão durante o ciclo

hidrológico (Picouet *et al.* 2001). Esses autores relataram que durante eventos de chuvas, o valor máximo de TSS é sempre observado no meio da subida da hidrógrafa e tende a diminuir após este momento.

As concentrações máximas de TSS ( $37,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $14,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e as cargas máximas por EC ( $1883 \text{ kg.h}^{-1}$  e  $1888 \text{ kg.h}^{-1}$ ) foram registradas no EC3 e EC4. Considerando a amplitude entre os valores registrados de TSS para rios de regiões florestadas, as concentrações de TSS deste estudo parecem estar situadas na faixa dos valores mais baixos registrados em outros estudos. Mello *et al.* (2018), estudando o rio Sarapuí (São Paulo) reportaram valores médios para TSS de  $5,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $11,5 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $6,9 \text{ mg.L}^{-1}$  em pequenas bacias hidrográficas com mais de 50% de cobertura florestal e altitudes semelhantes a deste estudo. Rodrigues *et al.* (2017), por sua vez, mediram valores de TSS da ordem de  $245,1 \text{ mg.L}^{-1}$  para a bacia hidrográfica do Córrego Água Limpa (São Paulo). Finalmente, Coynel *et al.* (2005), estudando o rio Congo, segundo rio do mundo em termos de descarga de água ( $41.000 \text{ m}^3.\text{seg}^{-1}$ ) e área de drenagem em uma bacia com clima tropical úmido, e com cobertura florestal sempre verde (50% da área total), relatou médias variando entre 26 e  $38 \text{ mg.L}^{-1}$  em quatro diferentes locais da bacia. Já em condições semiáridas no rio Tana (maior rio do Quênia com 800 km de extensão), Geeraert *et al.* (2015) relataram picos de TSS de  $5000 \text{ mg.L}^{-1}$  durante a estação chuvosa. Estas diferenças indicam que o fator ambiental das bacias, principalmente uso e cobertura do solo influencia nas cargas de sedimentos transportadas pelos rios.

As concentrações relativamente baixas obtidas no RPq durante este estudo são interpretadas com base em características locais. A densa cobertura vegetal da cabeceira do RPq e a intensidade moderada dos eventos de chuvas que ocorreram no período monitorado seguramente contribuíram para uma atenuação do processo de erosão do solo. Como esperado, em todas as basais diárias, as concentrações de sedimentos em suspensão foram bem inferiores e variaram de 0,14 a  $1,75 \text{ mg.L}^{-1}$ .



**Figura 14:** Vazão ( $\text{L.s}^{-1}$ ) e total de sedimentos em suspensão - TSS ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) durante a campanha e cinco eventos de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ.

Apesar das concentrações de TSS e dos valores de carga de TSS terem apresentado forte correlação com os respectivos valores de vazão ( $r = 0,724$ ,  $p < 0,5$ ;  $r = 0,8563$ ,  $p < 0,05$ ), algumas particularidades nos pulsos de TSS foram detectadas através de eventos de chuva. Foi o caso do EC3 (vazão máxima =  $10,1 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$ ) e do EC4 (vazão máxima  $16,6 \times 10^3 \text{ L.s}^{-1}$ ), em cujos pulsos de TSS não corresponderam às vazões (respectivamente,  $37,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $14,18 \text{ mg.L}^{-1}$ ). De forma diferente, no caso do EC5, observou-se um “atraso” no transporte de TSS com relação a vazão. Essas aparentes assincronias são interpretadas como um efeito de “exaustão de sedimentos” potencialmente erodíveis disponíveis nos solos. Geeraert *et al.* (2015) observaram um padrão semelhante no rio Tana, com picos de vazão resultando em altos valores de TSS no início da estação chuvosa e embaixas concentrações ao final da estação chuvosa pelo efeito de “exaustão do sedimento”.

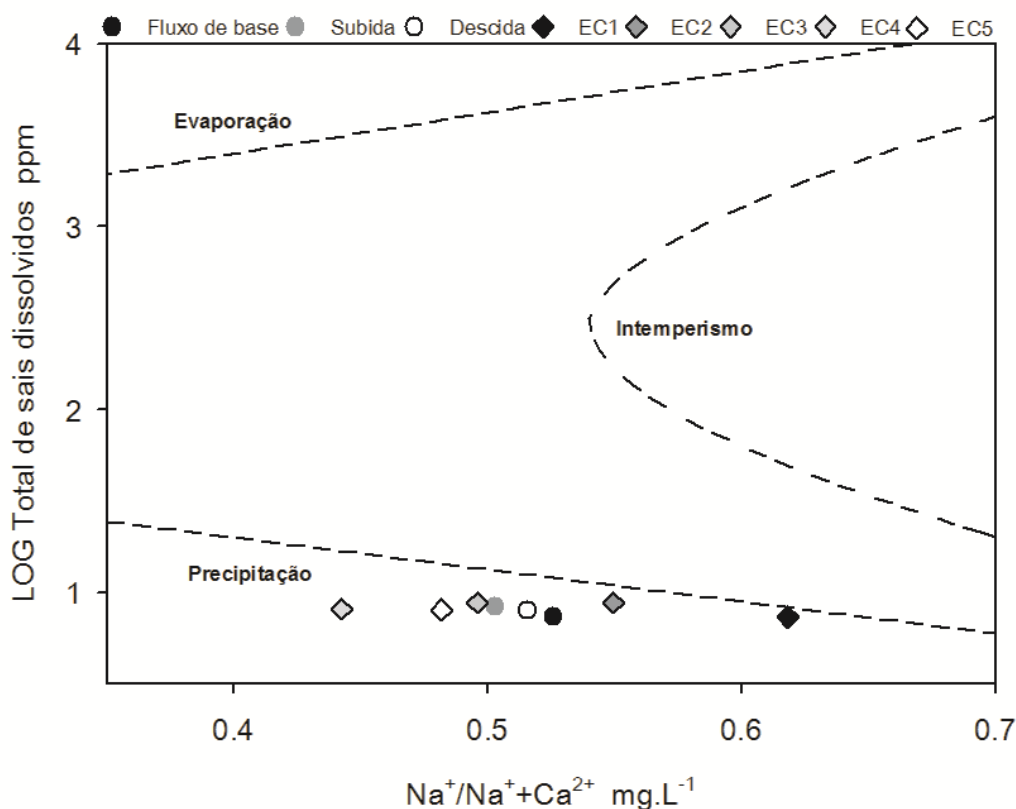
As cargas de TSS do RPq no período monitorado variaram de  $4,6 \text{ kg.dia}^{-1}$  a  $25,5 \times 10^3 \text{ kg.dia}^{-1}$ . A carga média de TSS durante as amostras diárias do fluxo de base (dias sem chuva) foi  $40,16 \text{ kg.dia}^{-1}$  e o valor máximo foi de  $119 \text{ kg.dia}^{-1}$ . Essas cargas estão na faixa das relatadas para rios com pequenas bacias hidrográficas e a alta variabilidade é explicada pela maior reatividade desses rios às chuvas (Duvert *et al.* 2011). Meybeck *et al.* (2003) relataram que bacias hidrográficas de pequeno e médio porte geralmente transportam a maior parte de seus sedimentos durante um curto intervalo de tempo. Segundo estes autores, 100% do transporte dos sedimentos ocorre entre 1 a 15% do tempo total do ciclo anual. Esses resultados reforçam a necessidade de se ter uma atenção especial com os eventos de chuvas nos projetos que visam estabelecer balanços de massa em áreas de rios montanhosos. Apenas considerando esta particularidade no desenho amostral será possível atingir dados fidedignos de fluxos anuais de TSS nestes tipos de ambientes fluviais.

Considerando a faixa de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $29.000 \text{ mg.L}^{-1}$  relatada por Meybeck *et al.* (2003) para o chamado parâmetro  $Cs^*$  (total de sólido em suspensão ponderado por vazão) analisado por estes autores para rios mundiais, os  $Cs^*$  do RPq para o período monitorado é baixo -  $3,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . No entanto, é importante evitar generalizações neste caso, considerando que este estudo trata especificamente da capacidade de transporte do TSS na cabeceira de uma microbacia hidrográfica ( $2 \text{ km}^2$ ) de uma região tropical florestada durante o final da estação chuvosa local.



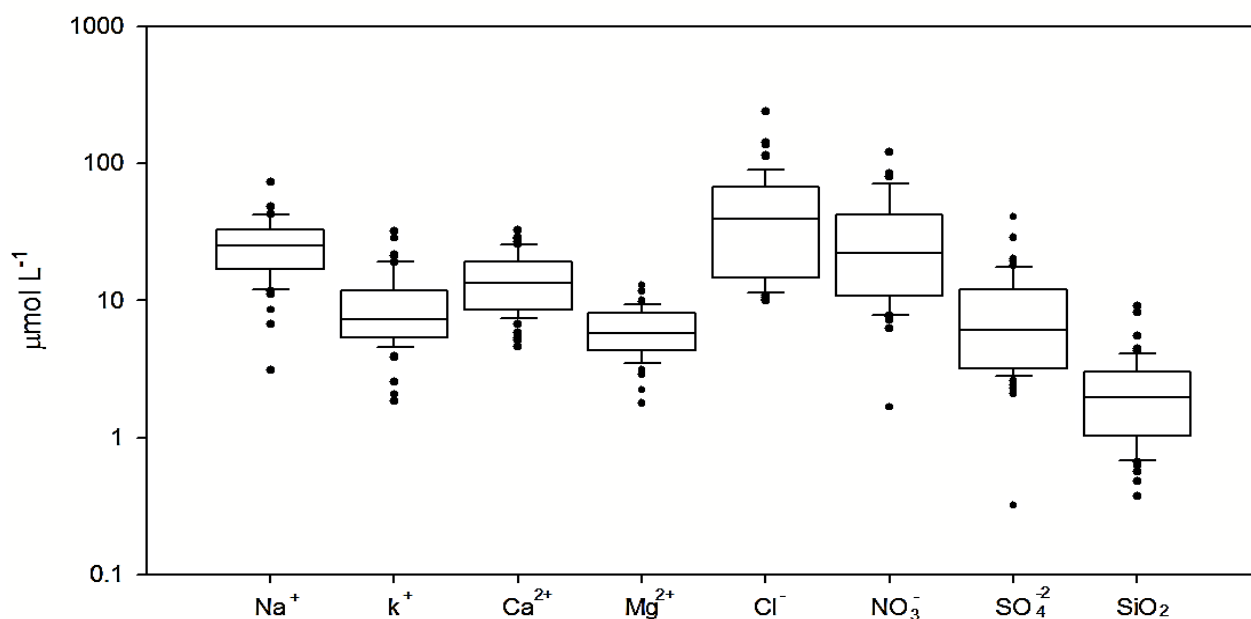
### 4.3. Hidroquímica fluvial

O ponto fixo amostrado no Rio Paquequer está localizado em uma área florestal protegida dentro do Parque Nacional Serra dos Órgãos, portanto, isento de efluentes domésticos ou industriais e de outros possíveis despejos diretos que poderiam afetar as condições normais da hidroquímica do rio. Além disso, o diagrama de Gibbs (Figura 15) sugere também que o intemperismo químico das rochas e dos solos da bacia hidrográfica teve pouca influência na hidroquímica do RPq durante o período monitorado. Esse padrão era esperado, uma vez que o estudo focou em eventos de chuva.



**Figura 15:** Diagrama de classificação das águas das bacias hidrográficas proposto por (Gibbs 1970). Concentração média de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e Total de Sais Dissolvidos durante a basal (fluxo base,  $n = 14$ ), subida do hidrograma (subida,  $n = 25$ ), descida do hidrograma (descida,  $n = 20$ ); os eventos de chuva: EC1 (evento de chuva 1,  $n = 9$ ), EC2 (evento de chuva 2,  $n = 9$ ), EC3 (evento de chuva 3,  $n = 9$ ), EC4 (evento de chuva 4,  $n = 9$ ) e EC5 (evento de chuva 5,  $n = 9$ ).

As amostras de água do RPq foram caracterizadas por uma maior abundância de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , como demonstrado pela ordem decrescente das concentrações molares médias dos principais elementos analisados:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{SiO}_2$  (Figura 16).



**Figura 16:** Valores médios, máximos e mínimos dos principais cátions e ânions dissolvidos durante este estudo (janeiro de 2019), no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ.

Essa sequência na distribuição da abundância de íons dissolvidos difere da observada por outros autores no mesmo trecho do rio Paquequer, que relataram as seguintes sequências:  $\text{SiO}_2 > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-}$  (Queiroz *et al.* 2012) e  $\text{SiO}_2 > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  (Guimarães 2018). Considerando que Guimarães (2018) não apresentou dados de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , o padrão encontrado por ambos autores foi o mesmo para os demais elementos. Por outro lado, Costa *et al.* (2018) também analisaram a água do rio Paquequer durante o período chuvoso e detectaram um padrão ligeiramente diferente quanto à distribuição dos principais elementos:  $\text{SiO}_2 > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . Exceto para o  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SiO}_2$ , esses resultados são similares aos obtidos no presente estudo (Tabela 2).

**Tabela 2:** Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físico-químicos, incluindo os principais cátions e ânions dissolvidos durante o fluxo de base, subida, descida e média geral (M.G.) da campanha em janeiro de 2019, e comparação com outros autores que estudaram o mesmo trecho do Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: pH= Potencial Hidrogeniônico; EC= Condutividade Elétrica; T= Temperatura; TDS= Total de Sais Dissolvidos; Fl.=Fluxo de base; NT=Não tem; M.G.= Média Geral.

			Este estudo				Guimarães	Queiroz et al.	Costa et al.
			Fl. de base	Subida	Descida	M.G.	2018	2012	2018
<b>pH</b>	us	Média	6.38	6.43	6.22	6.34	5.2	7.55	5.3
		Max - Min	6.62 - 5.79	6.57 - 6.24	6.53 - 5.94	6.62 - 5.79	5.53 - 4.88	7.70 - 7.40	NT
<b>EC</b>	µs	Média	11.43	12.88	12.19	12.37	7.16	8.5	NT
		Max - Min	12.6 - 10.5	14.2 - 11.5	13.4 - 10.5	14.2 - 10.5	11 - 5.9	11.00 - 6.00	NT
<b>T</b>	°C	Média	19.02	20.12	19.68	19.76	15.66	13.2	18
		Max - Min	20.8 - 17.4	21 - 18.7	20.7 - 18	21 - 17.4	19.9 - 13.1	13.40 - 13.00	NT
<b>TDS</b>	mg.L <sup>-1</sup>	Média	7.36	8.38	8.00	8.00			
		Max - Min	8.0 - 7.0	9.0 - 7.0	9.0 - 7.0	9.0 - 7.0			
<b>Na<sup>+</sup></b>		Média	23.42	27.37	28.12	23.19	37.82	44.82	13.1
		Max - Min	42.84 - 11.96	48.59 - 6.65	73.69 - 3.09	73.68 - 0.27	55 - 25.55	53.28 - 36.36	NT
<b>K<sup>+</sup></b>		Média	5.99	10.06	10.93	8.76	7.2	5.5	8.8
		Max - Min	15.32 - 1.84	21.28 - 4.55	31.86 - 2.07	31.87 - 0.07	17.9 - 3.48	5.63 - 5.37	NT
<b>Ca<sup>2+</sup></b>		Média	12.16	15.74	14.92	12.88	9.02	18.46	15.8
		Max - Min	28.64 - 5.34	28.12 - 5.11	32.41 - 4.57	32.41 - 0.21	12.9 - 7.34	27.95 - 8.98	NT
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	µm	Média	5.90	6.59	6.07	5.31	4.37	5.27	2.72
		Max - Min	11.64 - 1.77	11.60 - 3.13	12.92 - 2.22	12.92 - 0.04	7.34 - 3.25	6.62 - 3.91	NT
<b>Cl<sup>-</sup></b>		Média	31.19	46.71	58.54	44.59	NT	10.72	23.1
		Max - Min	90.01 - 10.89	114.90 - 11.31	237.23 - 9.96	237.24 - 0.38	NT	10.89 - 10.55	NT
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>		Média	20.40	29.21	39.42	28.41	NT	NT	NT
		Max - Min	79.71 - 7.13	83.48 - 1.67	120.21 - 6.23	120.21 - 1.67	NT	NT	NT
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		Mean	4.88	8.58	11.05	8.19	NT	4.72	NT
		Max - Min	12.11 - 0.32	19.37 - 2.08	40.80 - 3.11	40.8 - 0.031	NT	7.00 - 2.43	NT
<b>SiO<sub>2</sub></b>		Média	2.06	2.75	1.82	1.94	89.12	163.79	39.1
		Max - Min	4.26 - 0.37	9.09 - 0.84	8.15 - 0.48	9.09 - 0.01	127 - 58.85	181.59 - 145.99	NT

Tendo em vista que o silício está principalmente relacionado ao intemperismo químico de rochas e solos, as menores concentrações de  $\text{SiO}_2$  observadas nas águas de RPq durante este estudo parecem estar associadas a um efeito de diluição causado por um aumento no volume da vazão do rio durante eventos de chuva. Este tipo de efeito para o  $\text{SiO}_2$  durante tempestades também foi observado por outros autores em estudo de casos de semelhantes (Ovalle 1985; Harriman *et al.* 1990; Silveira & Netto 1999).

O  $\text{Cl}^-$  apresentou um diferenciado quando comparado com o observado por Queiroz *et al.* (2012) e Costa *et al.* (2018) que relataram valores médios mais baixos para  $\text{Cl}^-$  (10,7 - 23,0  $\mu\text{M}$ , respectivamente) do que os obtidos neste estudo ( $\text{Cl}^-$  médio= 44,6  $\mu\text{M}$ ). Considerando o comportamento conservador do cloro nas águas naturais e sua ausência em minerais da bacia do rio Paquequer (Mast *et al.* 1990), assume-se que o cloro no rio seja proveniente da água da chuva.

O segundo íon mais abundante o  $\text{NO}_3^-$  está normalmente associado ao aporte atmosférico e à atividade biológica (Scholl *et al.* 2015). Além da entrada direta de  $\text{NO}_3^-$  pelas águas das chuvas, Rodrigues *et al.* (2007) descreveram os processos de remoção abaixo das nuvens nos quais alguns gases atmosféricos, como  $\text{HNO}_3^-$  (ácido nítrico),  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre),  $\text{NH}_3$  (amônia), aerossóis do mar (aerossóis de sal marinho) e sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e/ou bissulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), tendem a se dissolver rapidamente na água da chuva durante a precipitação. De fato, outros resultados deste estudo corroboram com a suposição de que as águas do RPq estiveram influenciadas pela química da água da chuva durante o período monitorado.

$\text{SO}_4^{2-}$  exibiu concentrações mais baixas nas águas do RPq em comparação com outras espécies químicas durante o experimento (exceto  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SiO}_2$ ). O valor máximo de  $\text{SO}_4^{2-}$  encontrado (40,8  $\mu\text{M}$ ), foi seis vezes maior que o relatado por Queiroz *et al.* (2012) (7  $\mu\text{M}$ ). Rodrigues *et al.* (2007), analisando a água da chuva no PARNASO, relataram altíssimas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  (38  $\times 10^3 \mu\text{M}$ ) e atribuíram esses resultados à proximidade do local à queima de combustíveis fósseis e outros processos derivados da pluma atmosférica originário da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Também é importante levar em consideração que uma fração do total de  $\text{SO}_4^{2-}$  das águas dos rios pode estar indiretamente relacionada a processos biológicos, como a lixiviação da serapilheira na floresta. Considerando que as rochas da bacia do rio Paquequer não apresentam

concentrações significativas de enxofre (Queiroz *et al.* 2012), as concentrações relativamente altas de  $\text{SO}_4^{2-}$  encontradas devem estar mais associadas às águas da chuva e à lixiviação do que ao intemperismo químico das rochas e solos da bacia.

A presença de  $\text{Na}^+$  nas águas do rio também pode estar associada a fontes biológicas, atmosféricas e ao intemperismo químico. Uma abordagem útil para estimar a contribuição do  $\text{Na}^+$  relacionada a esta última fonte é baseada na reação da albita, uma vez que é um mineral comum presente nas rochas da bacia do rio Paquequer e se constitui na única fonte de intemperismo para esse elemento nesta área. Na reação da albita, para cada mole de plagioclásio de sódio intemperizado, dois átomos de  $\text{SiO}_2$  e um de  $\text{Na}^+$  são liberados para o meio aquoso. Portanto, a razão  $\text{SiO}_2:\text{Na}^+$  proveniente da fonte do intemperismo deve ser, nesse caso, igual a 0,5. No entanto, considerando a existência de outras fontes eventuais de  $\text{SiO}_2$  na bacia (por exemplo, plagioclásio de cálcio; ortoclásio; microclina; biotita; piroxênios), entre outros, Queiroz *et al.* (2012) ressaltam que essa relação pode ser menor que 0,5 para fonte do intemperismo. Assim, de acordo com esses autores, as proporções de  $\text{Na}^+:\text{SiO}_2$  nas águas dos rios abaixo de 0,5 representariam o sódio originado do desgaste das rochas, enquanto as razões maiores que 0,5 estariam associadas à origem antrópica e atmosférica.

As razões  $\text{Na}^+:\text{SiO}_2$  medidas foram todas muito superiores a 0,5 e o valor médio foi 19. Ou seja, um valor cerca de setenta vezes superior ao relatado por Queiroz *et al.* (2012). No entanto, as concentrações médias de  $\text{Na}^+$  encontradas por Guimarães (2018) e Queiroz *et al.* (2012) foram, respectivamente (37,82  $\mu\text{M}$  e 44,82  $\mu\text{M}$ ), cerca de 60% e 100% superiores às encontradas neste estudo (23,14  $\mu\text{M}$ ). Esses resultados sugerem que as concentrações relativamente baixas de  $\text{Na}^+$  medidas neste estudo podem estar associadas a um processo de diluição que ocorre durante eventos de chuva, já observado por outros autores em casos semelhantes (Ovalle 1985; Silveira & Netto 1999). Outro fator é que as águas do RPq sofreram forte diminuição de  $\text{SiO}_2$  durante o experimento e é possível que esse tenha sido um dos pontos que mais se diferenciam em comparação com os demais realizados na mesma área.

O  $\text{SiO}_2$  mostrou uma relação inversa com a vazão do rio, o que sugere que seus níveis nas águas do RPq foram severamente afetados pela chuva, como observado em casos semelhantes (Scholl *et al.* 2015; Silveira & Netto 1999).

Provavelmente, algumas aparentes contradições em padrões observados neste estudo com relação a outros realizados no mesmo local podem estar relacionados a diferenças nos respectivos desenhos amostrais. Ou seja, estudos anteriores se concentraram em variações sazonais e tiveram intervalos de amostragem mais longos, enquanto este estudo se concentrou estritamente em eventos de chuvas de curto prazo. Porém, esses resultados reforçam a hipótese de que o intemperismo é altamente atenuado durante os períodos chuvosos e, portanto, é provável que o efeito da chuva durante o período seco também controle e prevaleça na hidroquímica do rio.

As concentrações médias de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (12,88  $\mu\text{M}$ , 8,76  $\mu\text{M}$ , 5,31  $\mu\text{M}$ ) observadas não diferiram das relatadas por Guimarães (2018) (9,02  $\mu\text{M}$ , 7,2  $\mu\text{M}$ , 4,37  $\mu\text{M}$ ), Queiroz (2012) (18,46  $\mu\text{M}$ , 5,5  $\mu\text{M}$ , 5,27  $\mu\text{M}$ ) e Costa *et al.* (2018) (15,8  $\mu\text{M}$ , 8,8  $\mu\text{M}$ , 2,72  $\mu\text{M}$ ). As variações de concentração desses cátions nas águas superficiais são normalmente associadas a processos químicos de intemperismo. Silveira *et al.* (2014) sugeriram que a mobilidade do  $\text{Ca}^{2+}$  na bacia hidrográfica do RPq estava principalmente associada ao intemperismo químico do plagioclásio. Por outro lado, Boeger *et al.* (2005) destacaram o papel do  $\text{Ca}^{2+}$  como nutriente essencial necessário para o crescimento das plantas e Silveira & Netto (1999) concluíram que a serapilheira da floresta é uma fonte importante de  $\text{Ca}^{2+}$  para os rios que a atravessam.

Concentrações relativamente altas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (32,41  $\mu\text{M}$ , 31,87  $\mu\text{M}$ , 12,92  $\mu\text{M}$ ) foram observadas durante as chuvas, o que sugere que o efeito da diluição da chuva não ocorreu para esses elementos tão fortemente quanto para outros elementos como o  $\text{SiO}_2$ . Esses três elementos apresentam baixa mobilidade relativa nas condições da superfície terrestre, o que é explicado pelo fato de que uma fração importante de seu conteúdo total nas rochas permanece em estruturas minerais secundárias durante o intemperismo químico (Silveira & Netto 1999). É possível que tanto o intemperismo químico dos plagioclásios quanto a lixiviação da serapilheira mantenham as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  estáveis, durante os períodos de chuva.

O  $\text{K}^+$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram maiores concentrações médias (8,76  $\mu\text{M}$ , 5,31  $\mu\text{M}$ ) nas águas do RPq do que o  $\text{SiO}_2$  (1,94  $\mu\text{M}$ ), embora as rochas da bacia de drenagem do RPq possuam maiores concentrações deste último, já que a composição geoquímica destas rochas é resultado da presença de seus minerais

mais abundantes. Na cabeceira do RPq o K-feldspato, abiotita e osilicato, apresentam, respectivamente, as seguintes proporções para cada um desses elementos: 3%, 2% e 69%.

O aparente efeito de diluição verificado para o  $\text{SiO}_2$  não ocorre ao  $\text{K}^+$  e ao  $\text{Mg}^{2+}$ , o que também pode ter alguma relação com a vegetação. Neste caso, os dois últimos se apresentariam mais enriquecidos nas águas do rio em função da lixiviação das copas das árvores e do solo pela água da chuva, o que poderia se sobrepor aos efeitos da diluição da chuva (Costa *et al.* 2018).

Levando-se em conta as condições hidrometeorológicas e os dados físico-químicos das águas durante os cinco eventos de chuva, foi possível distinguir três fases bem marcadas: (a) fluxo de base - fase sem chuva e baixa vazão; (b) subida - fase inicial da tempestade, caracterizada por intensa precipitação e por um rápido aumento na vazão do rio; e (c) descida - período final do evento de chuva, caracterizado pela diminuição gradual da vazão e da hidrógrafa do rio.

O fluxo de base apresentou características particulares quanto à distribuição dos parâmetros físico-químicos em comparação com as demais fases. Essas diferenças estão relacionadas ao fato das impressões digitais hidroquímicas do fluxo de base nas águas do RPq representarem o único período de monitoramento sem chuva. O pH apresentou valores médios significativamente (ANOVA,  $p < 0,001$ ) mais altos durante a subida da hidrógrafa (6,43) do que a descida da hidrógrafa (6,22), e significativamente (ANOVA,  $p < 0,05$ ) mais baixo na descida do que no fluxo de base (6,38) (Tabela 3).

A condutividade, TSS,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentaram valores médios mais baixos durante o período de fluxo de base (11,43  $\mu\text{S}$ , 0,68  $\text{mg.L}^{-1}$ , 5,99  $\mu\text{M}$ , 20,40  $\mu\text{M}$ , 4,88  $\mu\text{M}$ ) e apresentaram diferenças significativas dos períodos de chuva (subida e descida da hidrógrafa) (Tabela 3).

**Tabela 3:** Teste ANOVA para comparação de dados de parâmetros físico-químicos medidos durante as fases do fluxo de base, de subida e descida no monitoramento do Rio Paquequer (Teresópolis, Rio de Janeiro). TDS= Total de Sais Dissolvidos; TSS= Total de Sedimentos Suspensos; Fl.Base= Fluxo de base; >0.05= diferença não significativa; <0.05 = Diferença significativa; <0.01 = Diferença muito significativa; <0.001 = Diferença extremamente significativa.

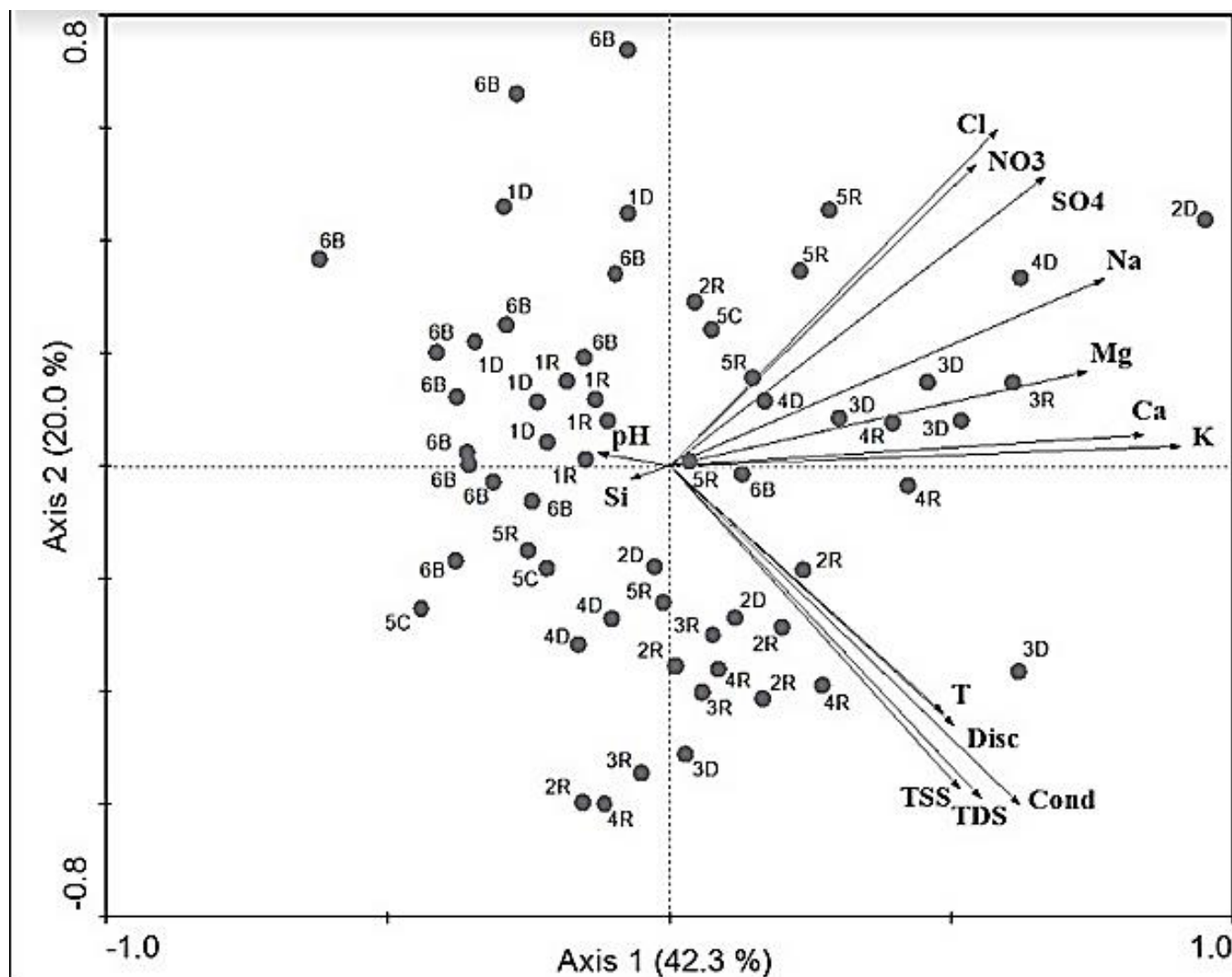
Período de amostragem	Fl. Base	Subida	Descida	Período de amostragem	Fl. Base	Subida	Descida
<b>Vazão</b>				<b>Potássio</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	< 0.001	-		Subida	< 0.01	-	
Descida	< 0.001	>0.05	-	Descida	< 0.01	>0.05	-
<b>pH</b>				<b>Cálcio</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	>0.05	-		Subida	>0.05	-	
Descida	< 0.05	< 0.001	-	Descida	>0.05	>0.05	-
<b>Condutividade</b>				<b>Magnésio</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	< 0.001	-		Subida	>0.05	-	
Descida	< 0.05	< 0.05	-	Descida	>0.05	>0.05	-
<b>Temperatura</b>				<b>Cloreto</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	>0.05	-		Subida	>0.05	-	
Descida	>0.05	>0.05	-	Descida	>0.05	>0.05	-
<b>TSS</b>				<b>Nitrato</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	< 0.001	-		Subida	>0.05	-	
Descida	< 0.001	>0.05	-	Descida	< 0.05	>0.05	-
<b>TSD</b>				<b>Sulfato</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	>0.05	-		Subida	< 0.05	-	
Descida	>0.05	>0.05	-	Descida	< 0.01	>0.05	-
<b>Sódio</b>				<b>Silicato</b>			
Fl. Base	-			Fl. Base	-		
Subida	>0.05	-		Subida	>0.05	-	
Descida	>0.05	>0.05	-	Descida	>0.05	>0.05	-



Os valores de pH significativamente mais altos (ANOVA,  $p < 0,05$ ) no fluxo de base (6,38), quando comparados com a descida da hidrógrafa (6,20), podem ser atribuídos à redução da influência do efeito da química da água da chuva nas águas do rio, uma vez que as chuvas tendem a ter valores de pH mais ácidos. Rodrigues *et al.* (2007) e Marques Jr. *et al.* (2018) demonstraram de forma inequívoca a influência da pluma atmosférica da região metropolitana do Rio de Janeiro nas montanhas do PARNASO. Além disso, Silveira & Netto (1999) relataram valores de pH relativamente baixos nas águas pluviais do PARNASO. No mesmo sentido, os menores valores de condutividade, nitrato e sulfato observados nas águas durante o fluxo de base reforçam essa interpretação. É esperado que ambos os ânions estejam presentes em concentrações mais altas na chuva com influência antrópica.

Uma comparação geral com base em todas as amostras revela que tanto o  $\text{SiO}_2$  quanto o pH se correlacionaram negativamente com todos os principais elementos. Essas relações são demonstradas no primeiro eixo do diagrama de ACP (Figura 17), que explica 42,3% da variação estruturada dos dados. Esses parâmetros formaram três grupos principais; o primeiro composto por pH,  $\text{SiO}_2$ , referente às amostras de fluxo base; e o segundo e o terceiro, compostos por  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , relacionados à processos de intemperismo e influência da composição química das águas das chuvas nas águas do RPq. Contrastando com todos os outros íons, o  $\text{SiO}_2$  mostrou o menor vetor, que é interpretado como um efeito da diluição “silicatos intemperizados” causada pelas águas da chuva, mencionado anteriormente.

As hidroquímicas da “subida” e da “descida” apresentaram várias características em comum. Uma exceção a esse padrão foram os casos do pH e da condutividade, cujos valores apresentaram diferenças significativas entre as duas fases (pH - ANOVA, Subida x Descida,  $p < 0,001$ ; condutividade - ANOVA, Subida x Descida,  $p < 0,05$ ). O padrão observado para ambos cátions e ânions reforça a forte influência da chuva nas águas do rio tanto na fase de subida quanto na fase de descida, o que não ocorre, ou pelo menos, é menos evidente fase de fluxo de base.



**Figura 17:** Análise de componentes principais do fluxo de base, subida e descida da hidrógrafa do rio Paquequer, Teresópolis, Rio de Janeiro, 2019. Onde: 1= EC1; 2= EC2; 3= EC3; 4= EC4; 5= EC5; R= fase de subida; D= fase da descida; 6B=Fluxo de base; TDS= Total de Sais Dissolvidos; TSS= Total de Sedimentos Suspensos; Disc= Vazão; T= Temperatura; Cond= Condutividade.

O segundo eixo do PCA explica 20% dos dados e foi representado pelos parâmetros Temperatura, Vazão, TSS, TDS e Condutividade. Este grupo, majoritariamente associado às amostras da "fase de subida", é relacionado como um fator relacionado à erosão mecânica. Esta interpretação é corroborada pelas diversas correlações significativas entre esses parâmetros apenas observadas para esta fase (por exemplo, TSS x vazão; Pearson,  $r = 0,898$ ,  $p < 0,001$ ). Esse padrão evidencia de forma inequívoca que o transporte de partículas ocorre preferencialmente durante a "fase de subida".

O transporte de grandes quantidades de partículas durante a fase inicial de tempestades devido ao aumento do fluxo do rio é uma característica comum dos

efeitos das tempestades nos rios (Picouet *et al.* 2001). Duvert *et al.* (2011) demonstraram que o transporte de sedimentos em suspensão em pequenas bacias (3 a 12 km<sup>2</sup>) associado a eventos de chuva ocorre em diferentes escalas de tempo. Segundo os mesmos autores, 63 a 97% da carga total exportada ocorre em menos de 2% das vezes. A dinâmica do transporte de partículas RPq durante os eventos de chuva monitorados evidencia esse mesmo padrão, uma vez que o transporte de partículas ocorreu muito intensamente em períodos sob influência direta de alta incidência de chuvas.

Finalmente, os resultados deste estudo permitiram emergir vários padrões na hidroquímica do rio relacionados aos eventos de chuva, que podem ser vistos como uma fase específica do período chuvoso. Esses padrões estão diretamente relacionados a períodos com e sem chuva. O transporte de partículas está associado ao período inicial do evento de chuva ("fase de subida"), enquanto a "química da chuva" e a "lixiviação da floresta" prevalecem sobre o intemperismo químico nas fases de subida e descida.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicaram que a vazão média do RPq, rio de alto curso situado em área preservada de clima subtropical, é influenciada pelo acúmulo de umidade no solo e por chuvas que ocorreram em até 72 horas anteriores ao evento. Além disso, conclui-se que apesar das concentrações de TSS e dos valores de vazão mostrarem uma forte correlação ( $r = 0,724$   $p < 0,5$ ), algumas variações sobre as quantidades de TSS transportado durante eventos de chuva em relação aos níveis de precipitação não são proporcionais. Ainda assim, foi observado pulsos de TSS durante os eventos de chuva, desta forma, recomenda-se que durante a realização de estudos de balanços de massa se deva levar em consideração a coleta de amostras durante eventos de chuva para o plano amostral.

Também conclui-se que a hidroquímica do RPq é diretamente influenciada pelo aporte atmosférico durante o período úmido. Dentre as espécies analisadas durante o monitoramento, o  $\text{SiO}_2$  foi a que mais sofreu alterações de concentração nas águas do Rio Paquequer, apresentando-se extremamente diluída durante ocorrência das chuvas. Em oposição, o  $\text{Cl}^-$  apresentou-se enriquecido nas águas do rio, o que se deve a sua introdução pela via atmosférica.

A hidroquímica do RPq pôde ser convenientemente caracterizada em três fases da hidrógrafa: (a) fase de base, (b) fase de subida e (c) fase de descida. As maiores diferenças foram observadas entre o fase de base com relação as demais fases (subida e descida). Os valores de Condutividade, TSS,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  apresentaram-se significativamente mais elevados durante a fase de subida da hidrógrafa. Entre a subida e a descida houve uma diminuição significativa da condutividade e do pH. Por fim, durante a fase de descida, os valores da condutividade, TSS,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  continuaram a ser significativamente maiores que os valores registrados na fase de base. O pH e o  $\text{NO}_3^-$  foram também significativamente diferentes entre essas fases (descida e fluxo de base), sendo respectivamente menores e maiores nas fases de descida.

Por fim, o aporte atmosférico, mais especificamente a chuva, foi o principal fator controlador das características físico-químicas das águas do rio Paquequer durante o período monitorado. Os efeitos mais aparentes relacionados a esse

fator nas águas do rio foram a diluição dos silicatos e o relativo aumento das concentrações de íons como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ . Esse padrão denota como fator principal o aporte atmosférico causando o arrefecimento do intemperismo químico de rochas e solos da bacia de drenagem durante o período monitorado. Emerge como segundo fator relacionado ao controle da físico-química do Paquequer durante o monitoramento, a erosão mecânica, evidenciado pelo transporte de partículas, particularmente associado à “fase de subida” da hidrógrafa, ou seja, durante o período inicial dos eventos de chuvas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves L D S (2019) Dinâmica da serrapilheira em três sítios florestais do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), RJ. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Biologia Marinha e Ambientes Costeiros da Universidade Federal Fluminense.

Ashby M F (2013) Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão/ coordenadores Maria do Carmo Calijuri, Davi Gasparini Fernandes Cunha – Rio de Janeiro: Elsevier.

Boeger M R T, Wisniewski C & Reissmann C B (2005) Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. Acta Bot. Brasilica 19, 167–181 .

Brasil (1939) Decreto-Lei nº 1.822. Cria o Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Brasília: Diário Oficial da União - Seção 1 - 2/12/1939, Página 27736.

Brasil (1997) Lei Federal nº 9.433. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá Outras Providências. Brasília: Diário Oficial da União de 9 de janeiro.

Castro E (2008) Plano de Manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM. (2004) Isoietas de distribuição de precipitação para o estado do Rio de Janeiro. In: Projeto Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: CPRM. Disponível em<<http://www.cprm.gov.br>>, Acesso em 07 maio 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (1994). Resolução N. 06 de 4 de maio de 1994. Estabelece definições e parâmetros mensuráveis para análise de sucessão ecológica da Mata Atlântica no Estado do Rio de Janeiro. disponível em:<[https://www.mma.gov.br/estruturas/202/\\_arquivos/conama\\_res\\_cons\\_1994\\_006\\_estgios\\_sucessionais\\_de\\_florestas\\_rj\\_202.pdf](https://www.mma.gov.br/estruturas/202/_arquivos/conama_res_cons_1994_006_estgios_sucessionais_de_florestas_rj_202.pdf)>, acesso em: 13/01/2019.

- Costa F M (2005) Análise por métodos hidrológicos e hidroquímicos de fatores condicionantes de bacias hidrográficas - Estudo de Casos no Quadrilátero Ferrífero. Dissertação de Mestrado Departamento de Geologia. UFOP.
- Costa A C S, Silveira C S, de Mello W Z & Alvim R B, Pinto C B D (2018) Plagioclase dissolution rate in a Granite-Gneiss watershed of a moist tropical mountain forest. *Anu. do Inst. Geociencias* 41, 85–94.
- Costa F M, Bacellar, L A P & Silva E F (2007) Vertedores portáteis em microbacias de drenagem. *REM: Revista da Escola de Minas* [online]. Vol.60 (2), p 213-218.
- Coyne A, Seyler P, Etcheber H, Meybeck M & Orange D (2005) Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River. *Global Biogeochem. Cycles* 19.
- Cushing B & Allen J (2001). *Streams: their ecology and life*. Academic Press, San Diego, CA.
- Davis E G & Naghettini M C (2000) *Estudo de chuvas intensas no Estado do Rio de Janeiro*. 2.ed. revista e ampliada. Brasília: CPRM/Serviço Geológico do Brasil.
- Duvert C, Gratiot N, Némery J, Burgos A & Navratil O (2011) Sub-daily variability of suspended sediment fluxes in small mountainous catchments - Implications for community-based river monitoring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 703–713 .
- EMBRAPA Solos. (2016) *Mapas de solos no Estado do Rio de Janeiro*. disponível em: <<http://geoinfo.cnps.embrapa.br/maps/461>>, acesso em: 12/01/2020.
- Geeraert N, Omengo F O, Tamooch F, Paron P, Bouillon S & Govers G (2015) Sediment yield of the lower Tana River, Kenya, is insensitive to dam construction: Sediment mobilization processes in a semi-arid tropical river system. *Earth Surf. Process. Landforms* 40, 1827–1838 .
- Gibbs R J (1970) Mechanisms controlling world water chemistry: *Science*, v. 170, p. 795–840.

- Grasshoff K, Ehrhardt M & Kremling K (1999). *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-VCH, Weinheim. 419p.
- Guimarães V L O (2018) Hidrogeoquímica fluvial de área montanhosa granítica-gnáissica florestada: subsídio a compreensão do processo de intemperismo na Serra dos Órgãos, RJ. Dissertação de mestrado, UFF. – Niterói : [s.n.].
- Guo W, Wang Y, Shi J, Zhao X & Xie Y (2020) Sediment information on natural and anthropogenic induced change of connected water systems in Chagan Lake, North China. *Environmental Geochemistry and Health*. Volume 42, Issue 3, March 2020. Pages 795-808. Special Issue: Climate change, Environmental impact and Human health.
- Hammer O, Harper D A T & Ryan P D (2001) PAST: Paleontological Statistic software package for education and data analysis. *Paleontologia electronica* 1: 1-9.
- Harriman R, Gillespie E, King D, Watt A W, Christie A E G, Cowan A A & Edwards T (1990) Short-term ionic responses as indicators of hydrochemical processes in the Allt a' Mharcaidh catchment, western Cairngonnns, Scotland. *Journal of Hydrology*, 116: 267-285.
- Hartman D M (1994) *Global Physical Climatology*. New York. Department of Atmosphere Sciences, University Washington. 408p.
- Highland L M & Bobrowsky P (2008) *The landslide handbook – A guide to understanding landslides*: Reston, Virginia, U.S. Geological Survey Circular 1325, 129p.
- IBGE (2012). *Manual Técnico da Vegetação Brasileira*. 2a ed. Rio de Janeiro: IBGE. Disponível em: <  
<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv63011.pdf> > Acesso em 08 maio 2019.
- INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE-ICMBio. (2007) *Plano de Manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos*. In: Biodiversidade ICMdCd (ed), Brasília, pp 365.



- INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE – ICMBio. (2008) Plano de manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Brasília: ICMBio.90p.
- Imeson A C & Jungerius E D (1974) : Landscape stability in the Luxembourg Ardennes as exemplified by hydrological and (micro) pedological investigations of a Catena in an experimental watershed. *CATENA* 1, 273-295.
- INPE (2015) Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica: período de 2013-2014. Relatório Final. . In: Espaciais FSMAINdP (ed), São Paulo.
- Lagos A R & Muller B L A (2007) Hotspot brasileiro - Mata Atlântica. *Saúde & Ambiente em Revista*. V. 2(2) p.35-45.
- Legendre P, & Legendre L (1998) *Numerical Ecology*, 2nd edition. Amsterdam: Elsevier Science. 839p.
- Loughnan F C (1973) Kaolinite clay rocks of the Koogah Formation, New South Wales. *Journal Of The Geological Society Of Australia*, v.20, n.3, p.329-341.
- Mantovani W (2003) A degradação dos biomas brasileiros. In: RIBEIRO, W. (Org). *O patrimônio ambiental brasileiro*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo e Imprensa Oficial. p.367-439.2003.
- Marques Jr, Panetto D P, Lamego F, Nepomuceno F O, Monna F, Losno R & Guillon R (2018) Tracking atmospheric dispersion of metals in rio de janeiro metropolitan region (Brazil) with epiphytes as bioindicators. *An. Acad. Bras. Cienc.* 90, 2991–3005.
- Mast M A, Drever J I & Baron J (1990). *Chemical Weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado*. *Water Resources Research*, 26(12): 2971-2978.
- Mello K, Valente R A, Randhir T O, & Vettorazzi C A (2018). Impacts of tropical forest cover on water quality in agricultural watersheds in southeastern Brazil. *Ecological Indicators*, 93, 1293–1301. doi:10.1016/j.ecolind.2018.06.030

- Meybeck M, Laroche L, Dürr H H & Syvitski J P M (2003) Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob. Planet. Change*. doi:10.1016/S0921-8181(03)00018-3
- Milliman J D & Syvitski J P M (1992) Geomorphic/Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean: The Importance of Small Mountainous Rivers.
- MMA (2011) Áreas de Preservação Permanente e Unidades de Conservação & Áreas de Risco. O que uma coisa tem a ver com a outra? Relatório de Inspeção da área atingida pela tragédia das chuvas na Região Serrana do Rio de Janeiro / Wigold Bertoldo Schäffer... [et al.]. – Brasília: MMA, 2011. 96 p. : il. color. ; 29 cm. + mapas. (Série Biodiversidade, 41).
- Monteiro J C & Bacellar L A P (2014) Influência dos fatores geológicos, geomorfológicos e antrópicos da produção de fluxos de base em pequenas bacias hidrográficas na APA Cachoeira das Andorinhas, Ouro Preto (MG). *Revista Brasileira de Geomorfologia* v. 15, nº 2, pp.173-189.
- Ovalle A R (1985) Estudo geoquímico de águas fluviais da bacia do alto rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca, RJ. Dissertação de mestrado, UFF 60.
- Peres-Neto P R, Jackson D A, & Somers K M (2003) Giving meaningful interpretation to ordination axes: assessing loading significance in principal component analysis. *Ecology*, 84(9), 2347– 2363.
- Peres-Neto P R, Jackson D A, & Somers K M (2005) How many principal components? Stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited. *Computational Statistics and Data Analysis*, 49, 974–997.
- Picouet C, Hingray B & Olivry J C (2001) Empirical and conceptual modelling of the suspended sediment dynamics in a large tropical African river: The Upper Niger river basin. *J. Hydrol.* 250, 19–39.
- Pierce R S (1967) Evidence of over-land flow on forested watersheds. *Int. Symp. Forest Hydrology*, 247-253.
- Press F, SIEVER R, GROTZINGER J & JORDAN T H (2006) Para entender a Terra. 4. ed. Porto Alegre: Bookman.

- PROJETO RADAMBRASIL (1983) Folhas SF. 23/24, Rio de Janeiro/Vitória: Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. (Levantamento de Recursos Naturais do Brasil, v. 32). Rio de Janeiro: [s.n.], 775p.
- Queiroz L A V, Silveira C S, Mello W Z, ALVIM R B & Vieira M D (2012) Hidrogeoquímica e poluição das águas fluviais da bacia do rio Paquequer, Teresópolis (RJ). *Geociências*, v. 31, n. 4, p. 606-621,.
- Rodrigues R A R, Mello W Z & Souza P A (2007) Deposições atmosféricas de íons majoritários na bacia do alto curso do rio Paquequer - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, RJ. *Ciência e Conserv. na Serra dos Órgãos* .
- Rodrigues V, Estrany J, Ranzini M, Cicco V, Martín-Benito J M T, Hedo J, & Lucas-Borja M E (2017). Effects of land use and seasonality on stream water quality in a small tropical catchment: The headwater of Córrego Água Limpa, São Paulo (Brazil). *Science of The Total Environment*, 622-623, 1553–1561.
- Scholl M A, Shanley J B, Murphy S F, Willenbring J K , Occhi M & González G (2015) Stable-isotope and solute-chemistry approaches to flow characterization in a forested tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Appl. Geochemistry* 63, 484–497.
- Schumm L (2003) Dinâmica de evolução de fragmentos de mata atlântica na bacia hidrográfica do rio Paquequer, município de Teresópolis – RJ. 100 f. Monografia de Graduação – Departamento de Biologia Animal e Vegetal, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Selby M J (1985) *Earth's changing surface: an introduction to geomorphology*. 3 ed. Oxford: Clarendon Press,607p.
- Serviço de Conservação de Recursos Naturais - SCRN / Departamento de agricultura dos Estados Unidos (2009). Manual Nacional de Biologia, Subparte B - planejamento e conservação. Parte 614 - Protocolo de Avaliação Visual de Correntes Fluviais, Versão 2. 2009. 78p. il.

- Shogren A J, Tank J L, Hanrahan B R & Bolster D (2020) Controls on fine particle retention in experimental streams. *Freshwater Science* 39, no. 1: 28-38.
- Silva Filho E V, Ovalle A R & Brown I F (1984) Estudo biogeoquímico das entradas atmosféricas de Na, K, Ca e Mg na bacia do alto rio Cachoeira. Parque Nacional da Tijuca, Rio de Janeiro. In *Congr. Bras Ceol.*, 33. Rio de Janeiro. 1984. Anuts...Rio de Janeiro, SBG p 4729-4737.
- Silva M C S (2004) Estudo da sustentabilidade do potencial mineral com utilização de SIG, na bacia hidrográfica do rio Paquequer, município de Teresópolis, RJ. 2004.194f. Trabalho (Conclusão de curso de Geologia) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Silva V V et al. (2006) Uso do Geoprocessamento como ferramenta para análise geocológica – o exemplo da bacia do Paquequer. In: *Congresso Acadêmico Sobre Meio Ambiente E Desenvolvimento CADMA, 2.*, 2006, Niterói. 14p. CD ROM.
- Silveira C S & Netto, A L C (1999) Hydrogeochemical Responses to Rainfall Inputs in a Small Rainforest Basin: Rio de Janeiro, Brazil. *Phys. Chem. Earth (A)* 24.
- Silveira C S, Maddock J E L, Mello W Z & Queiroz L A V (2014) Hidrogeoquímica de metais em Água fluvial: Fontes geológicas graníticas e gnáissicas-bacia do rio paquequer, teresópolis, estado do Rio de Janeiro. *Anu. do Inst. Geociencias* 37, 39–47
- Silveira C S & Ramos J A S (2007) Análise espacial com SIG de parâmetros ambientais e comportamento hidrológico (chuva-vazão) de uma bacia de drenagem montanhosa na Serra dos Órgãos: bacia do Paquequer Município de Teresópolis, RJ. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 8, n. 1, p. 23-34.
- Silveira C S & Souza K V (2012). Relações Hidrológicas entre a Pluviosidade e a Vazão em uma Série Temporal (2007-2009) de uma Bacia de Drenagem de Uso Misto – Teresópolis, RJ, Brasil *Revista Geociências*, 31(3): 395-410.
- Tabachnick B G & Fidell L S (1989) *Using Multivariate Statistics*, 2nd edition. New York: Harper Collins, 746p.

- Teixeira W, Toledo M C M, Fairchild T R & Taiolif (2000) Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de textos. 568p.
- Toledo M C M, Oliveira S M B & Melfi A J (2001). Intemperismo e formação do solo. In: Teixeira et al. (org.) Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos. 139-167p.
- Truggill S T (1988) Soil and vegetation system. Nova York. Oxford University Press 21 lp.
- Tupinambá M, Gontijo A, Silva T M, Dias D A, Menezes P T L, Mane M A, Palermo N, Mello R P, Silva L G E, Mota M, Almeida C G, Heilbron M, Ferrassoli M A, Duarte B P, Almeida J C H, Geraldés M C, Valladares C, Conceição F R, Salomão M S, Benac M, Mello R S, Pacheco B T, Silva H M O C, Guimarães P V & Silva F L (2012) Geologia e Recursos Minerais da Folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000. Programa Geologia do Brasil. CPRM/UERJ. Belo Horizonte.
- Tupinambá M, Teixeira W & Heilbron M (2013) Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira entre o Neoproterozoico e o Paleozoico Inferior na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ, 35(1): 140-151.
- Valladares C S, Gontijo-Pascut A, Silva T M, Heilbron M, Almeida J C H, Duarte B P, Tupinambá M, Nogueira J R, Valeriano C, Silva L G E, Schmit R, Ragatky C D, Geraldés M, Valente S C, André J L F, Corval A, Viana S M, Mota G S, Menezes P T L, Mane M A, Palermo N, Mello R P, Guimarães P V & Silva F L (2012) Geologia e Recursos Minerais da Folha Três Rios SF.23-Z-B-I, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000. Programa Geologia do Brasil. CPRM/UERJ. Belo Horizonte.
- Vandermeer J & Perfecto I (2007) The Agricultural Matrix and a Future Paradigm for Conservation. Conservation Biology 21: 274-277.
- Zar J.H., (1984) Biostatistical analysis. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, p. 620.

# **APÊNDICE 1.**

## **Dados Secundários**

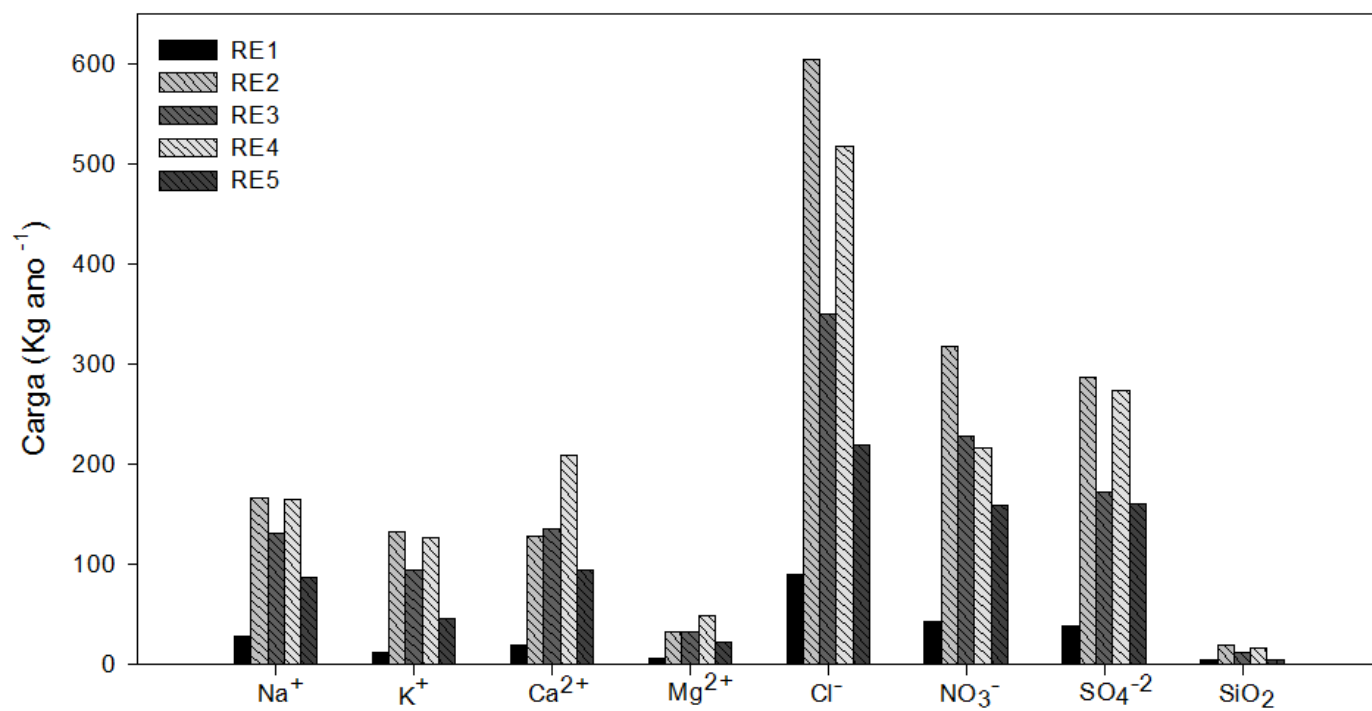
**Apêndice 1.1.** Dados das cargas iônicas de cada coleta. Onde: amostras em azul foram durante chuvas.

Amostra	$\mu\text{mol.L}^{-1}$							
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SiO}_2$
1	16.75	1.84		1.77	29.76	21.36	6.05	2.41
2	26.88	5.12	6.71	4.11	52.67	33.69	9.34	1.75
3	24.36	5.45	7.46	4.81	49.70	33.36	9.79	9.09
4	20.79	5.06	8.11	5.43	50.35	24.20	7.56	3.46
5	22.53	4.91	8.13	4.48	42.23	22.33	8.72	1.95
6	26.53	6.16	9.91	5.64	34.87	11.50	3.43	1.68
7	32.67	8.85	12.25	4.69	71.00	48.32	12.45	2.40
8	17.49	5.37	8.06	4.48	39.41	32.33	5.69	3.37
9	17.92	5.81	5.79	3.13	60.08	16.70	4.51	1.09
10	22.05	7.14	8.16	4.81	45.67	36.93	7.24	2.44
11	25.45	6.27	10.48	6.46	57.04	38.16	10.86	4.08
13	37.76	8.41	12.55	6.71	85.92	79.72	12.12	3.46
14	23.14	4.55	11.38	5.43	14.87	8.00	3.12	4.26
15	16.92	3.84	9.26	5.80	14.53	11.53	2.29	3.00
16	33.01	8.18	13.80	7.16	71.06	49.36	10.36	2.85
17	26.19	10.41	16.57	5.51	23.10	16.40	2.08	4.44
18	24.62	11.89	14.67	6.58	67.11	39.83	10.40	3.48
19	31.54	14.94	14.80	6.05	24.99	17.20	4.34	3.34
20	20.70	9.31	15.97	5.55	58.79	36.06	11.08	5.47
21	8.53	5.35	5.12	3.13	20.03	13.26	3.06	4.09
22	73.16	31.87	24.40	9.30	237.24	120.21	40.80	0.91
23	38.28	19.11	13.37	6.71	15.74	10.56	3.53	1.23
24	11.61	6.60	7.49	3.50	41.16	65.79	7.32	2.28
25	12.92	5.14	5.34	2.88	15.88	7.80	3.18	2.34
27	27.10	6.62	10.85	5.35	12.47	9.33	2.61	1.99
28	37.02	15.04	15.52	7.04	12.19	10.80	3.21	3.48
29	48.59	19.13	24.98	9.13	111.28	83.48	19.37	1.95
30	14.88	7.31	11.03	3.99	38.14	33.59	7.09	1.99
31	14.09	7.21	7.98	4.28	20.85	13.76	3.96	1.28
32	12.18	6.88	10.53	4.07	27.02	25.46	6.53	1.53
33	73.68	28.47	32.41	12.92	10.52	10.53	3.85	1.25
34	28.62	8.57	17.59	6.75	142.48	62.55	14.86	8.16
35	35.71	15.63	25.72	10.04	77.29	85.28	16.36	0.56
36	29.97	13.73	25.85	9.38	75.35	79.55	19.99	0.68
37	42.84	15.32	28.64	11.64	11.54	7.13	3.13	1.59
38	25.01	10.41	20.81	9.09	13.85	7.93	3.03	1.10
39	42.58	21.28	26.77	9.75	114.89	1.67	14.03	2.84
40	34.75	14.07	28.12	11.60	11.90	7.57	3.13	0.84
41	33.49	15.06	23.45	9.05	83.41	42.42	14.12	2.85
42	6.66	4.55	8.91	4.36	14.70	10.90	3.91	3.13
43	48.59	21.69	24.70	8.48	135.63	71.49	28.74	0.95
44	11.05	5.88	13.22	4.07	31.00	18.33	5.04	2.82
45	16.27	7.01	15.17	4.61	10.44	6.23	3.11	2.46
46	30.23	10.33	18.59	6.91	60.54	28.03	13.89	0.66
47	12.92	3.94	8.51	3.91	20.23	13.63	5.47	0.37
48	30.10	7.42	13.95	9.34	90.01	29.29	0.32	0.83
49	17.09	4.83	8.33	3.54	41.72	24.50	8.31	0.74
50	20.27	4.55	9.08	6.71	10.89	8.36	2.80	1.17
51	11.96	2.56	8.51	4.24	17.01	19.00	5.00	1.76
52	21.75	4.65	10.78	5.35	11.31	10.26	2.40	1.35
53	37.76	11.05	22.71	8.11	67.79	57.62	15.50	2.19
54	41.84	12.23	25.70	9.01	77.72	58.49	17.91	2.06
55	29.36	8.11	18.64	7.28	11.85	11.06	3.34	1.05
56	23.27	6.19	14.45	5.97	51.79	34.23	10.47	1.02
57	29.27	9.49	14.72	5.80	61.66	53.99	16.53	1.01
58	15.35	5.86	10.65	4.53	10.07	13.86	4.81	0.48
59	3.09	2.07	4.57	2.22	9.96	13.26	3.58	0.62
60	23.53	7.60	16.79	6.71	51.59	48.49	17.56	0.78
63	32.67	8.54	21.26	8.85	14.75	7.83	3.07	0.89

**Apêndice 1.2.** Dados físico-químicos de cada amostra coletada. Onde: amostras em azul foram durante chuvas.

Amostra	$\mu\text{S.cm}^{-1}$ Cond.	$^{\circ}\text{C}$ T	us pH	$\text{mg.L}^{-1}$ TSS	$\text{mg.L}^{-1}$ TDS	$\text{L.s}^{-1}$ Vazão
1	10.5	17.4	6.43	0.53	7	372.6
2	12.4	19.9	6.43	1.73	8	372.6
3	12.9	20.0	6.24	1.02	8	372.6
4	11.5	19.6	6.46	1.50	7	4152.6
5	11.6	19.7	6.53	1.83	8	3075.7
6	10.7	20.0	6.51	3.92	7	2393
7	10.5	19.6	6.51	1.47	7	1861.8
8	11.0	20.1	6.49	2.20	7	2532.6
9	10.8	19.2	6.48	2.43	7	372.6
10	10.8	19.3	6.50	NT	7	372.6
11	10.8	17.5	6.55	NT	7	372.6
13	11.0	18.4	6.50	0.22	7	372.6
14	11.2	18.8	6.61	0.14	7	372.6
15	11.3	20.8	6.62	0.52	7	372.6
16	12.4	20.5	6.57	0.26	8	372.6
17	13.8	20.3	6.51	2.68	9	372.6
18	14.2	20.2	6.53	3.36	9	1992.6
19	14.1	20.0	6.55	3.19	9	4692.6
20	13.3	19.8	6.50	8.73	9	13332.6
21	13.4	19.5	6.33	8.41	9	13332.6
22	13.3	19.7	6.17	8.44	9	12792.6
23	12.8	19.3	6.11	5.02	8	11172.6
24	13.2	18.9	6.03	2.53	9	7932.6
25	12.5	18.8	6.41	0.79	8	1452.6
27	12.6	19.6	6.56	0.22	8	372.6
28	13.2	20.9	6.52	1.39	9	372.6
29	14.2	20.6	6.50	1.73	9	4152.6
30	13.3	20.7	6.47	4.15	9	9552.6
31	13.3	20.7	6.48	3.85	9	10092.6
32	13.4	20.7	6.41	7.75	9	9012.6
33	13.0	20.7	6.22	37.20	8	7932.6
34	12.7	20.5	6.20	8.71	8	5772.6
35	13.1	20.4	6.18	3.78	9	4692.6
36	13.4	20.2	6.18	1.13	9	3612.6
37	12.5	19.7	6.43	1.13	8	372.6
38	13.1	20.6	6.43	1.36	9	1452.6
39	12.9	20.4	6.47	2.17	8	3072.6
40	12.8	21.0	6.42	5.13	8	10632.6
41	12.7	20.9	6.48	8.14	8	16572.6
42	12.7	20.9	6.33	14.18	8	16572.6
43	12.3	20.6	5.98	4.57	8	10632.6
44	12.4	20.3	5.94	3.03	8	7392.6
45	12.3	19.7	5.98	1.97	8	5772.6
46	12.3	19.7	5.97	1.68	8	5232.6
47	11.6	19.2	6.22	1.75	8	372.6
48	10.7	20.0	5.79	1.21	7	372.6
49	11.0	19.3	6.20	0.73	7	1452.6
50	11.2	19.3	6.40	0.42	7	372.6
51	11.7	19.7	6.43	0.43	8	372.6
52	11.9	20.0	6.43	1.26	8	912.6
53	12.2	19.6	6.37	1.70	8	912.6
54	12.5	19.6	6.37	NT	8	1992.6
55	12.4	19.1	6.39	4.83	8	6852.6
56	12.0	19.3	6.38	4.13	8	9012.6
57	12.0	18.7	6.24	5.62	8	9552.6
58	11.8	18.5	6.12	2.63	8	7392.6
59	12.3	18.2	6.03	1.59	8	6312.6
60	12.3	18.0	6.03	1.79	8	5232.6
63	11.4	17.8	6.16	0.69	7	1992.6

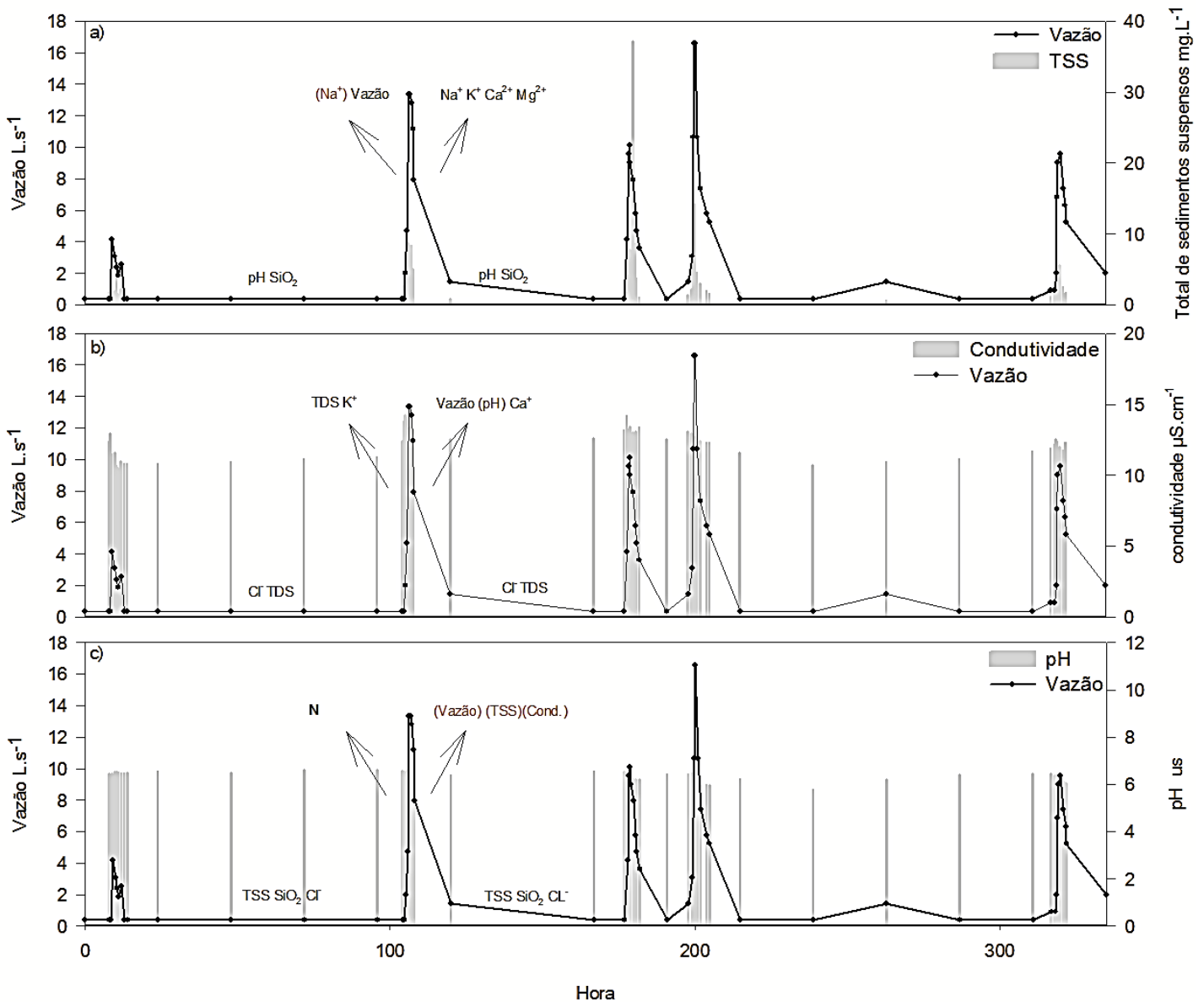


**Apêndice 1.3.** Carga dos elementos liberados em cada chuva ( $\text{Kg.ano}^{-1}$ )

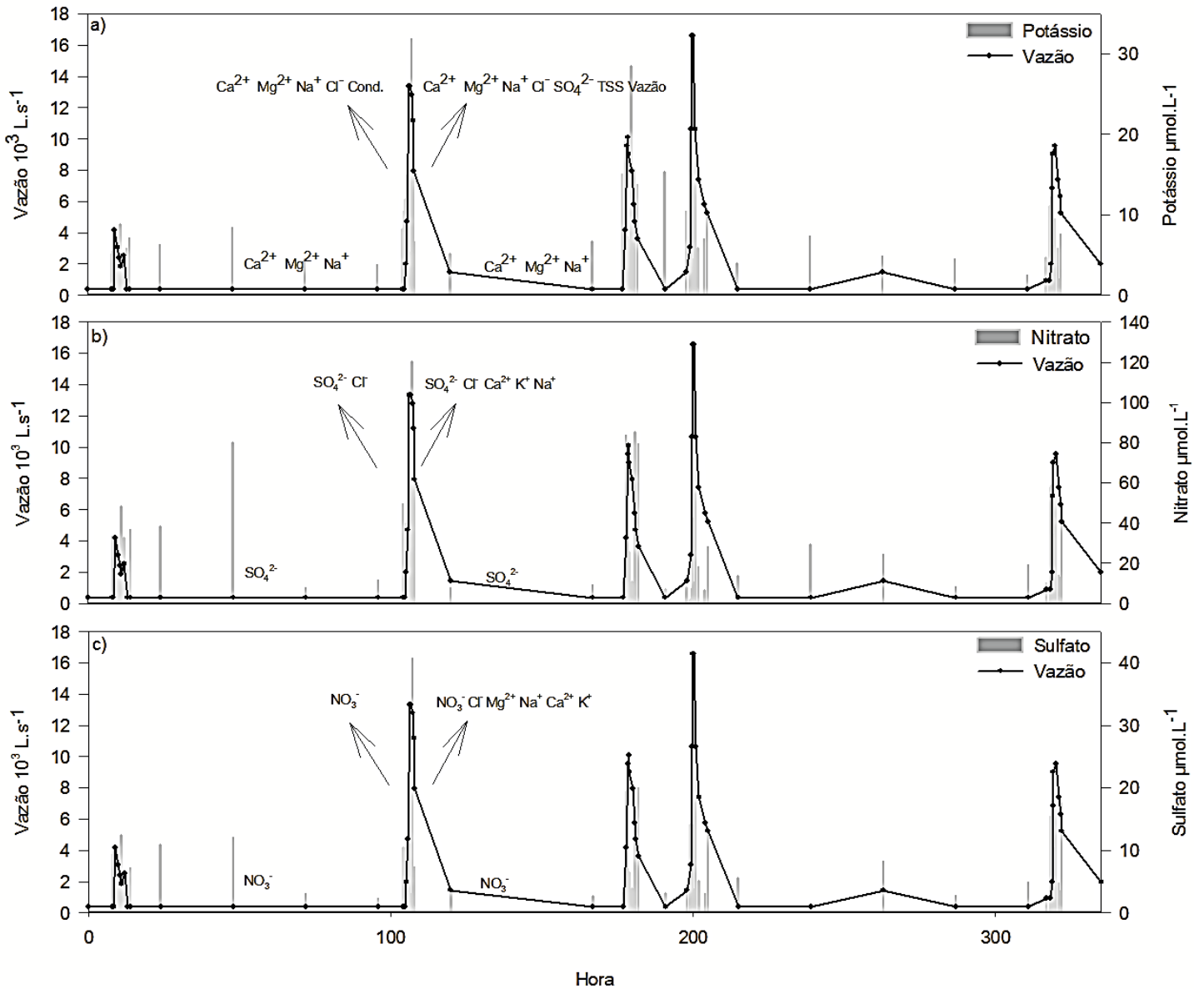
**Apêndice 1.4.** Correlação entre as variáveis separadas pelas as três fases da hidrógrafa (fluxo de base, subida e descida) e durante todo o campo (média geral). Onde: FI= Fluxo de base; TSS= Total de sedimentos suspenso; TSD= Total de sais dissolvidos. >0.05= diferença não significativa; <0.05 = Diferença significativa; <0.01 = Diferença muito significativa; <0.001 = Diferença extremamente significativa.

	Vazão	TSS	TSD	Cond.	pH	Na <sup>+</sup>	k <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
F	Vazão	-											
L	TSS	>0.05	-										
.	TSD	>0.05	>0.05	-									
.	Cond.	>0.05	>0.05	<0.001	-								
D	pH	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05	-							
E	Na <sup>+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-						
E	k <sup>+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	-					
B	Ca <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001	-				
B	Mg <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001	<0.001	-			
A	SiO <sub>2</sub>	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-		
S	Cl <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-	
E	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-
E	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.01	-
	Vazão	-											
	TSS	<0.001	-										
	TSD	>0.05	>0.05	-									
S	Cond.	>0.05	>0.05	<0.001	-								
U	pH	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-							
B	Na <sup>+</sup>	>0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-						
I	k <sup>+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	>0.05	<0.001	-					
D	Ca <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001	-				
A	Mg <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.01	<0.001	-			
A	SiO <sub>2</sub>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-		
	Cl <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.01	-
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001
	Vazão	-											
	TSS	>0.05	-										
D	TSD	<0.01	>0.05	-									
E	Cond.	<0.01	>0.05	<0.001	-								
S	pH	<0.05	>0.05	<0.05	<0.05	-							
C	Na <sup>+</sup>	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05	>0.05	-						
I	k <sup>+</sup>	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	-					
D	Ca <sup>2+</sup>	>0.05	<0.05	>0.05	<0.05	>0.05	<0.001	<0.001	-				
A	Mg <sup>2+</sup>	>0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001	<0.001	-			
A	SiO <sub>2</sub>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-		
	Cl <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	<0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	<0.001	-
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	>0.05	<0.001	<0.001
	Vazão	-											
M	Vazão	-											
É	TSS	<0.05	-										
D	TSD	>0.05	>0.05	-									
I	Cond.	>0.05	>0.05	<0.001	-								
A	pH	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-							
A	Na <sup>+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-						
	k <sup>+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	>0.05	<0.001	-					
G	Ca <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001	-				
E	Mg <sup>2+</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.01	<0.001	-			
R	SiO <sub>2</sub>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-		
A	Cl <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	-	
L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	-
L	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05	<0.001	<0.001

**Apêndice 1.5.a)** Vazão ( $L.s^{-1}$ ) e total de sedimentos em suspensão - TSS ( $mg.L^{-1}$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); b) Vazão ( $L.s^{-1}$ ) e Condutividade ( $\mu S.cm^{-1}$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); c) Vazão ( $L.s^{-1}$ ) e pH ( $\mu S$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); durante a campanha e cinco eventos de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: As setas indicam a fase em que há correlação (fluxo de base, subida e descida) e em vermelho as correlações que foram negativas.



**Apêndice 1.6.** a) Vazão ( $L.s^{-1}$ ) Potássio ( $\mu M$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); b) Vazão ( $L.s^{-1}$ ) e Nitrato ( $\mu M$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); c) Vazão ( $L.s^{-1}$ ) e Sulfato ( $\mu M$ ) com os elementos que tiveram correlação significativa em cada fase (fluxo de base, subida e descida); durante a campanha e cinco eventos de chuva em janeiro de 2019, no Rio Paquequer, Teresópolis - RJ. Onde: As setas indicam a fase em que há correlação (fluxo de base, subida e descida) e em vermelho as correlações que foram negativas.



## **APÊNDICE 2.**

### **Artigo Submetido para a Revista**

.....

# Hydrogeochemistry during rain events of a River in Atlantic Forest area - Paquequer River Basin, Teresópolis, RJ-Brazil

Luana Alves Riente<sup>a</sup>, Aguinaldo Nepomuceno Marques Junior<sup>a</sup>, Erika Cortines<sup>b</sup>, Manuel Antonio Moreira Ramírez<sup>c</sup>, Emmanoel Vieira Da Silva Filho<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Programa de pós-graduação em Biologia Marinha e Ambientes Costeiros, Instituto de Biologia, Universidade Federal Fluminense, R. Mario Santos Braga, 30 - Centro, Niterói, 24020-140, RJ, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, departamento de Ciências do Meio Ambiente, Av. Prefeito Alberto Lavinhas, 1847, Centro, Três Rios, 25802-100, RJ, Brazil

<sup>c</sup> Universidade Federal Fluminense, departamento de Geoquímica, R. Mario Santos Braga, 30 - Centro, Niterói, 24020-140, RJ, Brazil

## ABSTRACT

In mountain rivers, the transport of material in the river is strongly associated with rain events. The objective of this study was to characterize the geological and anthropic sources that act in the hydrochemistry and in the transport of sediments during rain events, in Rio Paquequer (RPq), Serra dos Órgãos National Park (PARNASO), Teresópolis / RJ. Sampling was carried out in January 2019 at a fixed point at the head of the RPq. During this period, daily samples were collected and also during five rain events. The results indicate that the average flow in a rain event in the RPq, a river of altitude, in a preserved area with subtropical climate is a result of the accumulation of moisture in the soil and the rains that occurred within 72 hours ( $r = 0.926$ ,  $p < 0.05$ ) antecedents. There was a strong correlation ( $r = 0.724$ ,  $p < 0.5$ ) between the concentrations of the total suspended sediment (TSS) and the flow values. The amounts of TSS carried during rain events were not proportional to the levels of precipitation. In the RPq, 50% of the sediments were transported during 1% of the time. The element  $\text{SiO}_2$ , suffered the dilution effect during the rainy season, while the  $\text{Cl}^-$ , had its values increased due to the contribution of the atmospheric input. The values of conductivity, TSS,  $\text{K}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  increased significantly during the rising phase of the hydrographer when

compared with the base flow. While between the rising and the descent there was a significant decrease only in conductivity and pH. And finally, during the descent, the conductivity values of TSS,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  remained significantly higher than the base flow values and, in addition, the pH and  $NO_3^-$  were also significantly different, respectively lower and higher than the base flow. It is concluded that the hydrochemistry of the RPq during the monitored period had as main factor the atmospheric contribution overlapping the chemical weathering of rocks and soils of the drainage basin. It emerges as the second factor related to the control of the physical chemistry of Paquequer during the monitoring, the mechanical erosion, evidenced by the transport of particles, particularly associated with the “rising phase” of the hydrographer, that is, during the initial period of the rain events.

**Keyword:** Total suspended sediments; Stormflow; Hydrochemistry; Major elements; Discharge

## INTRODUÇÃO

Torrential rain events are common in tropical mountainous regions, especially during the seasons with high rainfall. These events favor the occurrence of several types of natural disasters (MMA 2011), among which, the fragmentation of rock blocks, landslides and overflow of water courses. In certain cases, they are also responsible for major tragedies such as the one that occurred in the Mountain Region of the State of Rio in 2011 (<https://www.youtube.com/watch?v=SOcKP3uX1s4>). In this context, understanding the dynamics of hydrographic basins is of extreme relevance not only from an academic point of view, but also for the environmental agencies involved with planning and management (Teodoro *et al.* 2007), especially the micro basins in tropical mountainous areas during these types of events.

Hydrographic basins are usually constituted by micro basin systems and were determined by Federal Law 9,433 of 1997 as a planning and management unit (BRASIL 1997). The hydrographic basins and their elements perform functions, such as, interception of precipitation, infiltration, storage and regulation of water flow to rivers and / or streams located downstream, which will receive these waters (SCRN 2009). In this way, the hydrochemistry of the downstream rivers is

influenced by the processes that take place at the core of the altitude micro basins.

The micro basins in the mountainous areas are composed by several streams and small rivers, which constitute the network of tributaries of larger rivers located in lower areas. This is the case of Paquequer River (PqR), the target of this study, whose basin (DB) has an area of 269 km<sup>2</sup> and drains its waters into the Piabanha River (DB = 2,065 km<sup>2</sup>), which, in turn, is a tributary of the Paraíba do Sul River (DB = 56,500 km<sup>2</sup>). The head of the Paquequer River hydrographic basin is located inside the National Park Serra dos Órgãos (PARNASO), an integral protection conservation unit (BRAZIL 2000) with a protected forest area and a highly mountainous relief. This portion of the hydrographic basin is made up of slopes with more than 30°, a maximum altitude of 2,264 m and the geology is predominantly granite and gneiss (Guimarães 2018).

This mountainous area is located 60 km from the sea, is parallel to the coastline and receives the direct impact of frontal systems from the south-southeast (Rodrigues 2007). As a result, these regions have the highest rainfall in the state of Rio de Janeiro, which denotes the importance of the orographic control promoted by this mountainous area (Davis & Naghettini 2000; ICMBio 2007).

The context of this mountainous region, described by the hot climate, high incidence of rains and old stones, is probable the cause for the occurrence of a geological event of high magnitude in the year of 2017. The month of February of this year (2017) was marked by the fragmentation and landslide of a large block of granite located in the forest area located at the head of the Paquequer River (<https://www.youtube.com/watch?v=mMhIv5WC2pw>). It is estimated that this event was responsible for displacing a volume of 100,000 m<sup>3</sup>, part of which was deposited in the river channel itself. As a result, both the transport of sediments and the quality of the water in the PqR were significantly altered in function of this event. The most apparent change was related to the transport of suspended sediments, which started to show great variations in the function of occurrence of rain events. In other words, PqR waters, it has high levels of turbidity, even during small rain events. This "new" PqR capacity is attributed to the increase of sediment transportation. The collapsing area is an indicator of the intensification of erosive processes associated with mass transport due to the geological event.



Events of this nature in micro basin areas can significantly alter both the water discharge from rivers, as well as the time and duration of water transfers (SCRN 2009). According to PARNASO environmental agents (Nascimento J. S., personal communication), as changes occurred in the PqR in February 2017, there were negative effects for the management of water bodies related to this river. Among them, the need to close the swimming pool for public use in the slightest sign of the occurrence of rains, such as the damage of the water supply system for general use in all internal and external facilities of PARNASO.

Guo *et al.* (2020) reported the importance of studies on the dynamics of sediment transport by rivers, since they are important indicators of environmental quality in river basins. Geeraert *et al.* 2015, in turn, report on the importance of the rainy season in the transport of sediments by rivers. In small and medium-sized basins, sediment transport occurs mostly in a concentrated manner over time. Meybeck *et al.* (2003), analyzing the dynamics of several rivers worldwide, indicated that almost all sediments transported annually by rivers occur mainly during the rainy season, that is, in a period of time corresponding to only 1 to 15% of the total time of one year. These aspects highlight the importance of conducting studies with a focus on monitoring the dynamics of river sediment transport in the face of rainy events. However, the effects of rain on rivers go beyond sediment transport (physical weathering). Rain also plays an important role in the chemical weathering of rocks and soils (Ashby 2013; Loughnan 1973). Results of several studies carried out in tropical micro basins shows that during the rainy season, the hydrochemistry of rivers tends to be more influenced by the chemical composition of the rains than by the chemical weathering processes (Ovalle 1985; Harriman *et al.* 1990; Silveira & Netto 1999). In addition, vegetation also plays an important role in regulating the kinetics of chemical elements in pristine tropical forest areas. The role of the litter throughfall deserves mention as agents that modify the composition of rainwater that will also determine the chemical signature of river waters that drain forest areas (Silva Filho *et al.* 1984; Trugill 1988; Pierce 1967; Imeson & Jungerius 1974; Alves 2019).

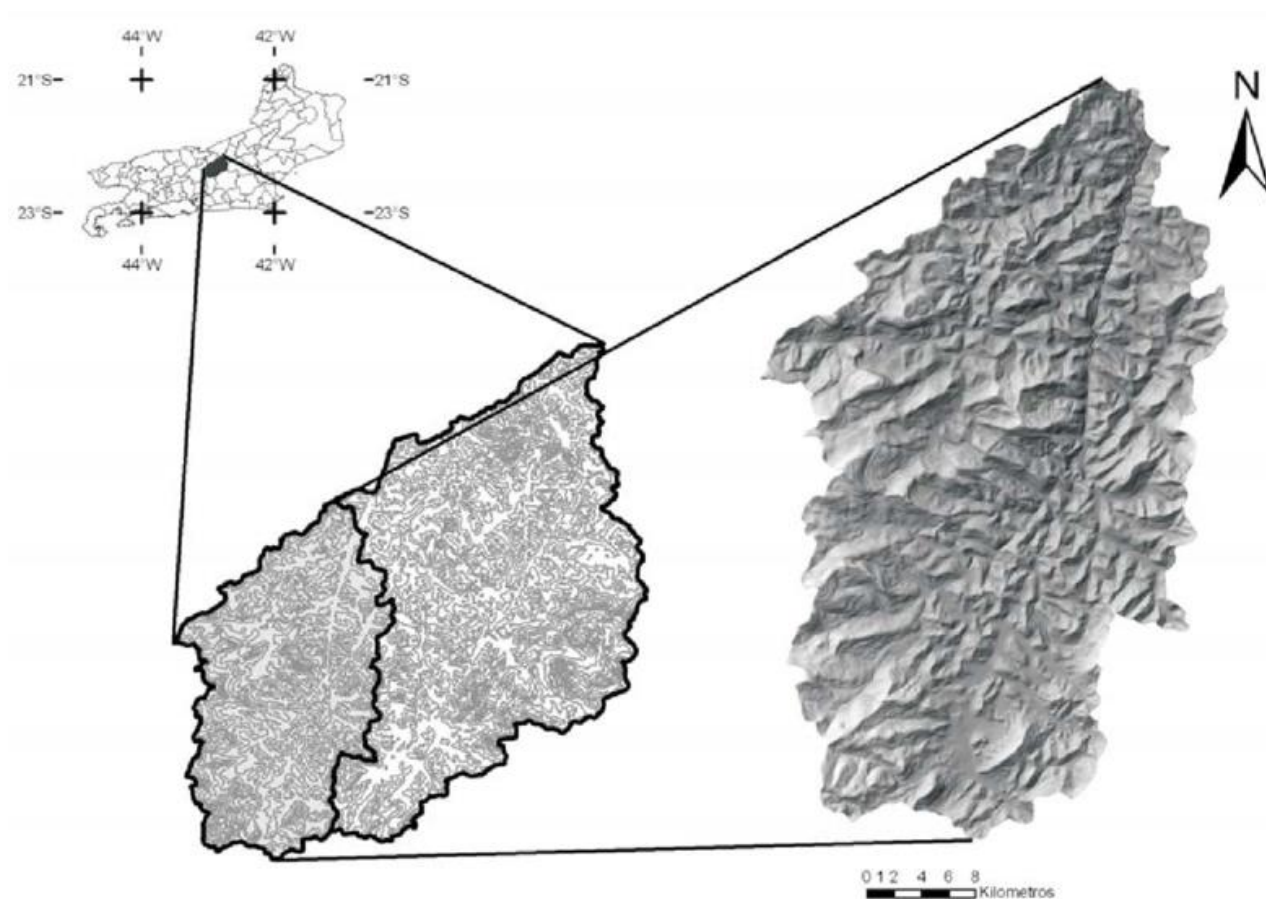
This study is part of this context and aims to evaluate the influence of rain events on the transport of sediments in a small river located in a tropical mountainous area with dense forest cover after the occurrence of an extreme geological event. For this purpose, a fixed point of the Paquequer River channel

was continuously monitored during the occurrence of 5 subsequent rain events in relation to the transport of suspended sediment and major elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$ . There is no record of studies of this type in forest areas protected with vegetation cover from the Atlantic Forest.

## MATERIALS, METHODS AND TECHNIQUES

### Study Area

The present study was conducted in the upper course of the Paquequer River (PqR), set at the mountainous region of the State of Rio de Janeiro in the municipality of Teresópolis, within the PARNASO, Southeast Brazil ( $22^{\circ}52'$  and  $22^{\circ}54'$  South and  $42^{\circ}09'$  and  $45^{\circ}06'$  West) (Figure 1).



**Figure 1:** Localization and Digital Terrain Model of the Paquequer water basin on municipality of Teresópolis, RJ. Source: Silveira & Ramos, 2007.

PARNASO is the third Brazilian national park, created in 1939 by Federal Decree nº 1.822 and with a total area of 20,024 hectares (Brasil 1939). Its relief is

extremely mountainous and steep, containing a large remnant of preserved Atlantic Forest.

The head of PqR river is located at the intangible area of PARNASO, “which represents the highest degree of preservation, where the primitive nature remains as preserved as possible, with no human alterations being tolerated. It works as a restocking matrix for other areas where regulated human activities are already permitted” (ICMBIO 2007).

The PqR river basin (5th order) drains an area of 269 km<sup>2</sup> and its main channel has 38 km of approximate length (Queiroz 2011) and an average flow (close to the mouth of Rio Preto) of 5.6 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Silveira & Ramos 2007). The high course of the Paquequer River (first 5 km) has an altitude that varies between 900 to 2000 m (Queiroz 2011).

The climate of the region is altitude tropical type; the average annual temperature is 19 °C (Guimarães 2018), average annual total rainfall is 2,500 mm (Silva 2004; Silva *et al.* 2006). The rainy season extends from December to march, and dry season ranges from May to July.

The upper basin of the Paquequer River is composed of three geological units: Suite Nova Friburgo (SNF) (34%); Granites, Suite Serra dos Órgãos (SSO) (42%); Granitoid gneisses and Rio Negro Complex (CRN) - Gneisses (24%) (Guimarães 2018). The three geological units of PqR are composed by the same types of rocks, but chemical compositions of each unit vary in relation to the elements (Guimarães 2018). SNF is composed of biotite-granites of monzogranitic composition (Tupinambá *et al.* 2013); the SSO is formed by garnet-hornblende-biotite, by granitic to tonalitic gneisses (Valladares *et al.* 2012) and the CRN is of tonalitic, granodioritic and granitic composition (Tupinambá *et al.* 2012). The weighted average of geochemical rocks composition at the head of PqR is predominantly formed by SiO<sub>2</sub> (69.1%) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17.0%), Na<sub>2</sub>O (4.3%), K<sub>2</sub>O (2.8%), CaO (2.6%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.5%), MgO (1.6%) (Guimarães 2018). The soil at the head of the RPQ is composed of Red - Yellow Latosol and Litolic Neossol.

## Sampling

Sampling was performed in January 2019 on a fixed point of the upper stream Paquequer River located at the PARNASO. Surface water samples (20 cm depth) were collected with a 2 L VanDorn Bottle before, during and after five rain events

from the 11<sup>st</sup> to 26<sup>th</sup> (January 2019). Nine water samples were collected during each rain event, being the first 5 collected on regular intervals of the initial 2 hours of rain events (T0 = beginning of rain; T1 = 60 minutes from T0 sampling; T2 = 30 minutes; T3 = 15 minutes; T4 = 15 minutes). The intervals of the 4 remaining samples varied and were established for each rain event according to previous evaluation about the time of reestablishment of the hydrographer's base level from flow measurement time. Sampling intervals of these 4 samples were: 30 minutes (SE1); 75 minutes (SE2); 50 minutes (SE3); 75 minutes (SE4); 50 minutes (SE5); a total of 14 samples were collected during the periods without rain.

Water temperature, electrical conductivity, and pH were measured with a YSI 30 probe and a WTW 330 pH-meter. The water samples collected in the PqR River were filtered through Whatman GF/F filters (0.7 mm, 47mmØ) by using a vacuum system to separate the dissolved and particulate fractions, and stored on a cool box with ice for transportation. The filters were then dried and weighed (precision 0.0001 g) to determine the total suspended sediment (TSS). Subsequently, the filtered samples were divided into two aliquots, frozen and stored until further chemical analyses.

### **Analytical Methods**

The previously weighed filters were oven dried until reaching a stable weight to determine the total suspended sediment (TSS). The concentrations of the more abundant ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were determined using ion chromatography in the filtered aliquots. Ions were measured with a compact model 850 Professional IC from Metrohm, coupled to the 858 Professional IC Sample Processor automatic sampler. For data acquisition, the software MagIC Net was used. The method used followed the method 9056A from Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater.  $\text{SiO}_2$  were analyzed with classic spectrophotometric methods (Grasshoff *et al.* 1983). Absorbance was measured with a UV-1601 model Shimadzu spectrophotometer.

The detection limits for these determinations were as follows:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$ , 0.1  $\mu\text{M}$ . Replicate analyses for  $\text{SiO}_2$  showed a variation of less than 3%.

## Weather Data

Precipitation data was obtained from automatic meteorological station (*Teresópolis - Parque Nacional - A618*) from *Instituto Nacional de Meteorologia* (INMET) (<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>). The station is set within the PARNASO area (22°26'56.08''S and 42°59'14.05''W) at 991 m of altitude.

## Quantification of Water and Ions Fluxes

To estimate the flows a cross-section (approximately 2 m wide) of the PpR river channel was obtained from bathymetric profiles, and the water column height and the speed of the current were monitored before, during and after the rain events.

The instantaneous water flows were estimated for each subsection and integrated according to

Equation (1):

$$Q(t) = \sum_{i=1}^n v_i A_i \quad (1)$$

$Q(t)$  = the flow of the channel section at each time of measurement;

$n$  = the number of verticals that define each subsection;

$A_i$  = the area of each subsection of vertical  $i$ ;

$v_i$  = the current speed measured at half-depth, assuming that the column of water is homogeneous.

TSS concentrations were calculated using the volume of filtered water (in each sample) and their respective weight differences in mg (each filter), resulting in instantaneous values of their TSS concentrations ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). The loads were expressed in kilograms per day.

## Statistical Analysis

Descriptive statistics (mean and range) were applied for all of the physical, chemical, and nutrient variables. Simple linear regression was performed to determine the flow values not directly measured during the field. Nonparametric

tests were applied when assumptions of parametric tests could not be met with either the non-transformed or transformed data. ANOVA was applied to examine the baseflow, rising and descent phases of the hydrograph conditions on the physicochemical parameters. Tukey, parametric test, was performed to determine the significance differences among parameters (EC, temperature, calcium, sodium, magnesium, chloride, silicate and nitrate) in the different phases of the hydrograph (Zar 1984). Mann-Whitney, nonparametric test, was performed to determine the significance differences of the parameters (potassium, sulfate, TSS, pH and discharge) in the different phases of the hydrograph (baseflow, rising and descent). Pearson and Spearman correlation analysis were performed to determine the significant correlation between the physicochemical parameters during the different phases of the hydrograph, and to determine the correlation between the discharge and the input of accumulated rainfall of the 24, 48, 72, 96 and 120 previous hours.

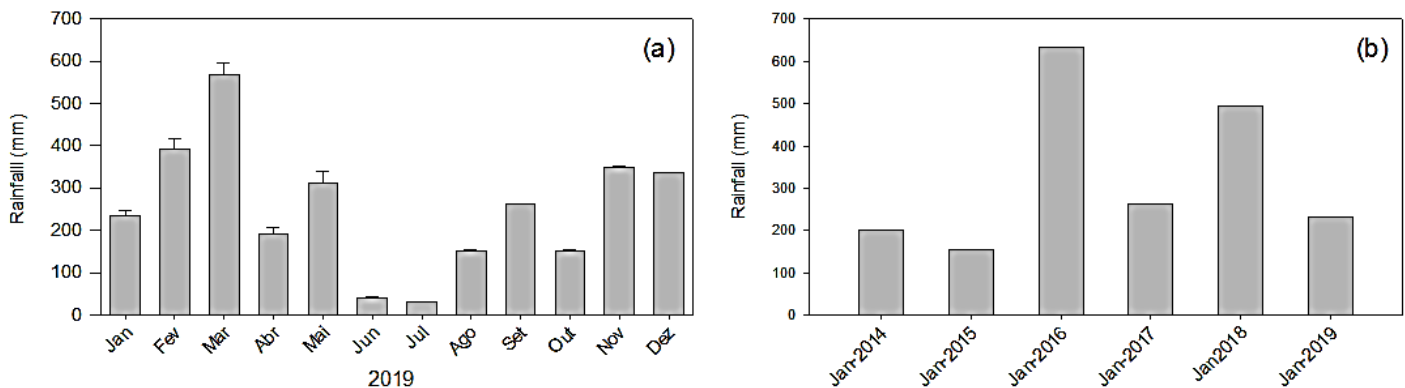
The general relationships between the environmental factors (physicochemical parameters and particulate and dissolved nutrients) in the sampling areas were analyzed with a principal component analysis (PCA) (Tabachnick and Fidell, 1989). To improve the detection of nonlinear relationships, the  $\log(x)$  transformation was applied to all data (Legendre and Legendre, 1998). A PCA was performed on the correlation matrix, and the analyzed factorial axes were those that exhibited eigenvalues significantly higher than those produced by matrices of the same randomized dimension (Peres-Neto, Jackson, and Somers, 2003, 2005). Both analyses were performed with PAST software (Hammer, Harper, and Ryan, 2001).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Hydrometeorological Conditions**

The local regime of rainfall for the year 2019 showed a pronounced seasonality, characterized by a drier period in the winter months, more rainy in the other months of the year, with peaks of rain during summer (Schumm 2003; CPRM 2004) (Figure 2a). However, the comparison between data of the monthly accumulated precipitation for the successive months of January between 2014 and 2019 indicated that January 2019, the month of this study, presented

intermediate precipitation levels (233 mm) and stayed within the range of interannual variation of these 6 years (156 mm to 634 mm) (Figure 2b).



**Figure 2:** (a) Monthly accumulated precipitation from 2019; and (b) accumulated precipitation on January between 2014 and 2019. Source: *Instituto Nacional de Meteorologia (Automatic Station A618 - Teresópolis - Parque Nacional, RJ)*.

The flow rates in the upper stream of PqR proved to be influenced by the rainfall regime during the monitoring period. This pattern is commonly observed for mountain river courses in tropical regions (Silva 2004; Silva *et al.* 2006). Pronounced and almost instantaneous flows during rainfall events are attributed to low base flows (Silveira & Souza 2012; Duvert *et al.* 2010). The base flow represents the portion of flow in drainage channels from aquifers (Monteiro & Bacellar 2014). Studies such as Costa (2005), Costa & Bacellar (2007) and Monteiro & Bacellar (2014) demonstrate that hydrographic basins with higher declivity show lower base flow.

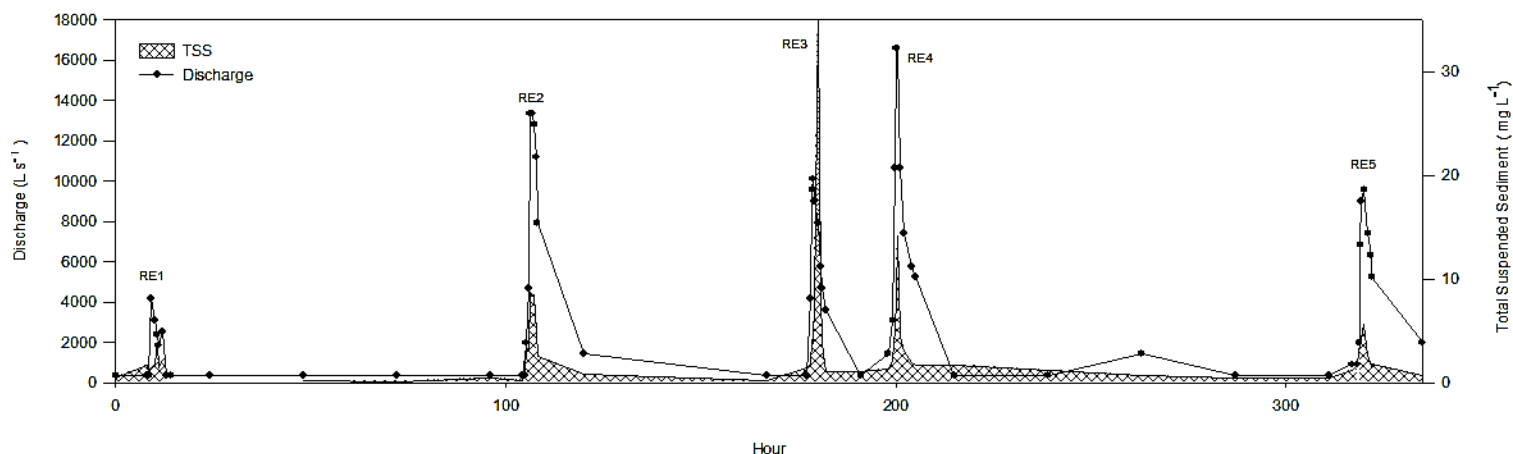
In this study, in which the sum of precipitation levels of rain events were between 0.4 and 12.2 mm, the peak flow rates of the PqR at the sampled point occurred approximately 2 hours after the beginning of rains. However, the average flow values obtained during the duration of the rain events were not proportional to the antecedent accumulated rainfall of each event. In other words, higher flows were not necessarily observed during more intense rain events. For example the RE4, which accumulated the highest flow ( $77.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) presented low levels of precipitation (6.4 mm), while the RE5, presented an inverse pattern. These apparent contradictions are attributed to factors that act indirectly to control the flow, but that, ultimately, are also controlled by previous rain events, which influences the accumulated moisture content of the soil and causes its saturation (Silveira & Souza 2012). This phenomenon is commonly reported for slopes in

mountainous regions and is associated with events of landslides and falls of barriers. According to Highland & Bobrowsky (2008), water saturation on slopes is the main cause of landslides. The effect of soil moisture saturation was detected in the upper stream of PqR through correlation analysis. Flow data were compared with accumulated rainfall data from rain events that occurred in 24, 48, 72, 96 and 120 hours prior to each event. The correlations between the flows and accumulated rainfall in previous days were significant for 24h ( $r = 0.893$ ;  $p < 0.05$ ), 48h ( $r = 0.896$ ,  $p < 0.05$ ) and 72h ( $r = 0.926$ ,  $p < 0.05$ ). In other words, the average flow of a rain event may be the result of the accumulation of moisture in the soil and rain that occurred within 72 hours prior to the event.

### **Dynamics of Total Suspended Sediments and Loads (TSS)**

The dataset records of discharge and Total Suspended Sediment of PqR obtained from daily sampling (14 samples) and the nine samples of each five rain events (45 samples) during January 2019 (wet season) are presented in Figure 3. Precipitation was moderate during the monitoring period taking into account the local wet season. Rain events lasted less than 3 hours and individual discharge peaks were generally associated with them. The maximum discharge recorded at PqR was  $16.57 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  and daily bases discharges were constant about  $0.37 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  in average (ANOVA, baseflow x rising and descent;  $p < 0.001$ ). The instantaneous peak discharges tend to be inversely related to catchment sizes since smaller areas statistically receive higher amounts of rainfall given the spatial restriction of rain (Milliman & Syvitski 1992). In this way, it is understandable that for the head of the PqR ( $2\text{km}^2$ ) the flow peaks have occurred even during short and weak rains.





**Figure 3:** Discharge and Total Suspended Sediment (TSS) during field campaign and each rain event on January of 2019, at Paquequer river, Teresópolis, Rio de Janeiro.

All five rain events discharge peaks resulted in concomitant pulses of TSS in the waters of the PqR (ANOVA, baseflow x rising and descent;  $p < 0.001$ ). However, in contrast to the slow decrease of the discharge values after rain events (3-14h), the TSS concentrations decreased faster. This pattern is a common feature of the general evolution of suspended sediment concentrations during the hydrological cycle (Picouet *et al.* 2001). These authors reported that maximum TSS are always observed during the middle of the flood rising limb and decreases just after. Maximum TSS concentrations ( $37.20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $14.19 \text{ mg.L}^{-1}$ ) and the maximum loads per rain events ( $1883 \text{ kg.h}^{-1}$  and  $1888 \text{ kg.h}^{-1}$ ) were recorded in SE3 and SE4. Considering the wide range that exists between the recorded values of TSS for rivers in forested regions, the TSS concentrations in the RPq seem to be closer to the lowest values found.

Geeraert *et al.* (2015), studying the semiarid Tana River (Kenya), reported total suspended sediment (TSS) peaks about  $5000 \text{ mg.L}^{-1}$  during the wet season, however it drains a  $100.000 \text{ km}^2$  water basin. Mello *et al.* (2018) at Sarapuí river, São Paulo, detected at small watersheds with similar altitudes and more than 50% of forest cover, mean values for TSS of  $5.15 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $11.51 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $6.98 \text{ mg.L}^{-1}$ . Rodrigues *et al.* (2017) at a headwater catchment of Córrego Água Limpa, São Paulo, found  $245.12 \text{ mg.L}^{-1}$  of suspended solids. Coynel *et al.* (2005) at Congo River, a basin that has a humid tropical climate and is covered by evergreen forest (50% of the total area) reported a mean from 26 to  $38 \text{ mg.L}^{-1}$  at the four sites within the basin.

The relatively lower concentrations measured in the PqR are interpreted on the basis in particular features of the study area since it has a dense vegetation cover and due to the moderate intensity of rain events during the monitored period, both factors leading to attenuate soil erosion. As expected, throughout the daily bases, the suspended sediment concentrations were generally lower, and ranged from 0.14 to 1.75 mg.L<sup>-1</sup>.

Despite the TSS concentrations and TSS loads values showed strong correlation with discharge ( $r = 0.724$   $p < 0.5$ ;  $r = 0.856$ ;  $p < 0.05$ ), some variations in TSS pulses were detected through rain events. This was the case of the SE3 (maximum discharge =  $10.09 \times 10^3$  L.s<sup>-1</sup>) and the SE4 (maximum discharge  $16.57 \times 10^3$  L.s<sup>-1</sup>), in which the TSS pulses did not correspond equally to the discharge ones (respectively, 37.20 mg.L<sup>-1</sup> and 14.18 mg.L<sup>-1</sup>). Differently, taking into account the TSS load per rain event, this lag pattern concerning load and discharge was observed in the SE5. These apparent dyssynchronous are interpreted most likely due to a “sediment exhaustion” effect over potential erodible soils. Geeraert *et al.* (2015) observed a similar pattern of sediment flux in the Tana River. These authors reported that in the onset of the wet season, discharges peaks result in high TSS while towards the end, a sediment exhaustion effect led to low concentrations despite the high discharge.

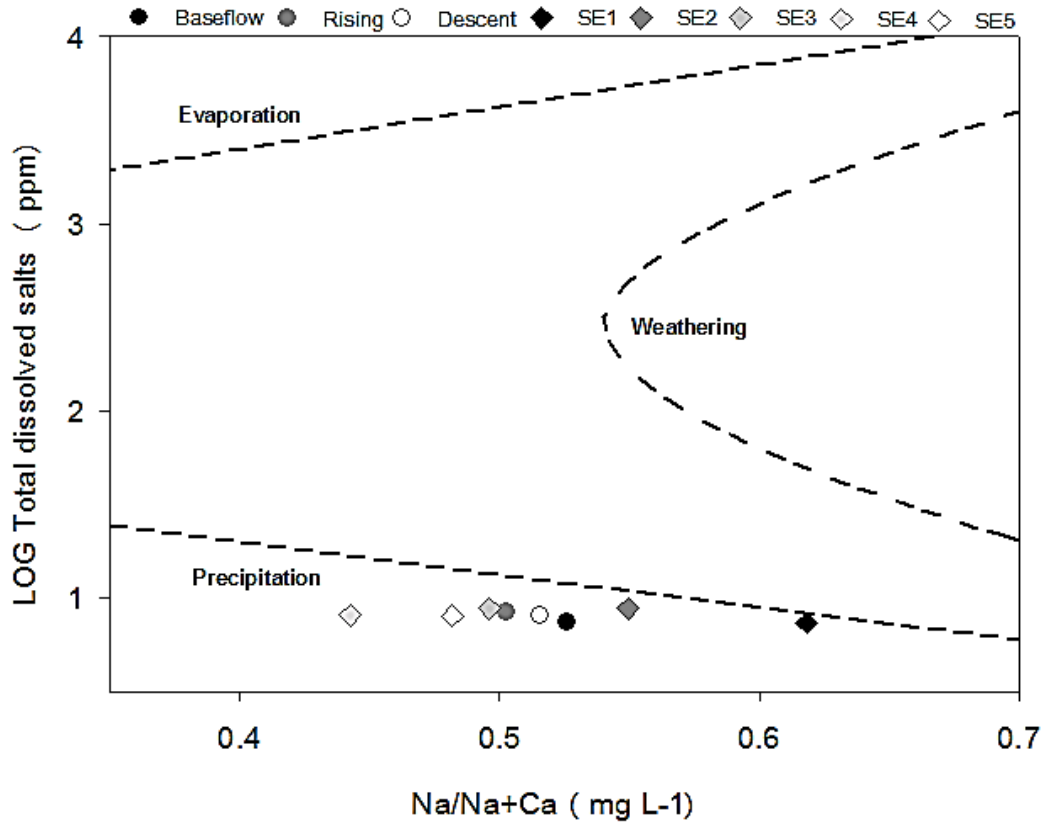
The TSS loads of the upstream PqR during the monitored period ranged from 4.6 kg.day<sup>-1</sup> to  $25.47 \times 10^3$  kg.day<sup>-1</sup>. The average TSS load during the baseline daily samples (off rain) was 40.16 kg.day<sup>-1</sup> and maximum value was about 119 kg.day<sup>-1</sup>. These loads agree with those reported for rivers with small catchments and the high variability is explained by higher reactivity of such rivers to rains (Duvert *et al.* 2011). Meybeck (2003) reported that small and medium sized basins commonly transported most of the sediments during 1-15% of the time. In fact, recorded data for the RPq showed that 50% of suspended sediment loaded were transported during 1% of the total time of the monitoring experiment (335 hours). These findings reinforce the importance of taking into account a special care with rain events in sampling designs of upstream montane rivers with small catchments in order to allow high precision in TSS flux.

Considering the range of 5 mg.L<sup>-1</sup> to 29,000 mg.L<sup>-1</sup> reported by Meybeck (2003) for the so called Cs\* parameter (discharge-weighted total suspended solid) analysed for world rivers, the Cs\* of PqR for the monitored period, 3.3 mg.L<sup>-1</sup>, is

low. However, it's important to avoid generalizations, considering that this particular study of the capacity of TSS transportation is based on one subtropical upstream of a small catchment (2 km<sup>2</sup>) during the end of the local wet season.

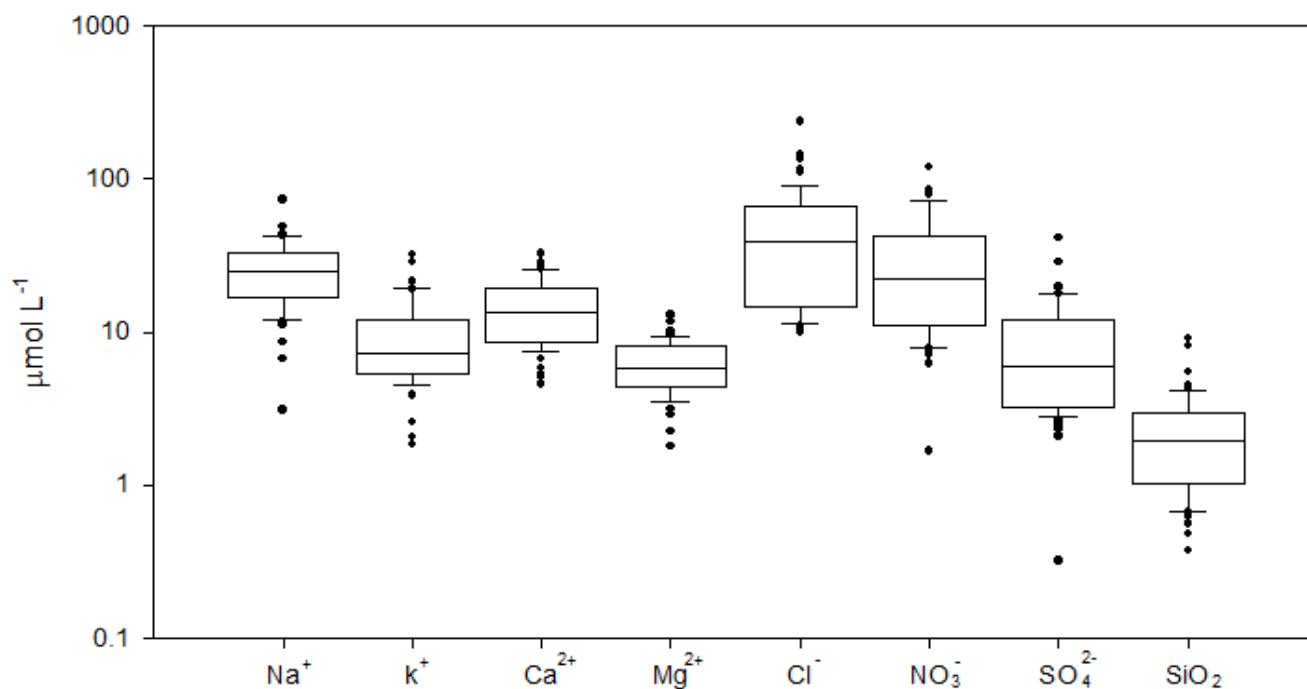
### **Ion chemistry and chemical weathering**

The Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and TDS values of river waters samples suggested that atmospheric input could be a determinant factor controlling the hydrochemistry of the PqR river during the monitoring period. This first evidence is based on the fact that all samples analyzed in this study were positioned in the “rainy field” in the diagram proposed by Gibbs (1970) (Figure 4). This pattern was expected since the study had a specific focus on rain events. On the other hand, the Rio Paquequer sector sampled in this study is located at a protected forest area inside *Serra dos Órgãos* National Park. Therefore, it is exempt from domestic or industrial effluents and from other possible actions that could affect the natural conditions of the river's hydrochemistry. In addition, these preliminary findings also suggested that chemical weathering of watershed rocks and soils had small influence on the hydrochemistry of the PqR during the monitoring period.



**Figure 4:** Classification diagram of waters from watersheds proposed by (GIBBS, 1970). Average concentration of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and TDS during basal (baseflow,  $n=14$ ), the rising of the hydrograph (rising,  $n= 25$ ), the descent of hydrograph (descent,  $n= 20$ ); the rain events: SE1 (rain event 1,  $n=9$ ), SE2 (rain event 2,  $n=9$ ), SE3 (rain event 3,  $n=9$ ), SE4 (rain event 4,  $n=9$ ), SE5 (rain event 5,  $n=9$ ).

The water samples of PqR were also characterized by high concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ , as showed through the decreasing order of average molar concentrations of the major elements obtained during the experiment:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{SiO}_2$  (Figure 5).



**Figure 5:** Mean, maximum and minimum values of major dissolved cations and anions during this study (January of 2019), at Paquequer River, Teresópolis – RJ.

This sequence in dissolved ions abundance distribution differed somewhat from the previously observed by other authors in the Paquequer River. Queiroz (2018) and Guimarães (2018) reported, respectively  $\text{SiO}_2 > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{SiO}_2 > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  for the same river. Considering that Guimarães (2018) did not analyze  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , the pattern found by both authors was the same for the remaining elements. On the other hand, Costa (2018) also analyzed the Paquequer River water during the wet period, and the data for the period showed a slightly different pattern in major elements distribution:  $\text{SiO}_2 > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . Except for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SiO}_2$ , these results are closed to those of this study (Table 1).

**Table 1:** Mean, maximum and minimum values of physico-chemical parameters, including major dissolved cations and anions during the baseflow, rising, descent and the grand mean (G.M) of the campaign on January of 2019, do Rio Paquequer, Teresópolis – RJ and other authors.

			This Study				Guimarães	Queiroz	Costa et al.
			Baseflow	Rising	Descent	G.M.	2018	2011	2018
pH	us	Mean	6.38	6.43	6.22	6.34	5.2	7.55	5.3
		Max - Min	6.62 - 5.79	6.57 - 6.24	6.53 - 5.94	6.62 - 5.79	5.53 - 4.88	7.70 - 7.40	NT
EC	µs	Mean	11.43	12.88	12.19	12.37	7.16	8.5	NT
		Max - Min	12.6 - 10.5	14.2 - 11.5	13.4 - 10.5	14.2 - 10.5	11 - 5.9	11.00 - 6.00	NT
T	°C	Mean	19.02	20.12	19.68	19.76	15.66	13.2	18
		Max - Min	20.8 - 17.4	21 - 18.7	20.7 - 18	21 - 17.4	19.9 - 13.1	13.40 - 13.00	NT
TDS	mg L <sup>-1</sup>	Mean	7.36	8.38	8.00	8.00			
		Max - Min	8.0 - 7.0	9.0 - 7.0	9.0 - 7.0	9.0 - 7.0			
Na <sup>+</sup>		Mean	23.42	27.37	28.12	23.19	37.82	44.82	13.1
		Max - Min	42.84 - 11.96	48.59 - 6.65	73.69 - 3.09	73.68 - 0.27	55 - 25.55	53.28 - 36.36	NT
K <sup>+</sup>		Mean	5.99	10.06	10.93	8.76	7.2	5.5	8.8
		Max - Min	15.32 - 1.84	21.28 - 4.55	31.86 - 2.07	31.87 - 0.07	17.9 - 3.48	5.63 - 5.37	NT
Ca <sup>2+</sup>	µm	Mean	12.16	15.74	14.92	12.88	9.02	18.46	15.8
		Max - Min	28.64 - 5.34	28.12 - 5.11	32.41 - 4.57	32.41 - 0.21	12.9 - 7.34	27.95 - 8.98	NT
Mg <sup>2+</sup>	o	Mean	5.90	6.59	6.07	5.31	4.37	5.27	2.72
		Max - Min	11.64 - 1.77	11.60 - 3.13	12.92 - 2.22	12.92 - 0.04	7.34 - 3.25	6.62 - 3.91	NT
Cl <sup>-</sup>	L	Mean	31.19	46.71	58.54	44.59	NT	10.72	23.1
		Max - Min	90.01 - 10.89	114.90 - 11.31	237.23 - 9.96	237.24 - 0.38	NT	10.89 - 10.55	NT
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	s	Mean	20.40	29.21	39.42	28.41	NT	NT	NT
		Max - Min	79.71 - 7.13	83.48 - 1.67	120.21 - 6.23	120.21 - 1.67	NT	NT	NT
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Mean	4.88	8.58	11.05	8.19	NT	4.72	NT
		Max - Min	12.11 - 0.32	19.37 - 2.08	40.80 - 3.11	40.8 - 0.031	NT	7.00 - 2.43	NT
Si		Mean	2.06	2.75	1.82	1.94	89.12	163.79	39.1
		Max - Min	4.26 - 0.37	9.09 - 0.84	8.15 - 0.48	9.09 - 0.01	127 - 58.85	181.59 - 145.99	NT

Since silicium is primarily related with chemical weathering of rocks and soils, the lower SiO<sub>2</sub> concentrations observed in the PqR waters during this study seems to be associated with a dilution effect caused by an increase in the river flow volume during rain events. This kind of effect for SiO<sub>2</sub> during rain was also observed by other authors in similar study cases (Ovalle 1985; Harriman *et al.*1990; Silveira & Netto 1999). The concentration range of Cl<sup>-</sup> of this study differs from Queiroz (2011) and Costa (2018), analyzing samples from the same stretch of the Paquequer River. These authors reported lower average values for Cl<sup>-</sup> (10.72 - 23.01 µM, respectively) than those obtained in this study (mean Cl<sup>-</sup> = 44.59 µM). Considering the conservative behavior of chlorine in natural waters and its virtual absence in minerals of the Paquequer River watershed (Mast *et al.*1990), we suppose that all chlorine in the river would be derived from rainwater. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, the second most abundant ion in the Paquequer River waters during the

monitoring period, is normally associated with atmospheric input or with biological activity (Scholl 2015). However, previous studies highlighted the importance of atmospheric processes in PARNASO's watersheds. Apart from direct input of  $\text{NO}_3^-$  by rain waters, Rodrigues (2007) described the below-cloud removal processes in which some atmospheric gases, such as  $\text{HNO}_3$  (nitric acid),  $\text{SO}_2$  (sulfur dioxide),  $\text{NH}_3$  (ammonia), aerosols of sea salt (sea salt aerosols) and ammonium sulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) and/or ammonium bisulfate ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), tend to dissolve rapidly in rainwater during precipitation. In fact, other findings of this study agree with the assumption that stream waters of PqR were strongly influenced by rainwater chemistry during the monitored period.

$\text{SO}_4^{2-}$  exhibited relatively lower concentrations in the PqR waters in comparison with other chemical species during the experiment. However, the maximum value found in this study,  $40.8 \mu\text{M}$ , was six times higher than that reported in a previous study in the same river,  $7 \mu\text{M}$  (Queiroz, 2018). Rodrigues (2007), analyzing the rainwater in the PARNASO, also reported high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $19 \mu\text{eq.L}^{-1}$ ) and attributed these results to the proximity of the site to the burning of fossil fuels and other processes derived from atmospheric plume originated from the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. It is also important to take into account that a fraction of the total  $\text{SO}_4^{2-}$  of the river waters could be indirectly related to biological processes such as the leaching of the litter deposited in the soil forest. Considering that the rocks of the Paquequer River watershed do not have significant concentrations of sulfur (Queiroz 2018), the relatively high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations found in this study must be primarily more associated with both rain waters and litter leaching than to chemical weathering of watershed rocks and soils.

$\text{Na}^+$  presence in the river waters is generally associated with biological, atmospheric input and chemical weathering. A useful approach to estimate the contribution of  $\text{Na}^+$  related to this last source is based on the reaction of albite, since is a common mineral present in the Paquequer River watershed rocks and the only source of weathering for this element. In the albite reaction, for each mole of weathered sodium plagioclase, two  $\text{SiO}_2$  and one of  $\text{Na}^+$  atoms are released into the aqueous medium, and therefore the ratio of  $\text{SiO}_2:\text{Na}^+$  from weathering source in this case should be equal 0.5. However, considering the existence of other eventual sources of  $\text{SiO}_2$  in the basin (eg. calcium plagioclase; orthoclase;

microcline; biotite; pyroxenes), among others Queiroz (2011), this ratio could be less than 0.5 for weathering sources. According to Queiroz approach,  $\text{Na}^+:\text{SiO}_2$  ratios in river waters below 0.5 would represent the sodium originated from the rocks weathering while ratios above 0.5 would be associated with anthropic and atmospheric origin.

The  $\text{Na}^+:\text{SiO}_2$  ratios measured in this study were all much higher than 0.5 and the average value was 19, a value seventy times higher than the one reported by Queiroz (2011). However,  $\text{Na}^+$  average concentrations found by Guimarães (2018) and Queiroz (2011) were, respectively, approximately 60% and 100% higher than that found in this study. These results suggest that the relatively  $\text{Na}^+$  lower concentrations measured in this study can be associated with a dilution process that undergoes during rain events, as already observed in by other authors in similar cases (Silveira & Netto 1999; Ovalle 1985). Another factor is that the Paquequer River waters were strongly depleted in  $\text{SiO}_2$  during the experiment and it is possible that this may have been one of the points that most differentiated the results of this study in comparison to others carried out in the same area.

$\text{SiO}_2$  showed an inverse relationship with stream discharge, which suggests that their levels in river waters were severely affected by rain, as observed in similar cases (Scholl 2015, Silveira & Netto, 1999). Probably these apparent contradictions can be also because the difference in the sampling designs of the previous studies in comparison with this one. I.e., previous studies focused on seasonal variations and had longer sampling intervals while our study focused strictly on short term rain events. But, these results reinforce the hypothesis that chemical weathering is highly attenuated during wet periods and thus, it is likely that the effect of rain during the dry period will also control and prevail in the river's hydrochemistry.

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  average concentrations observed in this study did not differ from those reported by other authors in PqR river (Guimarães 2018; Queiroz 2011; Costa *et al.* 2018). Concentration variations of these cations in surface waters are normally associated with chemical weathering processes. Silveira (2014) suggested that  $\text{Ca}^{2+}$  mobility in the PqR watershed was primarily associated with chemical weathering of plagioclase. On the other hand, Boeger *et al.*(2005) highlighted the role of  $\text{Ca}^{2+}$  as an essential nutrient required for plant growth, and Silveira (1999) concluded that forest litter is an important source of  $\text{Ca}^{2+}$  for the



forest's rivers. Relatively high concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  were observed during the monitoring experiment, which suggests that rain dilution effect did not occur for these elements as strongly as for other elements as  $\text{SiO}_2$ . These three elements present relative low mobility in earth surface conditions, which is explained by the fact that an important fraction of their total content in rocks remains in secondary mineral structures during chemical weathering (Silveira & Netto 1999). It is possible that both chemical weathering of plagioclases and litter leaching would maintain  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations stable during wet periods.

$\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  had higher concentrations in the hydrochemistry of PqR than  $\text{SiO}_2$ , although the geochemical composition of the PqR basin rocks presents higher proportions of  $\text{SiO}_2$ , since it's mainly represented by K-feldspar, biotite and silicate minerals, therefore being respectively 3%, 2% and 69 %. Another possible explanation for the fact that dilution effect has only occurred for  $\text{SiO}_2$  is that  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  would be enriched in river waters due to leaching of the treetops and soil litter by rain water which could overlap the rain dilution effects (Costa 2018).

The hydrometeorological conditions and river water physico-chemical data monitored during the five rain events allowed to distinguish the effect of the rain on the PqR in three well-marked phases: (a) the baseflow phase - characterized by the a rainless phase and low river flow; (b) the rising phase - the initial phase of the rain , characterized by intensive precipitation and by a rapid increase in the river flow and (c) the descent phase - the final period of the rain event, characterized by a gradual decrease in the river flow.

The baseflow phase showed particular characteristics in comparison to the other phases regarding the distribution of the physical-chemical parameters in the river waters. These differences are directly related to the fact that the baseflow hydrochemical fingerprints in the waters of the PqR represent the only monitoring period without rain. pH showed significantly higher average values in the baseflow phase (Table 2) and it was significantly different from the descent period (ANOVA;  $p < 0.05$ ).

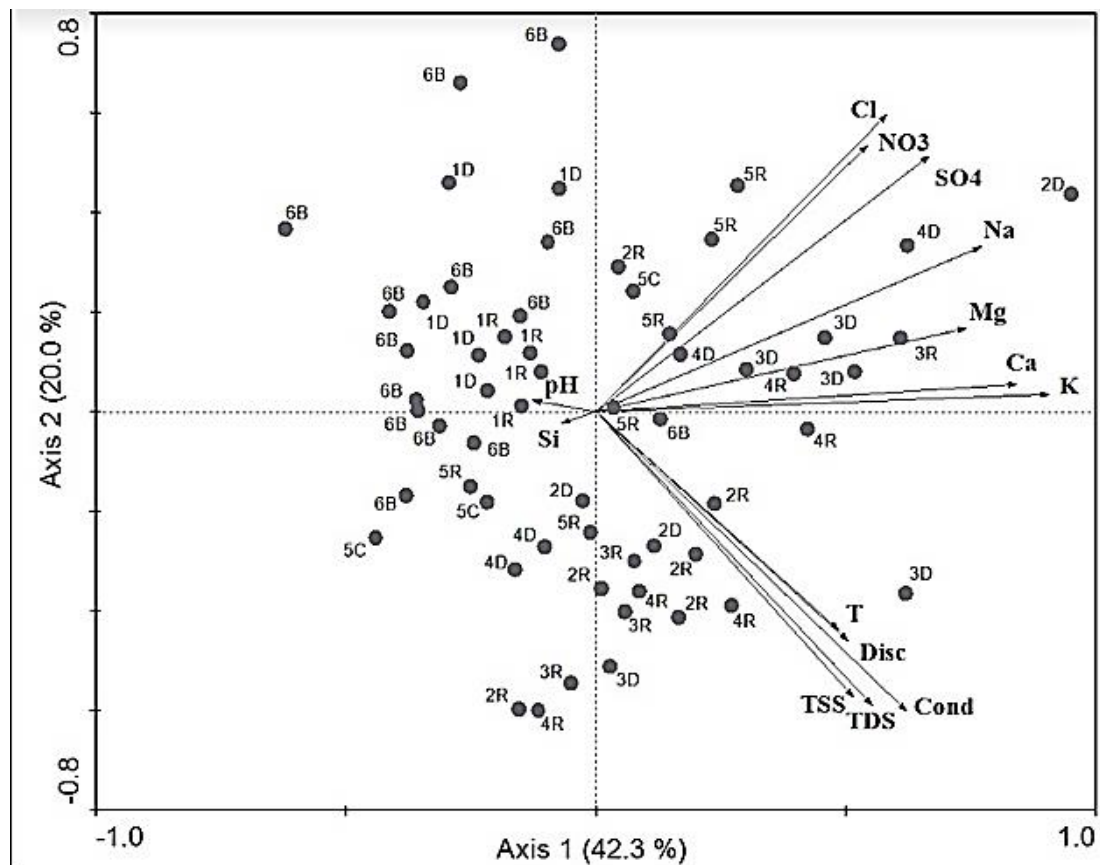
**Table 2:** ANOVA test of physico-chemical parameters during the baseflow, rising and descent of the campaign on January of 2019, Paquequer River, Teresópolis, Rio de Janeiro.

Sampling Periods	Baseflow	Rising	Descent	Sampling Periods	Baseflow	Rising	Descent
<b>Discharge</b>	-	-	-	<b>Potassium</b>	-	-	-
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	< 0.001	-	-	Rising	< 0.01	-	-
Descent	< 0.001	>0.05	-	Descent	< 0.01	>0.05	-
<b>pH</b>				<b>Calcium</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	>0.05	-	-	Rising	>0.05	-	-
Descent	< 0.05	< 0.001	-	Descent	>0.05	>0.05	-
<b>EC</b>				<b>Magnesium</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	< 0.001	-	-	Rising	>0.05	-	-
Descent	< 0.05	< 0.05	-	Descent	>0.05	>0.05	-
<b>Temperature</b>				<b>Chloride</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	>0.05	-	-	Rising	>0.05	-	-
Descent	>0.05	>0.05	-	Descent	>0.05	>0.05	-
<b>TSS</b>				<b>Nitrate</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	< 0.001	-	-	Rising	>0.05	-	-
Descent	< 0.001	>0.05	-	Descent	< 0.05	>0.05	-
<b>TDS</b>				<b>Sulfate</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	>0.05	-	-	Rising	< 0.05	-	-
Descent	>0.05	>0.05	-	Descent	< 0.01	>0.05	-
<b>Sodium</b>				<b>Silicate</b>			
BF	-	-	-	BF	-	-	-
Rising	>0.05	-	-	Rising	>0.05	-	-
Descent	>0.05	>0.05	-	Descent	>0.05	>0.05	-

In contrast, conductivity, TSS,  $K^+$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  showed lower values during the baseflow period and all of them presented significant differences when compared with both raining phases (rising and descent phases) (see Table 2). In a first attempt, the relatively higher pH values in the baseflow can be attributed to the reduction of the influence of the rain water chemistry effect on river waters, since rainfall tends to have more acidic pH values. Rodrigues (2007) and Marques Jr. *et al.*(2018) showed the influence of the atmospheric plume from the metropolitan region of Rio de Janeiro at PARNASO's mountains. In addition, Silveira & Netto (1999) and several others authors reported relatively low pH values in the PARNASO rain waters. Similarly, the lower values of conductivity, nitrate and sulfate values in the waters of the baseflow phase reinforce this interpretation, since it is expected that both these anions would be present in higher concentrations in rain with anthropic influence.

The baseflow phase samples also tended to have relatively low concentrations of  $\text{SiO}_2$ , and in a general comparison considering all samples, both  $\text{SiO}_2$  and pH correlated negatively with all major elements. These relationships are shown in the first axis of ACP diagram (Figure 6), which explains 42.3% of the structured variation of data. These parameters formed three principal groups; the first one composed by pH,  $\text{SiO}_2$ , concerning the baseflow samples; and the second and the third, composed by  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , related to weathering processes and the influence of rain water in the waters of the PqR. Contrasting with all other elements,  $\text{SiO}_2$  showed the smallest vector, which is interpreted as an effect of the dilution “weathered silicates” caused by rainwaters.

The hydrochemistry of the “rising phase” and the “descent phase” showed several common characteristics. An exception was observed for pH and conductivity, in which values showed significant differences between the two phases (pH - ANOVA, rising phase x descent phase;  $p < 0.001$ ; conductivity - ANOVA, rising phase x descent phase;  $p < 0.05$ ). The general behavior of cations and anions reinforces the stronger influence of the rain in the river in both rising and descent phases in comparison with the base flow phase.



**Figure 6:** Principal component analysis of baseflow, rising and descent of the hydrographer of Paquequer river, Teresópolis, Rio de Janeiro, 2019. Where: 1 = SE1; 2 = SE2; 3 = SE3; 4 = SE4; 5 = SE5; R = rising phase; D = descent phase; 6B = Base flow; TDS = Total Dissolved Salts; TSS = Total suspended sediment; Disc = Discharge, T = Temperature; Cond = Conductivity.

The second axis of the PCA contributed with 20% of the total explication of data was composed by only one group of parameters formed by Temperature, Discharge, TSS, TDS and Conductivity. This group was majority composed by the “rising phase” samples. These parameters typically associated with mechanical erosion processes showed significant correlations only during this phase (eg. TSS x discharge; Pearson,  $r = 0.898$ ,  $p < .001$ ). This pattern highlights that particle transport occurs preferentially during the “rising phase”. The transport of large amounts of particles during the initial phase of rains due to the increase of river flow is a common feature of rain effects in rivers (Picouet *et al.* 2001). Duvert (2011) also showed that the transport of suspended sediments in small basins (3 to 12 km<sup>2</sup>) associated to rain events occurs in different time scales. According to him, 63 to 97% of the total exported load occurs in less than 2% of the time. The dynamics of the PqR particle transport during the monitored rain events agree well

with these data since it occurred very intensely in periods under direct influence of the rain. Thus, in this case, it is clear that the process of mechanical erosion occurs more intensely during the rising phase, at the beginning of the rain.

The results of this study allowed to emerge several patterns in the river hydrochemistry related to the “rain events”, which can be seen as a particular phase of the wet period. These patterns are directly related with periods with and without rain. Particle transport is associated with the initial period of the rain event (“rising phase”) while “rain chemistry” and “forest leaching” prevails over the chemical weathering in both rising and descent phases.

## CONCLUSION

The results of this study indicate that the average discharge of a rain event in the RPq, an upstream river, in a preserved area with a subtropical climate is the result of the accumulation of moisture in the soil and rainfall that occurred within 72 hours prior to the event. In addition, it was concluded that although TSS concentrations and discharge values show a strong correlation ( $r = 0.724$   $p < 0.5$ ), the amounts of TSS carried during rain events in relation to precipitation levels are not proportional. In the PqR, 50% of the sediments were transported during 1% of the 335 hours of the study period. It was concluded that the collection of samples during rain events is necessary to more accurately address the flow of TSS in upstream rivers of small hydrographic basins.

Another conclusion is that during the wet period, the PqR hydrochemistry is directly influenced by the atmospheric input. The element that undergoes the most changes during this period is  $\text{SiO}_2$ , which suffers the dilution effect. While the  $\text{Cl}^-$ , on the other hand, has its values increased due to the atmospheric contribution.

Also, we conclude that there is a variation in the hydrochemistry of the PqR between baseflow, the rising and descent of the hydrographer. This difference between phases occurs mainly between the baseflow and the moments of rising and descent. The Conductivity, TSS,  $\text{K}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  values increased significantly during the hydrographer's ascent phase when compared with the base flow. While between the rising and the descent there was a significant decrease only in conductivity and pH. And lastly, during the descent, the conductivity values of TSS,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  remained significantly higher than baseflow values, and

additionally, pH and  $\text{NO}_3^-$  were also significantly different, respectively lower and higher, than baseflow.

Finally, the atmospheric contribution, more specifically the rain, was the main controlling factor of the physical and chemical characteristics of the waters of the Paquequer River during the monitored period. The most apparent effects related to this factor in river waters were the dilution of silicates and the relative increase in ion concentrations such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ . This pattern denotes as the main factor the atmospheric contribution causing the cooling of the chemical weathering of rocks and soils of the drainage basin during the monitored period. It emerges as the second factor related to the control of the physical chemistry of Paquequer during the monitoring, the mechanical erosion, evidenced by the transport of particles, particularly associated with the “rise phase” of the hydrographer, that is, during the initial period of the rain events.

## BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

Ashby, M. F. (2013) Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão/ coordenadores Maria do Carmo Calijuri, Davi Gasparini Fernandes Cunha – Rio de Janeiro: Elsevier.

Boeger, M. R. T., Wisniewski, C. & Reissmann, C. B. Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. *Acta Bot. Brasilica* **19**, 167–181 (2005).

BRASIL (1997) Lei Federal n. 9.433 de 1997, Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9433.htm)>, acesso em: 13/07/2020.

BRASIL (2000) Lei Federal n. 9.985 de 2000, Regulamenta o art. 225, § 1º, incisos I, II, III e VII da

Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências. Disponível

em:<[https://www.mma.gov.br/images/arquivos/areas\\_protegidas/snuc/Livro%20SNUC%20PNAP.pdf](https://www.mma.gov.br/images/arquivos/areas_protegidas/snuc/Livro%20SNUC%20PNAP.pdf)>, acesso em: 13 de julho de 2020.

Costa, F. M. Análise por métodos hidrológicos e hidroquímicos de fatores condicionantes de bacias hidrográficas - Estudo de Casos no Quadrilátero Ferrífero. Dissertação de Mestrado Departamento de Geologia. UFOP. 2005.

Costa, F. M.; BACELLAR, L. A. P.; SILVA, E. F. Vertedores portáteis em microbacias de drenagem. REM: Revista da Escola de Minas [online]. Vol.60 (2), p 213-218. 2007.

Costa, A. C. S., Silveira, C. S., de Mello, W. Z., Alvim, R. B. & Pinto, C. B. D. Plagioclase dissolution rate in a Granite-Gneiss watershed of a moist tropical mountain forest. *Anu. do Inst. Geociencias***41**, 85–94 (2018).

Coyne, A., Seyler, P., Etcheber, H., Meybeck, M. & Orange, D. Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River. *Global Biogeochem. Cycles***19**, (2005).

Davis E.G., Naghettini M.C. (2000) Estudo de chuvas intensas no Estado do Rio de Janeiro. 2.ed. revista e ampliada. Brasília: CPRM/Serviço Geológico do Brasil.

Duvert, C., Gratiot, N., Némery, J., Burgos, A. & Navratil, O. Sub-daily variability of suspended sediment fluxes in small mountainous catchments - Implications for community-based river monitoring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.***15**, 703–713 (2011).

Geeraert, N. *et al.* Sediment yield of the lower Tana River, Kenya, is insensitive to dam construction: Sediment mobilization processes in a semi-arid tropical river system. *Earth Surf. Process. Landforms***40**, 1827–1838 (2015).

Gibbs, R. J., 1970, Mechanisms controlling world water chemistry: Science, v. 170, p. 795–840.

Grasshoff, K., Ehrhardt, M. e Kremling, K. (1999). Methods of Seawater Analysis. Wiley-VCH, Weinheim. 419p.

Guimarães, Vanessa Lemos de Oliveira (2018) Hidrogeoquímica fluvial de área montanhosa granítica-gnáissica florestada: subsídio a compreensão do processo de intemperismo na Serra dos Órgãos, RJ / Vanessa Lemos de Oliveira Guimarães. –Niterói : [s.n.].

Harriman, R.; Gillespie, E.; King, D.; Watt, A.W.; Christie, A.E.G.; Cowan, A.A.; Edwards, T., Short-term ionic responses as indicators of hydrochemical processes in the Allt a' Mharcaidh catchment, western Cairngonn, Scotland. *Journal of Hydrology*, 116: 267-285, 1990.

Highland, L. M.; Bobrowsky, P.. *O Manual de Deslizamento – Um Guia para a Compreensão de Deslizamentos*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2008. 176p.

Horbe, A. M. C.; LAGES, A. S.; MOQUET, J. S.; SANTOS, R. V.; SEYLER, P. Geochemistry of organic-rich river waters in Amazonia: Insights on weathering processes of intertropical cratonic terrain. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 65, p. 22- 35, 2016.

ICMBio (2007) Plano de Manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. In: Biodiversidade ICMBio (ed), Brasília, pp 365.

Imeson, A.C. & Jungerius, E. D. (1974) : Landscape stability in the Luxembourg Ardennes as exemplified by hydrological and (micro) pedological investigations of a Catena in an experimental watershed. *CATENA* 1, 273-295.

Loughnan, F.C. (1973) Kaolinite clay rocks of the Koogah Formation, New South Wales. *Journal Of The Geological Society Of Australia*, v.20, n.3, p.329-341.

Mast, M.A.; Drever, J.I. & Baron, J. 1990. Chemical Weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research*, 26(12): 2971-2978.

Mello, K. de, Valente, R. A., Randhir, T. O., & Vettorazzi, C. A. (2018). Impacts of tropical forest cover on water quality in agricultural watersheds in southeastern Brazil. *Ecological Indicators*, 93, 1293–1301. doi:10.1016/j.ecolind.2018.06.030



Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H. H. & Syvitski, J. P. M. (2003) Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob. Planet. Change*. doi:10.1016/S0921-8181(03)00018-3

Milliman, J. D.; Syvitski, J. P. M. *Geomorphic/Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean: The Importance of Small Mountainous Rivers*. (1992).

Monteiro, J. C.; Bacellar, L. A. P. Influência dos fatores geológicos, geomorfológicos e antrópicos da produção de fluxos de base em pequenas bacias hidrográficas na APA Cachoeira das Andorinhas, Ouro Preto (MG). *Revista Brasileira de Geomorfologia* v. 15, nº 2, pp.173-189. 2014.

Ovalle. A.R., Estudo geoquímico de águas fluviais da bacia do alto rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca, RJ. Dissertação de mestrado, UFF 60-. 1985.

Picouet, C., Hingray, B. & Olivry, J. C. Empirical and conceptual modelling of the suspended sediment dynamics in a large tropical African river: The Upper Niger river basin. *J. Hydrol.***250**, 19–39 (2001).

Pierce, R.S.(1967): Evidence of overland flow on forested watersheds. *Int. Syrup. Forest Hydrology*, 247-253.

Queiroz, Luiza Almeida Villar (2011) Hidrogeoquímica fluvial da bacia do rio Paquequer, Teresópolis-RJ / Luiza Almeida Villar de Queiroz. –Niterói :UFF. Programa de Geoquímica.

Rodrigues, R. de A. R., Mello, W. Z. de & Souza, P. A. de. Deposições atmosféricas de íons majoritários na bacia do alto curso do rio Paquequer - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, RJ. *Ciência e Conserv. na Serra dos Órgãos* (2007).

Rodrigues, V., Estrany, J., Ranzini, M., de Cicco, V., Martín-Benito, J. M. T., Hedó, J., & Lucas-Borja, M. E. (2017). Effects of land use and seasonality on stream water quality in a small tropical catchment: The headwater of Córrego Água Limpa, São Paulo (Brazil). *Science of The Total Environment*, 622-623, 1553–1561.

Schumm, L. (2003) Dinâmica de evolução de fragmentos de mata atlântica na bacia hidrográfica do rio Paquequer, município de Teresópolis – RJ. 100 f. Monografia de Graduação – Departamento de Biologia Animal e Vegetal, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Scholl, M. A. *et al.* Stable-isotope and solute-chemistry approaches to flow characterization in a forested tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Appl. Geochemistry* **63**, 484–497 (2015).

Silva Filho, E. V.; Ovalle, A. R.; Brown, I. F., Estudo biogeoquímico das entradas atmosféricas de Na, K, Ca e Mg na bacia do alto rio Cachoeira. Parque Nacional da Tijuca, Rio de Janeiro. In Congr. Bras. Geol., 33. Rio de Janeiro. 1984. Anais...Rio de Janeiro, SBG p 4729-4737, 1984.

Silva, M. C. S. Estudo da sustentabilidade do potencial mineral com utilização de SIG, na bacia hidrográfica do rio Paquequer, município de Teresópolis, RJ. 2004. 194f. Trabalho (Conclusão de curso de Geologia) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004

Silva, F. A. D. Análise da susceptibilidade a escorregamentos de massas na bacia hidrográfica do Rio Paquequer – Teresópolis – Estado do Rio de Janeiro, utilizando os modelos SINMAP e SHALSTAB. 2006. 99f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Silva, V. V. *et al.* (2006). Uso do Geoprocessamento como ferramenta para análise geocológica – o exemplo da bacia do Paquequer. In: CONGRESSO ACADÊMICO SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO CADMA, 2., 2006, Niterói. Anais... Niterói: 2006. 14p. CD ROM.

Silveira, C. S. & Coelho Netto, A. L. Hydrogeochemical Responses to Rainfall Inputs in a Small Rainforest Basin: Rio de Janeiro, Brazil. *Phys. Chem. Earth (A)* **24**, (1999).

Silveira, C.S. & Ramos, J.A.S. (2007) Análise espacial com SIG de parâmetros ambientais e comportamento hidrológico (chuva-vazão) de uma bacia

de drenagem montanhosa na Serra dos Órgãos: bacia do Paquequer Município de Teresópolis, RJ. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 8, n. 1, p. 23-34.

Silveira, C.S. & Souza, K.V. 2012. Relações Hidrológicas entre a Pluviosidade e a Vazão em uma Série Temporal (2007-2009) de uma Bacia de Drenagem de Uso Misto – Teresópolis, RJ, Brasil *Revista Geociências*, 31(3): 395-410.

Silveira, C. S., Maddock, J. E. L., De Mello, W. Z. & De Queiroz, L. A. V. (2014) Hidrogeoquímica de metais em Água fluvial: Fontes geológicas graníticas e gnáissicas-bacia do rio paquequer, teresópolis, estado do Rio de Janeiro. *Anu. do Inst. Geociencias* **37**, 39–47

Trugill, S.T., (1988) *Soil und vqerarion sysremr*. Nova York. Oxford University Press 21 lp.

Teodoro V. L. I., Teixeira D., Costa D. J. L., Fuller B. B. (2007) O conceito de bacia hidrográfica e a importância da caracterização morfométrica para o entendimento da dinâmica ambiental local. *REVISTA UNIARA*, n.20., p. 136-157.

Tupinambá, M.; Gontijo, A.; Silva, T.M.; Dias, D.A.; Menezes, P.T.L.; Mane, M.A.; Palermo, N.; Mello, R.P.; Silva, L.G.E.; Mota, M.; Almeida, C.G.; Heilbron, M.; Ferrasso-li, M.A.; Duarte, B.P.; Almeida, J.C.H.; Geraldés, M.C.; Valladares, C.; Conceição, F.R.; Salomão, M.S.; Benac, P.M.; Mello, R.S.; Pacheco, B.T.; Silva, H.M.O.C.; Gui-marães, P.V. & Silva, F.L. (2012) *Geologia e Recursos Minerais da Folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000*. Programa Geologia do Brasil. CPRM/UERJ. Belo Horizonte.

Tupinanbá, M.; Texeira, W. & Heilbron, M. (2013) *Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira entre o Neoproterozoico e o Paleozoico Inferior na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, Brasil*. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, 35(1): 140-151.

Zar J.H., (1984) *Biostatistical analysis*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, p. 620.