



## Taxa de Dissolução do Plagioclásio em uma Bacia de Drenagem Granito-Gnáissica de uma Floresta Ombrófila Densa Montana

### Plagioclase Dissolution Rate in a Granite-Gneiss Watershed of a Moist Tropical Mountain Forest

Amanda Cristine Santos da Costa<sup>1</sup>; Carla Semiramis Silveira<sup>1</sup>;  
William Zamboni de Mello<sup>1</sup>; Renata Barbosa Alvim<sup>1</sup> & Christiane Béatrice Duyck Pinto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, Departamento de Geoquímica, Campus do Valonguinho, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus do Valonguinho, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil

E-mails: costa.amandac@gmail.com; carla.semiramis.silveira@gmail.com;  
wzamboni@id.uff.br; renatabalvim@gmail.com; cbduyck@id.uff.br

Recebido em: 23/02/2018 Aprovado em: 20/06/2018

DOI: [http://dx.doi.org/10.11137/2018\\_2\\_85\\_94](http://dx.doi.org/10.11137/2018_2_85_94)

#### Resumo

Uma área de 180 ha na cabeceira da bacia hidrográfica do Paquequer, sistema de drenagem situado no município de Teresópolis, foi selecionada para avaliação do intemperismo químico a partir de amostras de água fluvial coletadas em fevereiro e agosto de 2013 em substrato granito-gnáissico e local livre de influência antrópica direta, por estar inserido no Parque Nacional da Serra dos Órgãos. A área estudada possui cobertura de mata nativa, altitude variando de 1100 a 1900 m e precipitação média anual de 2800 mm. Os elementos dissolvidos (Na, Mg, Ca, K, Al, Si) foram determinados por espectrometrias atômicas com plasma indutivamente acoplado e os ânions Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, por cromatografia iônica. Esses resultados, assim como os dados de concentração de compostos nitrogenados e fosfatados (Alvim, 2016), de deposição atmosférica local (Rodrigues, 2006) e de composição litogeoquímica (Zorita, 1979; Tupinambá, 1999; Tupinambá *et al.*, 2012) foram usados para gerar o modelo de dissolução de minerais, empregando o software PHREEQC. O balanço de massa apontou o Na como principal espécie química produto de intemperismo. Os dados mineralógicos mostram plagioclásio, quartzo, k-feldspato e biotita como mais abundantes no substrato, dentre os quais, unicamente o plagioclásio possui sódio em sua composição. De acordo com a série de Goldich (estabilidade mineral ao intemperismo), o plagioclásio foi identificado como principal mineral intemperizado desta assembleia, sendo consumido em uma taxa de 649 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> formando os minerais caulinita e gibbsita, e contribuindo com a liberação de no mínimo 818 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> e no máximo 1490 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de sílica dissolvida (valor medido). Considerando o plagioclásio como o principal mineral responsável pelo fluxo de Na, a partir de cálculos estequiométricos associados à proporção de Si, estimou-se que a partir do intemperismo apenas do mineral plagioclásio, o solo deveria ser composto por 14% de caulinita e 86% de gibbsita em percentual molar relativo às duas fases minerais, o que está de acordo com os valores determinados no solo por difração de raio X (7% caulinita e 93% gibbsita).

**Palavras-chave:** Hidrogeoquímica fluvial; Intemperismo químico; Caulinita; Gibbsita; Solos tropicais

#### Abstract

A 180 ha area in the headwater of Paquequer watershed, a drainage system located at the Teresópolis municipality, was selected for the evaluation of chemical weathering from collected river water samples in February and August 2013 in a granitic-gneissic substrate free of direct anthropogenic influence for being located in a conservation unit (Serra dos Órgãos National Park). The study area has a native forest cover, an altitude range of 1100-1900 m and an average annual rainfall of 2800 mm. The dissolved elements (Na, Mg, Ca, K, Si, Al) were analyzed by inductively coupled plasma spectrometries and the anions Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, by ion chromatography. These results, combined with the concentration data of nitrogen and phosphorus compounds (Alvim, 2016), the atmospheric deposition (Rodrigues, 2006), and the litogeochemistry (Zorita, 1979; Tupinambá, 1999; Tupinambá *et al.*, 2012) were used to generate the dissolution model of mineral, employing the PHREEQC software. The mass balance indicate Na as the main chemical specie due to weathering. Mineralogical data show plagioclase, quartz, k-feldspar and biotite as substrate's most abundant minerals, among which only plagioclase has sodium in its composition. According to Goldich's series (mineral stability to weathering), plagioclase was identified as the main weathered mineral in this assemblage, being consumed at a rate of 649 mol ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup> and forming the minerals kaolinite and gibbsite, with the release of a minimum of 818 mols ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup> and a maximum of 1490 mols ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup> of dissolved silica in the river (measured value). Considering plagioclase as the main mineral responsible for Na flux in the basin, stoichiometric calculations in association with Si ratio, it was estimated that only from the plagioclase weathering, the soil should be composed by 14% of kaolinite and 86% of gibbsite in percentage relative of the two mineral phases. The quantitative analysis of the mineralogy (Rietveld method) confirmed the calculations, showing a soil composition 7% kaolinite e 93% gibbsite, and attested the importance of plagioclase weathering in fluvial hydrogeochemistry and soil composition.

**Keywords:** Stream-water hydrogeochemistry; Chemical weathering; Kaolinite; Gibbsite; Tropical Soils

## 1 Introdução

Em sistemas fluviais, a concentração de grande parte dos elementos maiores dissolvidos na água tem sua fonte principal no intemperismo de silicatos (Meybeck, 2003). O intemperismo químico é um dos fenômenos fundamentais da geoquímica de superfície, responsável, em parte, pela composição dos solos e que, sucedido e/ou concomitante ao processo de erosão, resulta na desagregação e remoção de partículas da superfície terrestre. (Teixeira *et al.*, 2000). O cálculo de balanço de massa é considerado uma das mais confiáveis metodologias para determinação das taxas de intemperismo do material geológico em escala de pequena bacia de drenagem (Velbel, 1985; Clayton, 1988). Essa abordagem envolve a determinação dos fluxos de entrada (*input*) de elementos dissolvidos através do aporte atmosférico e de saída (*output*) de substâncias dissolvidas e em suspensão nas águas fluviais, principalmente.

O trabalho clássico de Garrels & Mackenzie (1967) em Sierra Nevada foi pioneiro e inspirou uma grande quantidade de estudos posteriores ao utilizar dados geoquímicos de uma nascente na reconstituição de reações de decomposição mineral. Cleaves *et al.* (1970) realizaram importante contribuição ao trabalhar com fluxos elementares (carga normalizada pela área) introduzindo tempo e taxa, além de considerar o fator biomassa no estudo de balanço de massa entre solutos.

Apesar de décadas de estudo acerca de processos intempéricos, poucos são dedicados a bacias formadas por granitóides, rochas que representam aproximadamente 25% da superfície terrestre (Oliveira *et al.* 2003), menos ainda a bacias graníticas em ambientes de clima tropical, que apresentam relevância por serem regiões onde as condições de temperatura e precipitação atuam a favor da intensidade desses processos. Estudos no Brasil concentram-se principalmente na Bacia Amazônica, caracterizada pelo seu clima equatorial e variação litológica que abrange rochas sedimentares, ígneas e metamórficas (Gibbs, 1967; Mortatti & Probst, 2003; Horbe *et al.*, 2016).

O presente trabalho objetiva estimar através da aplicação de cálculos de balanço de massa, a taxa

de intemperismo do material geológico, de constituição granito-gnáissica de uma sub-bacia de 180 ha no alto curso do rio Paquequer (Teresópolis, RJ). A bacia hidrográfica foi selecionada por estar inserida em uma unidade de conservação (PARNASO – Parque Nacional da Serra dos Órgãos), garantindo a inexistência de fonte de contaminação antrópica direta, além de vegetação em clímax de maturidade, o que configura uma condição de equilíbrio dinâmico (*steady state*) do fator biomassa. Outro fator relevante para a seleção da área é a disponibilidade de dados de estudos anteriores (Rodrigues, 2006; Alvim, 2016) que complementam e auxiliam o atual.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Área de Estudo

A sub-bacia estudada, cuja área é de aproximadamente 180 ha, representa uma parcela do alto curso do rio Paquequer e encontra-se inserida nos limites do PARNASO. Ao sair do PARNASO, o rio Paquequer atravessa a cidade de Teresópolis, onde recebe elevada carga de esgoto urbano, assim como de outras pequenas comunidades do município, até desaguar no rio Preto, afluente do Piabanha, formador de uma bacia de 200 mil ha da margem direita do rio Paraíba do Sul (Figura 1). O clima mesotérmico brando da região é caracterizado por temperatura e precipitação média anual de 18°C e pluviosidade média de 2.800 mm (FIDERJ, 1978), dados de uma estação meteorológica dentro do PARNASO, localizada cerca de 1,5 km a leste-nordeste do setor de menor altitude da sub-bacia estudada.

A geologia é constituída por granitos e gnaiesses de três unidades geológicas: Suíte Serra dos Órgãos (41%), formada por granada-hornblenda-biotita gnaiesses graníticos a tonalíticos (Valladares *et al.*, 2012); Suíte Nova Friburgo (35%), composta de biotita-granitos de composição monzogranítica (Tupinambá *et al.*, 2013); e Complexo Rio Negro (24%) descrito como um gnaisse de grão grosso, composição tonalítica (maioria), granodiorítica e granítica, com enclaves máficos microgranulares intensamente deformados e migmatizados (Tupinambá *et al.*, 2012). As composições litogeoquímicas encontram-se na Tabela 1.

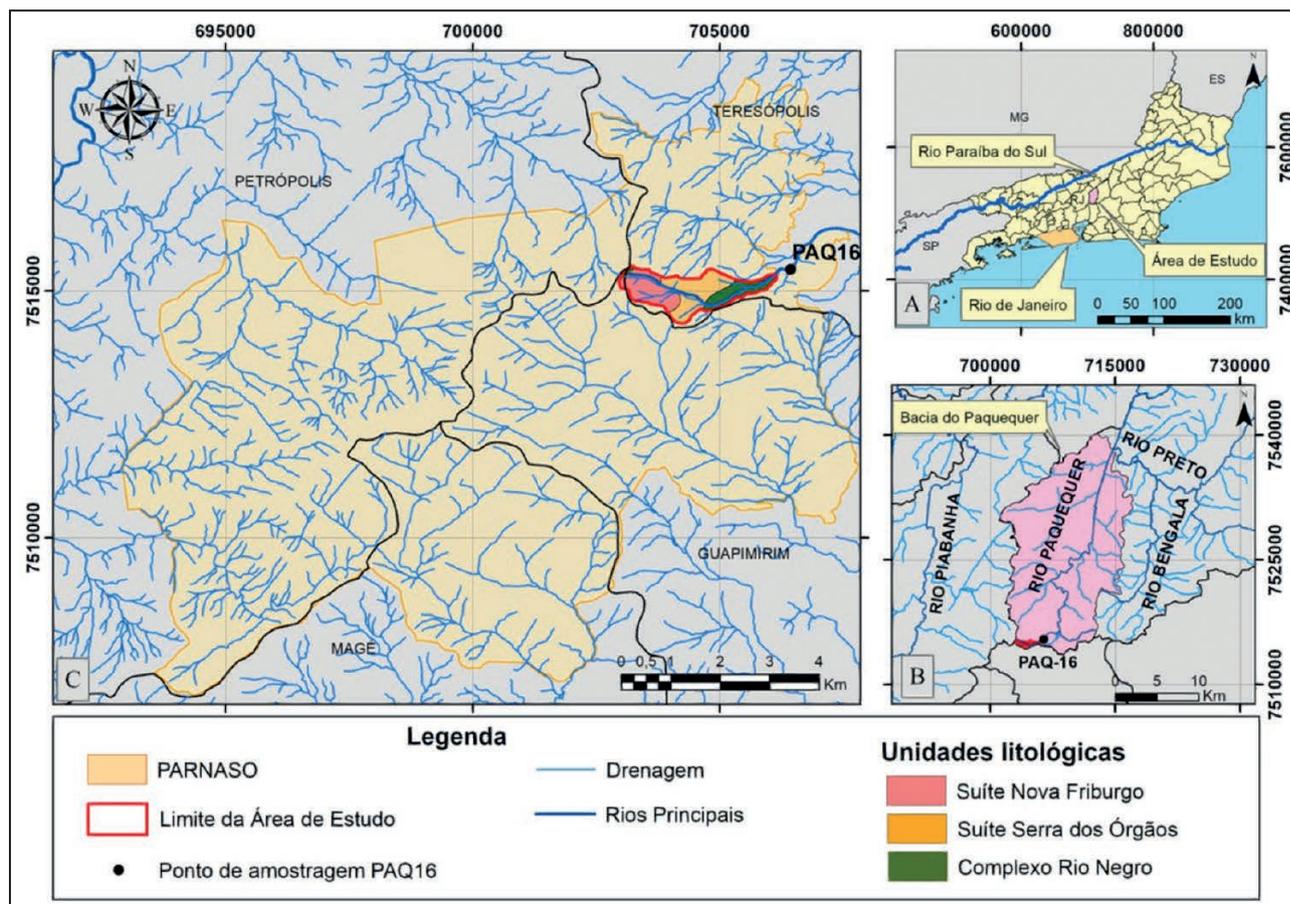


Figura 1 Localização da área de estudo e ponto de amostragem de águas fluviais (PQ16). (A) Localização da bacia do Paquequer em relação ao município do Rio de Janeiro. (B) Limite da sub-bacia de estudo na cabeceira da bacia do Paquequer em relação às principais drenagens da região. (C) Litologias da área de estudo e localização em relação ao PARNASO.

(%)	Complexo Rio Negro <sup>a</sup>	Suíte Nova Friburgo <sup>b</sup>	Suíte Serra dos Órgãos <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub>	61 (±7,3)	67 (±0,9)	69 (±3,1)
CaO	6,2 (±2,0)	2,3 (±0,3)	3,2 (±1,0)
Na <sub>2</sub> O	3,7 (±1,3)	2,9 (±0,1)	3,8 (±0,2)
K <sub>2</sub> O	1,6 (±0,5)	5,8 (±0,3)	3,2 (±1,0)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2 (±0,1)	0,1 (±0,1)	0,1 (±0,1)

Tabela 1 Composição percentual dos óxidos mais abundantes nas principais litologias da área de estudo. Dados extraídos de <sup>a</sup> (Tupinambá, 1999) (n = 14); <sup>b</sup> (Zorita, 1979) (n = 7) e <sup>c</sup> (Tupinambá, 2012) (n = 14).

Dados de mineralogia levantados para as rochas do Complexo Rio Negro e Suíte Nova Friburgo mostram plagioclásio, quartzo e k-feldspato como minerais mais abundantes (Tabela 2). A composição mineralógica da Suíte Serra dos Órgãos é similar a estas.

(%)	Complexo Rio Negro <sup>a</sup>	Suíte Nova Friburgo (Granito Andorinha) <sup>b</sup>
Plagioclásio	43	26
Quartzo	21	25
k-feldspato	9,2	37
Biotita	11	11
Hornblenda	11	0
Titanita	1,8	0,2
Outros	2,8	1,2

Tabela 2 Composição mineral média das rochas do Complexo Rio Negro e Granito Andorinha.

Dados extraídos de <sup>a</sup> Valeriano *et al.* (2012), <sup>b</sup> Almeida (2010).

A classe de relevo predominante varia de fortemente ondulado a montanhoso (declividade entre 20% e 75%) com um menor percentual (10%) de área com relevo escarpado (declividade > 75%). A vegetação faz parte do ecossistema Mata Atlântica,

sob domínio de floresta Ombrófila Densa Montana e Altomontana. As fisionomias vegetais variam de acordo com a altitude. A maior parte da bacia possui cota acima de 1500 m e está associada à floresta pluvial Altomontana de porte médio e vegetação de porte herbáceo-arbustivo desenvolvido sobre os afloramentos rochosos (ICMBio, 2017). A área é coberta por florestas (83%) e afloramento rochoso (17%). Há escassez de solos, havendo predominância de afloramentos rochosos adjacentes a Cambissolos (Háplico Ta de textura média associado a Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, e Neossolo Litólico distro-úmbrico), com pouca presença de Neossolos (Litólico distro-úmbrico de textura média associado a Gleissolos) e Latossolos (Amarelo distrófico de textura média) (EMBRAPA, 2008).

## 2.2 Coleta e Tratamento de Amostras

Dois campanhas de amostragem de água fluvial foram realizadas, uma em fevereiro e outra em agosto de 2013, visando abranger o período úmido e de estiagem respectivamente. Nos dois períodos, as amostras foram coletadas em duplicata. No laboratório, uma fração das amostras foi filtrada em filtro de acetato (Millipore, Bedford, EU) de 0,22  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, acidificada com ácido nítrico (65.8% v/v, p.a., Vetec, Brasil, subdestilado duas vezes, até pH em torno de 1) e refrigerada. Na, Mg, Ca, K e Si foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: ICP OES, modelo Optima 7300 DV), enquanto que outros elementos, como Al, que podem ser encontrados em concentrações da ordem da dezena de  $\text{ng mL}^{-1}$  foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: ICP-MS, modelo Elan DRC-II, Ambas: Perkin Elmer, EU). A outra fração foi filtrada, não acidificada e congelada para a análise de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  por cromatografia de íons (modelo 733 com módulos 709, 762 e 753 e coluna Metrosep a Supp 5 250/4.0, Metrohm, Herisau, Suíça). A concentração de  $\text{HCO}_3^-$  foi considerada como valor necessário para zerar o erro do balanço iônico envolvendo as espécies  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Em relação às amostras duplicata, 64% das análises mostraram coeficiente de variação inferior a 20%

(Ferreira, 1991). Dados relativos à concentração de N, P, vazão, temperatura, Eh e pH foram extraídos de Alvim (2016).

A medida de vazão instantânea foi realizada pelo método proposto por Hindi *et al.* (1998). Os fluxos fluviais para cada campanha de amostragem foram determinados a partir da multiplicação da vazão pela concentração, e normalização pela área da bacia (Stallard, 1995). Posteriormente calculou-se a média aritmética dos fluxos fluviais de verão e inverno para a utilização nos cálculos. Dados de fluxo atmosférico foram extraídos de Rodrigues (2006).

Dois amostras compostas dos primeiros 10 cm de solo, extraídas abaixo da serapilheira, foram coletadas para análise mineralógica por difração de raios X (tubo de Cu, 3-100°, passo de 0,02 e tempo de leitura de 0,3 s) (BRUKER D8 ADVANCE, com detector LYNXEYE). Para esta análise a matéria orgânica foi retirada e utilizou-se a fração de tamanho inferior a 0,063  $\mu\text{m}$  (silte e argila) por ser mais representativa dos processos de intemperismo. A quantificação mineralógica foi feita pelo método de Rietveld com o software TOPAS após a identificação das fases presentes.

A determinação dos índices de saturação foi feita com a utilização do *software* PHREEQC (pH-REdox-EQuilibrium), onde os dados de entrada foram temperatura, pH, pE e concentrações em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Al,  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Cl<sup>-</sup>, K, Mg,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Na,  $\text{SO}_4^{2-}$  e Si).

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Hidrogeoquímica Fluvial

Os resultados das vazões medidas, dos parâmetros físico-químicos e das concentrações das substâncias dissolvidas encontram-se na Tabela 3.

Exceto pelo bicarbonato, o silício é a espécie química de concentração mais abundante em solução, já que as rochas da bacia são compostas essencialmente por minerais silicáticos. Em contrapartida, a escassez de minerais ferromagnesianos torna o magnésio uma das espécies química em menor concentração. O alumínio também possui baixa

Concentração Fluvial (mmol l <sup>-1</sup> )		Fevereiro	Agosto
	Vazão (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0,12	0,02
	Eh <sup>a</sup>	99	16
	T (°C) <sup>a</sup>	18	14
	pH <sup>a</sup>	5,3	6,3
	Na	13,1	20,1
	Mg	2,72	2,46
	Si	39,1	83,7
	K	8,80	8,95
	Ca	15,8	13,8
	Cl <sup>-</sup>	23,1	24,2
	S <sup>a</sup>	23,8	10,7
	N <sup>a</sup>	7,90	7,59
	HCO <sub>3</sub> <sup>-b</sup>	94,3	149
Al <sup>3+</sup>	3,40	1,55	

Tabela 3 Vazão, parâmetros físico-químicos e concentrações das substâncias dissolvidas medidas na cabeceira do rio Paquequer. <sup>a</sup> Valores extraídos de Alvim (2016) ; <sup>b</sup> Valor calculado a partir do balanço iônico

concentração, pois o Al(OH)<sub>3</sub> é a forma aluminosa predominante em águas doces superficiais, cuja solubilidade é maior quando o pH é inferior a 4 e superior a 8 (Carvalho, 1995). A predominância de plagioclásio explica, em parte, as maiores concentrações de Na e Ca na água fluvial, ao passo que, a menor concentração de potássio é devido a sua origem estar associada à alteração de minerais mais resistentes ao intemperismo como microclina e micas. O cloreto e sulfato têm origens relacionadas às emissões marinhas, como fontes naturais, e à queima de combustíveis fósseis, como principais fontes antrópicas (sulfato). O nitrato se forma a partir da oxidação de óxidos de nitrogênio, produzidos na atmosfera nas ocorrências de raios e emitidos dos solos naturais, e de processos de combustão. O íon bicarbonato está associado à dissociação parcial do ácido carbônico, que se forma a partir da dissolução do dióxido de carbono atmosférico e produzido pelos processos de decomposição da matéria orgânica.

Os índices de saturação mineral, determinados pelo modelo PHREEQC encontram-se na Tabela 4.

Amostra	Ca-Montmorillonita	Gibbsita	Illita	Caulinita
PQ16-FEV	-1,21	1,52	-4,42	2,74
PQ16-AGO	2,66	2,48	0,08	5,41

Tabela 4 Índices de saturação calculados com o uso do software PHREEQC.

Os resultados do modelo mostram que a montmorillonita não apresentou um padrão comum em ambas as coletas (sub-saturação em fevereiro e saturação em agosto), a illita apresentou valores negativos ou próximos de zero, enquanto a caulinita e a gibbsita apresentaram valores sempre superiores a zero (Tabela 4). Desta forma a caulinita e a gibbsita foram consideradas como fases cristalizadas estáveis neste solo.

### 3.2 Balanço de Fluxo e Cálculo de Intemperismo

Os fluxos médios de saída dos elementos por escoamento superficial, calculados com base nos dados de vazão instantânea e concentração, obtidos nas campanhas de fevereiro e agosto, representam os fluxos de base da bacia sem levar em consideração as subidas da hidrógrafa (picos de vazão alta) durante os eventos de precipitação. Uma forma de corrigir essa incongruência é assumir um fluxo de saída de cloreto (Cl<sup>-</sup>) igual ao de sua entrada atmosférica, com base em seu comportamento conservativo, ou seja, ausência de minerais que atuem como fonte e de processos geoquímicos que o retenham na bacia. Sendo assim utilizou-se o valor da razão entre o fluxo de entrada (via atmosfera) e o fluxo medido de saída (fluvial) de Cl<sup>-</sup> como fator de correção dos fluxos dos demais elementos (Mast *et al.*, 1990). Dessa forma observa-se um excedente de 53% de Cl<sup>-</sup> em relação ao fluxo médio medido, que é atribuído à não abrangência das vazões mais altas provocadas por chuvas de diversas intensidades.

Os fluxos de entrada de espécies químicas através da deposição atmosférica disponíveis para a área de estudo (Rodrigues, 2006), os fluxos fluviais medidos e normalizados (multiplicados por um fator de 2,1 considerando o caráter conservativo do Cl<sup>-</sup>), e aqueles já subtraídos do aporte atmosférico, aos quais se atribui o intemperismo químico como fonte exclusiva, encontram-se apresentados na Tabela 5.

Os resultados atribuídos ao intemperismo mostram que os maiores fluxos foram, nesta ordem, os de Si, Na e Ca. O fluxo de Si se assemelha aos observados em outras bacias de litologia granítica (Feller & Kimmins, 1984; Shimada *et al.*, 1993; Hirata & Muraoka, 1993; Fernandes *et al.*, 2016). O Mg

Elemento	Fluxo Atmosférico <sup>a</sup>	Fluxo Fluvial <sup>b</sup>	Razão	Fluxo Fluvial Normalizado	Intemperismo Químico
N <sup>c</sup>	857	493	2,1	1040	183
S	344	262		553	210
Cl	479	227		479	0
Na	283	328		692	409
K	200	71		150	-49,9
Mg	103	56		118	14,8
Ca	152	118		250	97,6
Si	0	707		1490	1490

Tabela 5 Correção dos fluxos fluviais a partir da razão entre o fluxo de cloreto por aporte atmosférico e o fluxo de cloreto fluvial medido e balanço de entrada e saída das espécies químicas (intemperismo químico). Unidade: mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>

Fonte: <sup>a</sup>Rodrigues (2006); <sup>b</sup>Média dos fluxos de fevereiro e agosto de 2013; <sup>c</sup>N = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Alvim (2016).

apresentou comportamento próximo ao conservativo e o K mostrou fluxo com valor negativo, o que aparentemente sugere sua retenção na bacia.

Na normalização, assume-se comportamento idêntico para todas as espécies químicas, dissolvidas, durante a elevação das vazões. Ovalle (1985) e Silveira et al. (1999) mostraram que durante a hidrografia as concentrações de Na e Si seguem comportamento muito semelhante ao de Cl<sup>-</sup>, com queda de concentração provocada possivelmente pelo aumento do volume de água de chuva. Por outro lado, observaram aumento das concentrações de Ca, Mg e K, que pode ser atribuído à lavagem da copa das árvores e da serapilheira. Sendo assim, no caso desses três elementos, crê-se que a normalização possa ter subestimado suas perdas durante as hidrógrafas.

Há uma grande variedade de minerais silicáticos contribuindo com o fluxo de Si, mas o aporte de Na é atribuído principalmente ao plagioclásio, e secundariamente à hornblenda e às pertitas de feldspatos alcalinos. Como fonte principal destes elementos elegeram-se o plagioclásio, pois além de ser um dos minerais mais abundantes nestas rochas (predominante no Complexo Rio Negro e segundo mais abun-

dante na Suíte Nova Friburgo), é muito mais suscetível ao intemperismo do que os feldspatos alcalinos. Desta forma assumiu-se que subtraindo o fluxo da influência atmosférica, todo o Na presente em solução teve origem no intemperismo do plagioclásio.

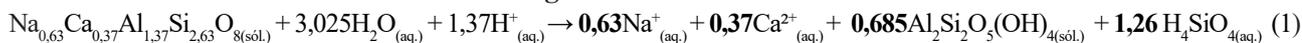
De acordo com Klein & Hurlbut (1985), a composição geral dos plagioclásios segue a fórmula padrão Na<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Al<sub>y+1</sub>Si<sub>x+2</sub>O<sub>8</sub>. Devido à ausência de dados específicos referentes à composição dos plagioclásios das principais unidades litológicas da área, foi estabelecido, com base nos dados ponderados de geoquímica (% de Na e Ca) das rochas da bacia, um plagioclásio com a seguinte composição teórica (Tabela 6): Na<sub>0,63</sub>Ca<sub>0,37</sub>Al<sub>1,37</sub>Si<sub>2,63</sub>O<sub>8</sub>. Este plagioclásio é coerente com o intervalo composicional observado na literatura (Tupinambá, 1999) que abrange plagioclásios intermediários (labradorita), à mais sódicos (oligoclásio).

Unidade Litológica	Área (%)	mol	
		Na	Ca
Complexo Rio Negro	24	0,12	0,11
Suíte Nova Friburgo	34	0,09	0,04
Suíte Serra dos Órgãos	42	0,12	0,06
Média ponderada pela área		0,11	0,06
Percentual		63	37

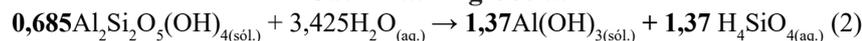
Tabela 6 Determinação do plagioclásio teórico levando em consideração as concentrações de Na e Ca nas principais litologias da área.

A interpretação do balanço de fluxo (Tabela 5) conjuntamente com a mineralogia das rochas da bacia e a susceptibilidade mineral ao intemperismo, definiu o plagioclásio como principal mineral intemperizado, enquanto que a determinação dos índices de saturação pelo PHREEQC identificou os minerais caulinita e gibbsita como principais fases estáveis no solo. A partir dessas definições, indica-se as reações de intemperismo do plagioclásio formando caulinita e gibbsita, e da biotita formando gibbsita, como as principais atuantes no meio (eq. 1, 2, 3).

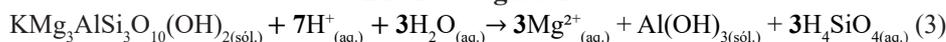
#### Plagioclásio → caulinita



#### Caulinita → gibbsita



#### Biotita → gibbsita



Para o cálculo das reações de intemperismo do plagioclásio (Tabela 7) considerar-se-ia os fluxos de Na, Si e Ca. Entretanto, pela provável subestimativa do fluxo de Ca e devido ao Si possuir outras possíveis fontes (demais minerais silicáticos), o Na<sup>+</sup> foi utilizado como espécie química limitante para a quantificação do intemperismo do plagioclásio. Dessa forma, utilizando-se o fluxo fluvial de Na<sup>+</sup> e as devidas proporções estequiométricas, calculou-se que o fluxo de plagioclásio alterado para caulinita (reação 1) ou para gibbsita (reação 2) equivale a 649 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (linhas I e II, Tabela 7).

	(mol ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )	Si	Na	Ca	Mg	Consumo	Forma
	Fluxo fluvial	1490	409	98	14,8	-	
<b>Intemperismo com Na como limitante</b>							
I	Plagioclásio para caulinita	818	409	240	-	649 Plagioclásio	445 Caulinita
II	Plagioclásio para gibbsita	1710	409	240	-	649 Plagioclásio	889 Gibb-sita
<b>Intemperismo com Mg como limitante</b>							
III	Biotita para gibbsita	14,8	-	-	14,8	4,9 Biotita	4,9 Gi-bbsita
<b>Intemperismo com Si como limitante</b>							
IV	Caulinita para gibbsita	674	-	-	-	337 Caulinita	674 Gi-bbsita

Tabela 7 Fluxos de intemperismo determinados a partir das relações estequiométricas observadas para a situação de hidrólise parcial (linha I) e hidrólise total (linha II) do plagioclásio, e hidrólise total (linha III) da biotita. A linha IV mostra os fluxos determinados em cálculo que considera todo fluxo fluvial como originado do intemperismo do plagioclásio.

Considerando-se, a partir do fluxo de Na<sup>+</sup>, o intemperismo do plagioclásio para caulinita somente (hidrólise parcial, equação 1), o fluxo fluvial de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> calculado seria de 818 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, o que representa 55% do fluxo fluvial (linha I, Tabela 7). Considerando-se, nesse caso, o fluxo de Na<sup>+</sup> gerado pelo intemperismo de plagioclásio para gibbsita (hidrólise total, equação 2), o fluxo de Si calculado na saída seria de 1710 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, valor 14% superior ao fluxo fluvial medido (linha II, Tabela 7). Neste contexto, a ocorrência exclusiva de hidrólise parcial do plagioclásio pode ser considerada uma si-

tuação mínima e a ocorrência exclusiva de hidrólise total, uma situação máxima, sendo mais plausível uma situação intermediária aos dois cenários, visto que o fluxo fluvial medido de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foi 1490 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

A hidrólise parcial é insuficiente para explicar todo o fluxo fluvial de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> restando um fluxo de 674 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. A partir das proporções estequiométricas (equação 2) calcula-se que o fluxo remanescente de sílica dissolvida tem origem na alteração de 337 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de caulinita para a formação de 674 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de gibbsita (linha IV, Tabela 7), alcançando a totalidade de 1490 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> medido na bacia. Dessa forma, 108 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (27,8 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) de caulinita permanecem estáveis no solo enquanto 673 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (52,5 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) de gibbsita são formados. Isso significa que, em proporção molar, considerando apenas a formação de caulinita e gibbsita (108 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> e 673 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, respectivamente) o solo deve possuir composição equivalente a 14% de caulinita e 86% de gibbsita em percentual relativo às duas fases minerais.

Da mesma forma, O fluxo de Ca<sup>2+</sup> calculado a partir do fluxo medido de Na<sup>2+</sup> e atribuído exclusivamente ao intemperismo do plagioclásio (Tabela 7) é quase 4 vezes acima do fluxo fluvial medido (Tabela 5), o que pode ser explicado em virtude de que a normalização aplicada atribui comportamento idêntico a todas as espécies químicas durante os períodos de subida da hidrógrafa, momento em que o Ca<sup>2+</sup> e algumas outras espécies (e.g. K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) têm seus fluxos de saída mais elevados, diferentemente do Na<sup>+</sup> e do H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Ovalle, 1985; Silveira *et al.*, 1999).

No caso do Mg<sup>2+</sup>, atribuiu-se sua origem exclusivamente à biotita, o principal mineral presente na geologia local que o contém. Aplicando-se o fluxo de Mg<sup>2+</sup> medido, normalizado e descontado do aporte atmosférico (14,8 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) à equação 3, determina-se uma taxa de intemperismo químico da biotita de 4,9 mol ha ano<sup>-1</sup>, resultando em igual valor de produção de gibbsita, e 14,9 mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (linha III, Tabela 7). Esse fluxo de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> é duas ordens de grandeza inferior àquele obtido da alteração do plagioclásio, tratando-se, portanto de

valor pouco significativo no resultado do balanço final. Contudo este valor pode estar subestimado, pelo fato que o  $Mg^{2+}$ , assim como o  $Ca^{2+}$  e  $K^+$ , tem seu fluxo mais alto nos períodos de subida da hidrógrafa. Isso explica o valor negativo do fluxo de  $K^+$  medido, normalizado e descontado o aporte atmosférico ( $-49,9 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ), além da maior resistência dos feldspatos potássicos, seus principais precursores, ao intemperismo químico. Uma parcela do potássio que sai da bacia encontra-se na forma de partículas de feldspatos potássicos (Brandão, 2015).

### 3.3 Composição Mineralógica do Solo

A composição mineralógica das amostras de solo da cabeceira do rio Paquequer é apresentada na Tabela 8, onde se verifica a predominância dos minerais caulinita, gibbsita e goethita (75-80%) e proporções menores de quartzo, feldspatos potássicos e plagioclásio. Convertendo-se a porcentagem em massa da caulinita e gibbsita para mol do mineral por massa de solo (caulinita =  $0,048 \text{ mol}/100 \text{ g}$ ; gibbsita =  $0,64 \text{ mol}/100 \text{ g}$ ), obtém-se uma proporção molar entre caulinita e gibbsita de 7,0% e 93%.

Amostra	Caulinita	Gibbsita	K-feldspato	Plagioclásio	Quartzo	Goethita	GOF*
SP2A	13	51	11	3	8	15	1,93
SP2B	12	49	14	2	10	14	1,97

Tabela 8 Composição mineralógica (percentual em massa) dos solos feita por DRX

\*Good of fitness (Padrão de refinamento).

Estes valores são muito próximos aos obtidos a partir dos cálculos estequiométricos do intemperismo químico do plagioclásio para a cabeceira do Paquequer, confirmando a importância deste mineral como principal precursor da gibbsita e caulinita neste local. A elevada proporção de gibbsita em relação à caulinita pode estar relacionada à elevada pluviosidade verificada nesta área. Essa hipótese é corroborada ao se comparar à composição mineralógica do solo da microbacia que constitui a cabeceira do rio Santo Antônio (Vale do Cuiabá, município de Petrópolis), constituído de 44% de caulinita e 56% de gi-

bbsita em percentual relativo às duas fases minerais (Santos, 2016), localizada a aproximadamente 8 km a NNW da cabeceira do Paquequer, de composição litológica similar e precipitação média anual 1000 mm inferior à da cabeceira do Paquequer.

### 4 Conclusões

Estudou-se o processo de intemperismo químico, através do fluxo fluvial e espécies químicas, em uma microbacia de 180 ha, que constitui a cabeceira do rio Paquequer, situada em uma unidade de conservação federal na Serra dos Órgãos (RJ), onde a pluviosidade anual é de 2800 mm. Utilizando dados de concentração e vazão de medidas realizadas no período das chuvas e no período de estiagem, e a área do trecho da bacia estudada, determinaram-se os fluxos de saída fluvial de  $H_4SiO_4$  (sílica dissolvida),  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Estes resultados foram normalizados levando-se em consideração o comportamento conservativo do  $Cl^-$  e descontados os aportes atmosféricos. Em virtude do maior fluxo de  $H_4SiO_4$  e  $Na^+$  em relação aos demais íons, considerou-se que as principais reações de intemperismo químico seriam as hidrólises parcial ou total do plagioclásio, tendo como produto final sólido os minerais caulinita e gibbsita, respectivamente. Dessa forma, foram calculados os fluxos mínimo e máximo de  $H_4SiO_4$ , equivalentes a 818 e  $1710 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , sendo que este último supera em 14% o valor medido e normalizado de  $1490 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , sendo assim, este último foi adotado como valor máximo. Além disso, estimou-se que o solo da microbacia é composto por 14% de caulinita e 86% de gibbsita em percentual molar relativo às duas fases minerais, valores bastante próximos aos percentuais determinados por difração de raios X, 7% caulinita e 93% gibbsita. Confirmou-se então que intemperismo químico do plagioclásio ( $649 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) é o principal processo responsável tanto pela composição hidrogeoquímica fluvial quanto pela composição mineralógica do solo em uma microbacia de drenagem granito-gnáissicas, com cobertura florestal natural e com elevada pluviosidade.

As taxas de intemperismo químico da biotita e do feldspato potássico são subestimadas em virtude dos baixos fluxos de  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  verificados após a

normalização, assumindo-se o caráter conservativo do Cl<sup>-</sup>, e subtração dos fluxos atmosféricos desses íons. Isso ocorre provavelmente devido ao comportamento distinto do Cl<sup>-</sup> em relação aos do Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> durante os picos de vazão, quando as concentrações de Cl<sup>-</sup> diminuem e as Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> crescem. Especialmente no caso do potássio, a subestimativa pode estar relacionada também à saída do elemento da bacia através de partículas de feldspatos potássicos em suspensão, sobretudo durante as enxurradas, tendo em vista a alta resistência desses minerais ao intemperismo químico.

## 5 Agradecimentos

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida. Ao Laboratório de Espectrometria Atômica (LABSPECTRO) da PUC-Rio, onde as análises químicas foram realizadas.

## 6 Referências

- Almeida, G.A. 2010. *Revisão Petroquímica dos Granitóides Pós-Colisionais Ocorrentes na Folha Baía de Guanabara (1:100.000), RJ, Brasil*. Programa de graduação em Geologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro, 84p.
- Alvim, R.B. 2016. *Dinâmica do nitrogênio e fósforo em águas fluviais de uma bacia hidrográfica com diferentes usos do solo no sudeste do Brasil*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Tese de Doutorado, 145p.
- Brandão, V.S. 2015. *Geoquímica das áreas fontes e dos sedimentos em suspensão na bacia do Rio Piabanha – RJ*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Dissertação, 115p.
- Carvalho, I.G. 1995. *Fundamentos de geoquímica dos processos exógenos*. Salvador, Bureau Gráfica e Editora Ltda. 239 p.
- Clayton, J.L. 1988. Some observations on the stoichiometry of feldspar hydrolysis in granitic soil. *Journal of Environment Quality*, 17(1): 153-157.
- Cleaves, E.T.; Godfrey, A.E. & Bricker, O.P. 1970. Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. *Geological Society Of America Bulletin*, 81(10): 3015-3033.
- EMBRAPA. 2008. *Levantamento de Reconhecimento de Média de Intensidade dos Solos do Parque Nacional da Serra dos Órgãos – Parnaso, Rio de Janeiro, escala 1:100.000*. Planaltina, DF. EMBRAPA Cerrados, 38 p.
- Feller, M.C. & Kimmins, J.P. 1984. Effects of clearcutting and slash burning on streamwater chemistry and watershed nutrient budgets in southwestern British Columbia. *Water Resources Research*, 20(1): 29-40.
- Fernandes, A.M.; Conceição, F.T.; Spatti, E.P.J.; Sardinha, D.S. & Mortatti, J. 2016. Chemical weathering rates and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> consumption of igneous and metamorphic rocks under tropical climate in southeastern Brazil. *Chemical Geology*, 443: 54-66.
- Ferreira P.V. 1991. *Estatística experimental aplicada à agronomia*. Maceió, EDUFAL, 440 p.
- FIDERJ. 1978. *Indicadores Climatológicos do Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro. Governadoria do Estado do Rio de Janeiro, Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral (SECPLAN), Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro (FIDERJ). Sistemas de Informação para o Planejamento Estadual - SIPE, 156 p.
- Garrels, R.M. & Mackenzie, F.T. 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Advances In Chemistry*, 67(10): 222-242.
- Gibbs, R.J. 1967. The geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society Of America Bulletin*, 78(10): 1203-1232.
- Hindi, E.C.; Rosa Filho, E.F.; Bitteencourt, A.V.L. & Giusti, D.A. 1998. Determinação de descarga de rios por diluição de cloreto de sódio (método de integração). *Boletim Paranaense de Geociências*, 46: 151-161.
- Hirata, T. & Muraoka, K. 1993. The Relation Between Water Migration and Chemical Processes in a Forest System. In: YOKOHAMA SYMPOSIUM, 1, Yokohama 1993. *Tracers in Hidrology*, Yokohama, Japan, p. 31-40.
- Horbe, A.M.C.; Lages, A.S.; Moquet, J.; Santos, R.V.; Seyler, P. & Cochonneau, G. 2016. Geochemistry of organic-rich river waters in Amazonia: Insights on weathering processes of intertropical cratonic terrain. *Applied Geochemistry*, 65: 22-35.
- ICMBio. *Plano de Manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos*. Disponível em: < [http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/pm\\_parna\\_serra\\_orgaos\\_1.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/pm_parna_serra_orgaos_1.pdf)>. Acesso em 25/09/2017.
- Klein, C. & Hurlbut, C.S. 1985. *Manual of Mineralogy: (after James D. Dana)*. Nova Iorque, John Wiley e Sons, Inc. 596 p.
- 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.
- Meybeck, M. 2003. Natural Global Occurrence of Major Elements in Rivers, In: HOLLAND H.D.; TUREKIAN, K.K. *Treatise in Geochemistry*. Elsevier, p. 133-168.
- Mortatti, J. & Probst, J.L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197(1-4): 177-196.
- Oliva, P.; Viers, J. & Dupré, B. 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, 202(3-4): 225-256.
- Ovalle, A.R.C. 1985. *Estudo Geoquímico de Águas Fluviais da Bacia de Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca, RJ*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Tese de Doutorado, 85p.
- Rodrigues, R.A.R. 2006. *Deposição Atmosférica na Bacia do Alto Curso do Rio Paqueta: Parque Nacional da Ser-*

- ra dos Órgãos, Teresópolis, RJ. **Programa de Pós-graduação em Geociências**, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 95p.
- Santos, J.F.M. 2016. *Quantificação de fase amorfa em amostras de solo: aplicação do método de Rietveld*. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Trabalho de Conclusão de Curso, 69p.
- Silveira, C.S. & Coelho Netto, A.L. 1999. Hydrogeochemical Responses to Rainfall Inputs in a Small Rainforest Basin: Rio de Janeiro, Brazil. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 24: 871-879.
- Shimada, Y.; Ohte, N. & Tokuchi, N. 1993. A Dissolved Silica Budget For a Temperate Forested Basin. In: YOKOHAMA SYMPOSIUM, 1, Yokohama, 1993. *Tracers in Hydrology*, Yokohama, Japan, p. 79-88.
- Stallard, R.F. 1995. Relating chemical and physical erosion. In: WHITE, A.F. & BRANTLEY, S.L. (Eds.). *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, p. 543-564.
- Teixeira, W.; Toledo, M.C.M.; Fairchild, T.R. & Taioli, F. 2000. *Decifrando a Terra*. São Paulo, Oficina de Textos. 568 p.
- Tupinambá, M. 1999. *Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro*. Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 235p.
- 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, P.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.
- Valeriano, C.M.; Porto Junior, R.; Almeida, J.; Silva, L.G.E.; Duarte, B.; Schmit, R.; Valladares, C.; Nogueira, J.R.; Ragatky, C.D.; Geraldés, M.; Valente, S.; Mansur, K.L.; Gontijo, A.; Corval, A.; Dutra, T.; Valença, J.; Esteves, A.; Palermo, N.; Pereira, R.M.; Guimarães, P.V.; Silva, F.L.; Amaral, C.P.; Tupinambá, M. & Heilbron, M. 2012. *Geologia e Recursos Minerais da Folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B-IV, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000*. Programa Geologia do Brasil. CPRM/UERJ. Belo Horizonte.
- 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.
- Velbel, M.A. 1985. Geochemical Mass Balances and Weathering Rates in Forested Watersheds of the Southern Blue Ridge. *American Journal of Science*, 285(10): 904-930.
- Zorita, M.E. 1979. *Geoquímica de Las Rocas Graníticas de la Region de Suruí – Municipio de Magé – RJ*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 96 p.