



**Hidrogeoquímica de Metais em Água Fluvial: Fontes Geológicas
Graníticas e Gnáissicas - Bacia do Rio Paquequer, Teresópolis, Estado do Rio de Janeiro**

**Metal Hydrogeochemistry in Stream Water: Granitic and
Gnaissic Sources - Paquequer Watershed, Teresópolis, Rio de Janeiro State**

Carla Semiramis Silveira; John Edmund Lewis Maddock;
William Zamboni de Mello & Luiza Almeida Villar de Queiroz

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica.

Outeiro de São João Batista s/n Centro, 24020-141 Niterói, RJ, Brasil

E-mails: carla@geoq.uff.br; jmaddock@geoq.uff.br; zamboni@geoq.uff.br; luizavq@gmail.com

Recebido em: 10/11/2013 Aprovado em: 09/08/2014

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2014_2_39_47

Resumo

A bacia de drenagem do rio Paquequer (269 km²) faz parte da região hidrográfica do rio Paraíba do Sul e situa-se no município de Teresópolis no estado do Rio de Janeiro. A sua litologia é representativa dos granitos e gnaisses da Região Sudeste do Brasil. Objetiva-se avaliar o processo de intemperismo destas rochas e a mobilidade dos elementos químicos através da hidrogeoquímica fluvial. Foram amostrados 15 pontos fluviais (com medição de vazão e parâmetros físico-químicos) sendo 9 no canal principal e 6 nos principais afluentes. As amostras foram analisadas por ICP-MS para Si, Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Cr, Zn, Ba, Rb, Sr, Pb, Cd e Co e por cromatografia de íons para Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺. Dados da literatura referentes à composição elementar destas rochas foram utilizados. A hidrogeoquímica fluvial é dominada por Na, Ca e Si. Os metais Pb, Cd, Co e Cr apresentaram valores muito baixos refletindo a baixa abundância nas rochas e a inexistência de fontes antrópicas industriais. As concentrações encontradas para os elementos Ni, Zn e Cu foram baixas e relacionadas ao núcleo urbano. A análise estatística multivariada mostrou 4 grupos principais, sendo utilizado o grupo 2 (pontos do médio e baixo curso do canal principal) para a estimativa de intemperismo. A composição geoquímica da Unidade Rio Negro (migmatito) influenciou a hidrogeoquímica através da razão Mg/Fe, maior no afluente que drena esta litologia. A carga fluvial indicou a fonte principal litológica para Si, Mg, Na, K, Ca, Sr, Ba e Rb. A estimativa de taxa de intemperismo indicou 3 grupos de elementos: i) os muito móveis (Ca e Sr); ii) os pouco móveis (Mg, K, Mn, Rb, Ba e Si) e iii) os imóveis (Fe e Al). Desta forma sugere-se que o plagioclásio (com Ca e Sr na sua estrutura) é o primeiro mineral a ser dissolvido e lixiviado na água percolante no perfil de intemperismo, seguido pelo K-feldspato e biotita. Parte do Si é retida para a cristalização de minerais secundários como os argilominerais. Os elementos Fe e Al têm tendência a formação de óxidos e hidróxidos que permanecem no perfil de intemperismo, justificando a baixa mobilidade.

Palavras-chave: hidrogeoquímica; intemperismo; geoquímica; elementos químicos

Abstract

The Paquequer watershed (269 km²) belongs to Paraíba do Sul river drainage basin and is located in the municipal area of Teresopolis, Rio de Janeiro state. Its geology is typical of southeastern Brazil granites and gneisses. The aim of this work was to evaluate the weathering process of these rocks and the mobilities of the chemical elements through a hydrogeochemical approach. 15 river points were sampled. River discharge and physico-chemical parameters were measured. Nine points were located in the main channel and six in the major tributaries. The samples were analyzed by ICP-MS for Si, Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Cr, Zn, Ba, Rb, Sr, Pb, Cd and Co and by ion chromatography for Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺. Literature data concerning the geochemistry of these rocks was used. The fluvial hydrogeochemistry is dominated by Na, Ca and Si. In contrast, Pb, Cd, Co and Cr showed very low values reflecting negligible abundance in rock composition and the absence of anthropogenic industrial sources. Ni, Zn, and Cu concentrations were low and associated with the urban area. Multivariate statistical analysis showed four main groups. Group 2 (medium and low course of the mainstream) was used for weathering estimation. Rio Negro Unit (migmatite) geochemistry affected the hydrogeochemistry through a higher Mg /Fe ratio in the tributary that drains this geological unit. The elemental load showed that the rock are the main sources for Si, Mg, Na, K, Ca, Sr, Ba and Rb. The estimated weathering rate indicated three behaviors for the elements: i) the ones with high mobility (Ca and Sr); ii) the ones with low mobility (Mg, K, Mn, Rb, Ba and Si); iii) the ones that are not mobile (Fe and Al). Thus it was suggested that plagioclase (with Ca and Sr in its crystal structure) is the first mineral to be leached and dissolved in water from the weathering profile, followed by K- feldspar and biotite. Part of the Si is retained in the formation of the secondary minerals such as clay minerals. Fe and Al tend to form oxides and hydroxides that remain in the weathering profile, explaining their low mobility.

Keywords: hydrogeochemistry; weathering; geochemistry; chemical elements

1 Introdução

A partição de elementos entre as fases dissolvida e sólida em conjunto com os processos de transporte das encostas para os canais fluviais é um dos principais fatores de controle da composição química de rios (Stallard, 1995). Ela é o resultado de fontes naturais (chuva, intemperismo de rochas, solos e vegetação) assim como de fontes antrópicas (agricultura, áreas urbanas e industriais). Em condições atmosféricas superficiais, os minerais primários sofrem alterações químicas e dissolução como consequência da percolação da água da chuva infiltrada. As alterações químicas, com solubilização de parte dos elementos e consequente lixiviação em paralelo com a cristalização de minerais neoformados, também são denominadas intemperismo químico ou, quando associadas especificamente ao conceito da lixiviação, erosão química. O intemperismo de minerais é a principal fonte de elementos maiores nos rios. Neste processo, além da diferença de estabilidade dos minerais primários, outros fatores como as características geoquímicas dos elementos, o clima, a vazão e os processos biológicos (Meybeck, 2003) são responsáveis pela hidrogeoquímica dos rios. Por isso, em ambientes tropicais o intemperismo é intenso e os minerais primários das rochas são rapidamente convertidos em fases secundárias mais estáveis (Ollier, 1969). Diversos autores propõem a hidrogeoquímica fluvial como representativa da geologia drenada e indicativo de processos e taxas de intemperismo, principalmente no caso de pequenas a médias bacias (ordem 1 a 3 de Strahler) (Garrels & Mackenzie, 1967; Bittencourt, 1980; Ovalle, 1985; Lesack, 1993; Ramirez & Andara, 1993; Stallard, 1995; Viers *et al.*, 1997; Silveira & Coelho Netto, 1999; Souza *et al.*, 2001; Depetris *et al.*, 2003; Chakaprani, 2005; von Strandmann *et al.*, 2010; Hagedorn *et al.*, 2011).

Especificamente na bacia do rio Paquequer em Teresópolis (RJ), o intemperismo, a população urbana (através de esgoto não ou parcialmente tratado) e, em menor escala, a agricultura, são as principais fontes de elementos maiores nos canais fluviais. A geologia da região é representativa do cinturão Ribeira de idade neo-proterozóica cujo final do evento é marcado pelas intrusões graníticas em torno de 500 Ma (Heilbron & Machado, 2003). Os granitos têm origem crustal, da província magmática tardi a pós-colisional e composição granítica a granodiorítica (Grossi Saad *et al.*, 1980; Junho, 1982; Tupinambá, 1999; Valadares *et al.*, 2000; Mendes *et al.*, 2011).

Meybeck (1987) propõe para as rochas do tipo granitos e gnáisses valores semelhantes e baixas taxas de erosão química. Especificamente o fato da bacia de drenagem do Paquequer estar sobre estas rochas representando a geologia principal da região sudeste, médio vale do rio Paraíba do Sul, torna-a atrativa para a investigação do processo de intemperismo em ambiente montanhoso. Objetiva-se, então, avaliar o processo de intemperismo de rochas granito-gnáissicas e a mobilidade dos elementos químicos através da hidrogeoquímica fluvial, em escala de bacia de drenagem.

2 Materiais, Métodos e Técnicas

2.1 Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio Paquequer faz parte da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, o sistema de drenagem mais importante do sudeste brasileiro. O canal principal do rio Paquequer tem 38 km de comprimento e drena uma área de 269 km², inteiramente no município de Teresópolis. O clima é Mesotérmico Brando (umidade relativa média de 84% e temperatura média de 18°C) com pluviosidade anual variando de 1.500 a 3.000 mm entre a foz e a cabeceira do Paquequer, respectivamente. As chuvas predominam na estação do verão. As hidrógrafas do canal principal são caracterizadas por uma subida rápida, sendo a vazão controlada pelas chuvas acima de 10 mm na cabeceira (Silveira & Souza, 2012). O relevo é montanhoso, com altitudes variando de 700 a 2000 m.

Sua bacia apresenta diferentes tipos de uso do solo. As áreas florestais respondem por 47% e estão situadas principalmente nas cabeceiras, como o Parque Nacional da Serra dos Orgãos (PARNASO). As áreas urbanas (com destaque para o núcleo urbano de Teresópolis no centro da bacia) em conjunto com áreas agrícolas formam 26%, e as áreas de pastagem 22% (UERJ/IBGE, 1999; Silveira & Silva, 2010). Uma importante feição geomorfológica na bacia são os afloramentos rochosos (5%).

Os afloramentos rochosos estão relacionados principalmente a litologia do granito Teresópolis (Silveira & Ramos, 2007) que é composta por (hornblenda)-biotita monzogranito de idade de 450 Ma (Junho, 1982). Outras duas litologias também ocorrem na bacia: Batólito Serra dos Orgãos e a Unidade Rio Negro. A Unidade Batólito Serra dos Órgãos, de idade 559 Ma (Tupinambá, 1999) é composta por (granada)-(hornblenda)-biotita granito gnáissico a (granada) leucogranito com

foliação NE-SW (Grossi Saad *et al.*, 1980). É a unidade dominante na bacia (60%), originada do metamorfismo de um granito (Figura 1). Na paisagem, estas rochas se apresentam de forma similar às do granito Teresópolis, porém com relevo menos acentuado, o que o torna mais favorável ao desenvolvimento de perfis de intemperismo mais profundos (Silveira & Ramos, 2007). A Unidade Rio Negro tem idade entre 630-595 Ma e é constituída por migmatitos heterogêneos a leucogranitos localmente bandados (Tupinambá, 1999). Esta unidade ocorre em 34% da área da bacia, principalmente na porção superior e média da bacia (Figura 1). A Unidade Rio Negro apresenta uma paisagem marcada pela presença de elúvios, colúvios e poucos afloramentos rochosos. A presença de maior área de latossolos e o alargamento dos vales com retrabalhamento de depósitos colúvio-alúvionares é uma evidência do maior tempo de evolução deste relevo em relação às demais litologias (Silveira & Ramos, 2007). A composição química destas litologias encontra-se na Tabela 1. Um sistema de falhas NE-SW e NW-SE condiciona o padrão de drenagem retangular da bacia (Silva, 2006). Diques de basalto, diabásio e microgabro, de direção NE-SW e idade 200 Ma, se encontram dispersos pela bacia e constituem menos de 1% da área.

	Batólito Serra dos Órgãos	Unidade Rio Negro	Granito Teresópolis	Diques de diabásio	Média dos granitos e gnáissicas
SiO ₂	689000	706000	711000	539000	702000
Al ₂ O ₃	140000	144000	132000	154000	138667
Fe total	48000	29000	27000	108000	34667
MnO	800	700	4200	1600	1900
MgO	8800	14000	8500	36000	10433
CaO	27000	24000	15000	77000	22000
Na ₂ O	37000	36000	33000	32000	35333
K ₂ O	36000	34000	58000	19000	42667
Cr	5	7	18	1	10
Co	6	7	2	24	5
Ni	5	8	31	16	15
Cu	5	12	11	74	9
Zn	122	54	66	97	81
Rb	130	130	280	630	180
Sr	320	340	350	320	337
Ba	1700	990	1300	620	1330
Pb	35	31	52	30	39

Tabela 1 Composição química média (mg kg⁻¹) das principais unidades litológicas. Fonte: Grossi Saad *et al.* (1980); Junho (1982); Tupinambá (1999).

A influência antrópica, principalmente através do despejo de esgotos no rio Paquequer foi constatada pelo excesso de P e Na normalizado em relação a sua fonte rochosa (Queiroz *et al.*, 2012) e compostos nitrogenados (Gonçalves, 2008; Alvim, 2012) na hidrogeoquímica fluvial. Este comportamento foi observado principalmente nos locais situados no

próprio núcleo urbano e logo a jusante deste, bem como em local a jusante do deságue do córrego Fisher no rio Paquequer, contaminado por efluentes de um aterro sanitário.

2.2 Coleta e Tratamento das Amostras

A campanha de coleta de amostras de água do rio Paquequer foi realizada em agosto de 2010 durante o período de estiagem que é característico do inverno. Na escolha deste período objetivou-se retratar a influência do intemperismo, uma vez que Silveira & Souza (2012) mostraram que no inverno é predominante a influência de fluxos subsuperficiais (definidos segundo Dunne (1978) como originados a partir de descontinuidades hidráulicas no solo) e do fluxo subterrâneo na composição da vazão da foz da bacia, em detrimentos do fluxo superficial. Nos 15 dias anteriores à amostragem não houve ocorrência de precipitação e a vazão próximo a sua foz registrava um valor de 3 m³ s⁻¹ compatível com a série histórica para aquele período do ano.

Foram coletadas amostras em quinze pontos na bacia do rio Paquequer, sendo nove no canal principal (pontos PAQ 1 e PAQ 3 no alto curso, pontos PAQ 4, PAQ 5 e PAQ 7 no médio curso e pontos PAQ 9, PAQ 11, PAQ 13 e PAQ 15 no baixo curso) e seis nos seus principais afluentes (pontos PAQ 2, PAQ 6, PAQ 8, PAQ 10, PAQ 12 e PAQ 14). Cada ponto foi escolhido considerando diferenças litológicas e ambientais distintas que pudessem interferir nos processos hidrogeoquímicos (Figura 1). Em cinco pontos foram coletadas amostras em duplicata (PAQ 1, PAQ 6, PAQ 09, PAQ 15) que apresentaram boa precisão. Nos locais de coleta foram realizadas medições dos parâmetros físico-químicos (pH e potencial de oxi-redução) por meio de sonda multiparâmetro portátil Hanna HI 9828.

As amostras foram resfriadas imediatamente após coleta e filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,22 µm de diâmetro de poro no mesmo dia. Depois de filtradas as amostras foram divididas em duas alíquotas para os seguintes fins: a) análises por ICP-MS (amostras acidificadas com HNO₃ ultrapuro (pH ~ 1) após filtração) e b) análises por cromatografia de íons (amostras congeladas após filtração).

2.3 Medição de Vazão

A medição de vazão para cálculo de carga total foi realizada pontualmente durante as coletas. Para determinar a descarga instantânea do rio foi utilizado o método proposto por Hindi *et al.*

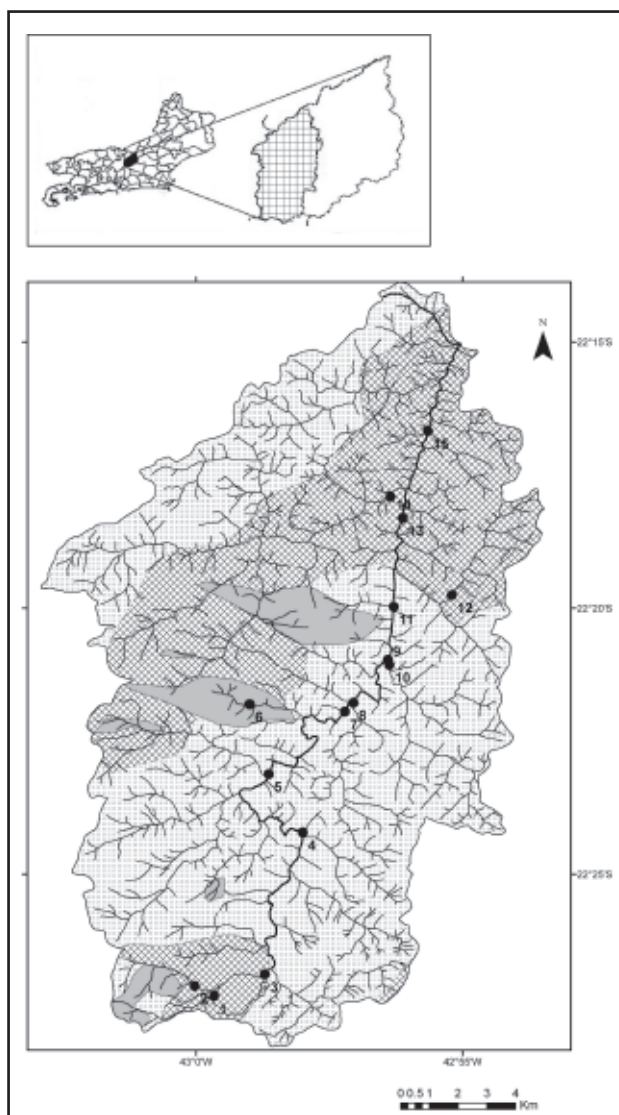


Figura 1 Localização da bacia do rio Paquequer no município de Teresópolis (destacado em preto no mapa do estado do Rio de Janeiro) e dos pontos (PAQ) de amostragem, exibindo a rede de drenagem e a geologia da bacia: Gnaiss Batólito Serra dos Orgãos (cinza claro); Migmatito (padrão quadriculado) e Granito Teresópolis (cinza escuro). Dados de geologia obtidos de UERJ/IBGE (1999).

(1998), através do lançamento de uma quantidade conhecida de NaCl comercial instantaneamente no rio. A jusante do ponto de lançamento foram feitas medidas de condutividade elétrica da água do rio durante a passagem da pluma do NaCl lançado, em intervalos de tempo de 5 segundos. O cálculo de vazão baseia-se na conservação de massa do soluto entre o ponto de injeção e o ponto de medição da condutividade elétrica.

2.4 Análises Hidrogeoquímicas e Tratamento de Dados

Os íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} foram determinados por cromatografia de íons DIONEX

modelos ICS-1100 com detectores condutimétricos. O eluente usado para a análise de cátions consistiu de uma solução 11 mmol L^{-1} de H_2SO_4 . Os elementos Si, Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Cr, Zn, Ba, Rb, Sr, Pb, Cd e Co foram analisados por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A análise estatística dos dados foi desenvolvida com o programa Statistic 8.0.

3 Resultados e Discussão

3.1 Hidrogeoquímica Fluvial

As condições de pH e potencial de oxi-redução (Eh) das águas dos rios da bacia do rio Paquequer estão entre 6,6 a 7,7 e -419 mV a 96 mV. O valor mais reduzido de potencial redox refere-se ao PAQ 4, no centro urbano, provavelmente relacionado a poluição urbana.

A hidrogeoquímica é dominada pelas concentrações de Na e secundariamente Ca e Si (Tabela 2). A sílica é um dos elementos mais abundantes na composição química do rio Paquequer, apresenta concentração média de $6843 \mu\text{g L}^{-1}$. Estima-se que toda ela provenha do substrato rochoso, e que através dos processos de intemperismo de silicatos é liberada para o meio aquoso. Para Ca e K, as fontes rochosas são também significativas, embora possam haver fontes bióticas ou ainda antrópicas. Para Na, além da fonte da rocha, o esgoto é uma fonte significativa, principalmente no núcleo urbano (ponto PAQ 4) e no afluente que drena o aterro sanitário (ponto PAQ 8) (Queiroz *et al.*, 2012).

Os metais Pb, Cd e Co apresentaram valores abaixo do limite de detecção ($<0,6$, $<0,1$ e $<0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente). As concentrações de Cr foram muito baixas ou abaixo do limite de detecção ($<0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e não foram consideradas para a análise estatística. Isto reflete a insignificante concentração destes elementos nas rochas e a inexistência de fontes antrópicas relacionadas a processos industriais na bacia de drenagem. As concentrações encontradas para os elementos Ni, Zn e Cu são baixas e pontuais, relacionadas ao núcleo urbano (aparecem no ponto PAQ 4 – canal principal) e a jusante deste no canal principal.

Especificamente na bacia de drenagem do aterro sanitário também são observados 3 diques de diabásio. Em relação as demais unidades eles são caracterizados por concentrações muito maiores de Ca, Mg, Fe, Co, Cu e Rb (Grossi Saad *et al.*, 1980).

No PAQ 8, as concentrações dos elementos Ca, Mg e, secundariamente, Fe e Rb devem resultar do intemperismo do diabásio (Tabela 2). Entretanto, tal fato não descarta a influência concomitante do aterro. As concentrações de Fe dissolvido são dependentes das condições de Eh que explicam também a sua grande variação ao longo da bacia do Paquequer.

O Al ocorre em concentrações menores que 50 µg L⁻¹ nas amostras investigadas, e apresenta comportamento bem diferente dos outros elementos estudados. Este é o único elemento que apresenta concentrações maiores dentro da área do PARNASO (PAQ 1, PAQ 2 e PAQ 3), tal fato ocorre devido a sua baixa solubilidade para os valores de pH encontrados neste estudo. Como não existem fontes antrópicas a sua origem na bacia é totalmente de fontes naturais de intemperismo e sua concentração na água é controlada pelo pH.

Os feldspatos são os principais minerais das rochas locais que retêm Sr e Ba na sua estrutura, sendo o primeiro comum no K-feldspato (KAlSi₃O₈) e plagioclásio ((Na_{1-x}Ca_x)Si_{3-x}Al_{1+x}O₈) e o segundo somente no K-feldspato. A muscovita e a biotita são os minerais, após os feldspatos, onde o Ba tem ocorrência significativa (Rankama & Sahama, 1949). O Rb substitui parcialmente o K no K-feldspato e na biotita (Faure, 1998). No presente estudo a concentração de Sr na água fluvial é maior que a de Ba que é maior que a de Rb (Tabela 2). As concentrações dos três elementos apresentam boa correlação, sendo o coeficiente de correlação linear (r) entre o Rb e Ba 0,907, Rb e Sr 0,899 e Ba e Sr 0,865, sugerindo uma fonte única, provavelmente os feldspatos. Este comportamento inverso do Ba e Sr na hidrogeoquímica em relação as suas concentrações nas rochas (Tabelas 1 e 2) pode ser associado a presença predominantemente do primeiro no K-feldspato, enquanto o Sr está presente na estrutura do plagioclásio (Deer *et al.*, 1965). Como o plagioclásio é mais suscetível ao intemperismo, disponibiliza mais o Sr, enquanto o Ba permanece retido no retículo do K-feldspato.

Com exceção do ponto PAQ 4, que apresenta condições muito poluídas em função do centro urbano, os demais estão dentro das concentrações dos elementos investigados, encontradas em bacias de pequeno a médio porte (área até centenas de km²) do sudeste brasileiro e em outras áreas granito-gnáissicas (Ovalle, 1985; Silveira, 1997; Martinelli *et al.* 1999; Bortoletto Jr., 2004; Carmo *et al.*, 2005; Bibian, 2007; Mortatti *et al.*, 2008, Fernandes, 2012; Viville *et al.*, 2012).

A análise estatística multivariada mostrou 4 grupos principais que podem ser assim descritos

(Figura 2): 1) afluentes PAQ 10 e PAQ 12 que apresentam uso antrópico mais intensivo (agrícola e pequenas áreas urbanas); 2) pontos do canal principal: PAQ 5, PAQ 7, PAQ 9, PAQ 11, PAQ 13 e PAQ 15; 3) pontos muito poluídos: PAQ 4, no núcleo urbano de Teresópolis, e PAQ 8, no afluente receptor de efluentes do aterro sanitário; e 4) alto curso e afluentes pouco impactados (PAQ 1, PAQ 2, PAQ 3, PAQ 6 e PAQ 14).

Com base neste resultado foi utilizado o grupo 2, constituído pelos pontos do médio e baixo curso do canal principal (com exceção do ponto PAQ 4) para a estimativa de intemperismo.

	Média	Desvio padrão	MAX.	MIN.	CV (%)	PAQ 8
Na	7020	5315	18168	836	76	12346
Si	6843	1100	8100	4100	16	8100
Ca	5837	3502	10920	360	60	10000
K	2156	1492	5254	210	69	5254
Mg	686	384	1316	95	56	1316
Fe	127	82	230	26	65	200
Mn	63	61	248	< ld	97	248
Sr	31	15	59	4	48	59
Ba	25	13	47	3	52	47
Al	15	13	44	3	87	11
Ni	7	9,3	26	< ld	133	1
Rb	5,3	3,2	11	0,8	60	11
Cu	1,6	2,2	7	< ld	138	< ld
Zn	1,5	2,9	9	< ld	193	< ld
Cr	0,3	0,5	1,6	< ld	167	1

ld = limite de detecção

Tabela 2 Estatística descritiva das concentrações (µg L⁻¹) de elementos dissolvidos nas águas fluviais da bacia do Paquequer (n = 15) e, separadamente no ponto PAQ 8 (córrego Fisher, receptor de afluente do aterro sanitário e situado em sub-bacia contendo três diques de diabásio).

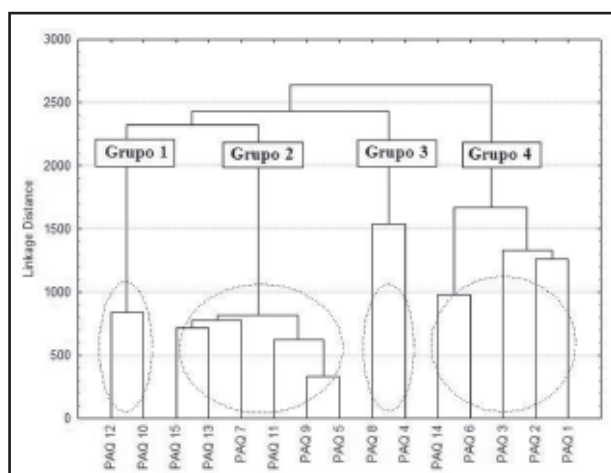


Figura 2 Diagrama cluster para 14 variáveis e identificação dos 4 grupos distintos.

3.2 Razões Geoquímicas Rocha - Água Fluvial

Para as três litologias, os dados geoquímicos da literatura (Grossi Saad *et al.*, 1980; Junho, 1982;

Tupinambá, 1999) indicam uma composição química similar (Tabela 1). De acordo com o diagrama TAS (total de álcalis $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ versus sílica SiO_2) tipo Cox para rochas plutônicas, o batólito Serra dos Orgãos e o gnaiss Rio Negro estão dentro do campo do granito sendo a Unidade Teresópolis levemente mais alcalina, também no mesmo campo, no limite com a classe granito alcalino.

Entre as diferenças locais para cada litologia observa-se que a razão Mg/Fe na água fluvial é maior no afluente (PAQ 12) que drena somente migmatitos da Unidade Rio Negro. Isto ocorre devido à mudança litológica, pois os migmatitos são mais enriquecidos em Mg que as outras litologias apresentadas na região. A quantidade de Fe é relativamente constante em todas as litologias (Grossi Saad *et al.*, 1980). A razão Mg/Fe nos três tipos litológicos varia de 0,2 a 0,5, enquanto nas águas fluviais da bacia de drenagem varia de 3 a 23, devido a maior solubilidade do Mg em relação ao Fe na faixa de pH do ambiente estudado (Faure, 1998).

Devido ao excesso de Na derivado de atividade antrópica (Queiroz *et al.*, 2012), não foi considerado este elemento nas razões geoquímicas calculadas. Na análise das razões entre concentrações de elementos químicos foram observados três comportamentos distintos (Figura 3):

1) as razões na água são similares as encontradas nas rochas e indicam que ambos os elementos que compõem a razão têm comportamento similar no ambiente exógeno. Isto ocorre para as razões Ba/Rb, Si/K, Ca/Sr, Fe/Mn, Si/Mg, Cu/Zn, Ca/K e K/Sr;

2) as razões na água são menores do que as encontradas nas rochas, indicando que o elemento do denominador é muito mais móvel no meio exógeno do que o elemento no numerador. Entre as razões cita-se Rb/Sr, Ba/Sr e Cu/Ni e Si/Ca;

3) as razões na água são maiores do que as da rocha indicando que o elemento químico do numerador é muito mais móvel no meio exógeno do que o elemento do denominador (Ni/Zn, Si/Al, Mg/Fe, Ca/Mg, Ca/Rb e Ca/Ba).

Stallard (1995) também observou em pequenas bacias de drenagem graníticas uma razão Ca/Mg maior na água do que na rocha. Os elementos Mg e K ficam, proporcionalmente ao Ca, mais retidos na rocha uma vez que estão nas estruturas das micas e do feldspato, minerais mais preservados no intemperismo do que o plagioclásio e a hornblenda

(fontes possíveis de Ca) (Ollier, 1969). A maior mobilidade do Ni em relação ao Cu não é usual e pode estar relacionada a processos de adsorção pela matéria orgânica e argilominerais em suspensão.

3.3 Carga Fluvial

De forma geral a carga fluvial dissolvida apresentou um incremento constante ao longo do canal principal, indicando a fonte preferencial de rocha para Si, Mg, Na, K, Ca, Sr, Ba e Rb. As oscilações na carga de Fe, Mn e Al são resultado da grande dependência deles para as condições físico-químicas do meio (Eh e pH). As cargas não foram calculadas para Cr, Cu, Ni e Zn devido às concentrações baixas e somente pontuais desses elementos.

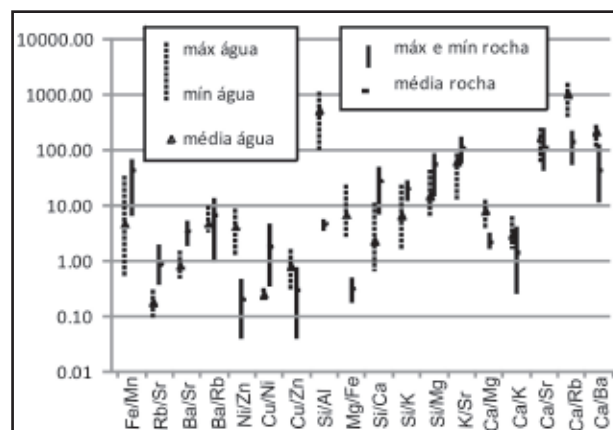


Figura 3 Resultados das razões entre elementos na rocha e na hidrogeoquímica fluvial.

Os valores de carga fluvial dissolvida na foz da bacia foram na faixa de 2000 kg Si dia⁻¹, 2000 kg Na dia⁻¹, 2000 kg Ca dia⁻¹, 600 kg K dia⁻¹, 200 kg Mg dia⁻¹, 50 kg Fe dia⁻¹, 20 kg Mn dia⁻¹, 10 kg Ba dia⁻¹, 10 kg Sr dia⁻¹ e abaixo de 5 kg dia⁻¹ para os demais elementos (Tabela 3).

Na análise do fluxo de retirada de carga dissolvida por área (fluxo específico ou normalização da carga pela área de drenagem) os afluentes apresentaram valores inferiores ao canal principal e neste último foram observados 2 comportamentos: o alto curso, onde a geomorfologia caracterizada pela alta declividade média determina a maior ocorrência de paredões rochosos. Estes últimos, em conjunto com outros fatores como a pequena área de drenagem e a menor área superficial de contato de rocha com água, favorecem um curto tempo de contato da água com a rocha e por isso baixos valores de retirada de material dissolvido (na mesma ordem de grandeza,

Hidrogeoquímica de Metais em Água Fluvial:
Fontes Geológicas Graníticas e Gnáissicas - Bacia do Rio Paquequer, Teresópolis, Estado do Rio de Janeiro
Carla Semiramis Silveira; John Edmund Lewis Maddock; William Zamboni de Mello & Luiza Almeida Villar de Queiroz

	Dist. ¹ (km)	Vazão (L s ⁻¹)	Na	K	Mg	Ca	Ba	Cu	Ni	Cr	Zn	Rb	Sr	Al	Si	Fe	Mn
PAQ 1	2,50	21,6	1,56	0,391	0,176	0,671	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,008	0,081	7,64	0,069	0,000
PAQ 3	4,00	78,6	1,13 10 ¹	2,62	1,83	1,63 10 ¹	0,061	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,129	0,143	3,67 10 ¹	0,231	0,007
PAQ 4	10,6	5,70 10 ²	8,95 10 ²	2,11 10 ²	5,27 10 ¹	5,38 10 ²	2,12	0,345	1,28	0,049	0,443	0,492	2,36	0,542	3,64 10 ²	1,03 10 ¹	3,40
PAQ 5	15,2	9,58 10 ²	9,92 10 ²	2,55 10 ²	6,41 10 ¹	7,15 10 ²	2,98	0,166	1,33	0,041	0,331	0,662	3,48	0,000	5,96 10 ²	2,73	5,38
PAQ 7	20,8	1,25 10 ³	1,06 10 ³	2,74 10 ²	1,14 10 ²	8,78 10 ²	3,34	0,538	2,80	0,172	0,323	0,711	4,41	1,08	7,43 10 ²	2,37 10 ¹	7,11
PAQ 9	24,5	1,47 10 ³	1,53 10 ³	4,15 10 ²	1,10 10 ²	1,11 10 ³	3,75	0,318	1,08	0,070	0,000	0,928	5,02	5,28	9,41 10 ²	2,22 10 ¹	1,17 10 ¹
PAQ 11	27,2	1,76 10 ³	1,45 10 ³	4,13 10 ²	1,03 10 ²	1,28 10 ³	4,56	0,608	1,82	0,000	0,000	1,09	6,08	2,13	1,15 10 ³	3,50 10 ¹	1,34 10 ¹
PAQ 13	31,1	2,07 10 ³	1,56 10 ³	5,09 10 ²	1,53 10 ²	1,37 10 ³	5,37	0,358	1,61	0,089	1,25	1,18	6,62	2,68	1,32 10 ³	3,58 10 ¹	1,50 10 ¹
PAQ 15	34,6	3,00 10 ³	1,98 10 ³	6,07 10 ²	2,06 10 ²	1,87 10 ³	7,00	0,518	1,68	0,000	0,000	1,50	8,55	3,63	1,88 10 ³	4,80 10 ¹	1,89 10 ¹

1 Distância do ponto no canal principal até a nascente (km)

Tabela 3 Resultados de carga total dissolvida (kg dia⁻¹) para o canal principal do rio Paquequer.

idem ao processo que ocorre para os afluentes). No médio e baixo curso existe de forma oposta uma homogeneidade nos valores de fluxo, corroborando o agrupamento estatístico proposto. Outros estudos no Brasil e também no exterior, em bacias de drenagem de pequena (dezenas de km²) a média área de drenagem (centenas de km²) apontam que os valores obtidos estão dentro da faixa de variação (Tabela 4) e permitem uma estimativa de intemperismo.

3.4 Estimativa de Intemperismo

A estimativa de taxa de intemperismo foi feita pressupondo apenas o processo de dissolução das rochas. Para isso o fluxo específico médio do canal principal foi normalizado com a concentração média das 3 litologias. Esta metodologia foi modificada daquela de Feth *et al.* (1964). Segundo estes autores a razão entre a quantidade do elemento na água e a quantidade do mesmo elemento na rocha expressa a mobilidade do elemento.

Calculou-se assim uma taxa de intemperismo para o elemento na rocha (kg do elemento na rocha dia⁻¹ km⁻²). Foi utilizado o valor médio do canal principal no médio e baixo curso (grupo 2 da estatística)

onde o fluxo específico é constante, ou seja, que representa o equilíbrio de material dissolvido retirado por intemperismo das rochas. Como não foi considerado a contribuição da chuva e do uso do solo, os dados obtidos servem como exercício do cálculo para ordem de grandeza do processo de liberação de elementos químicos da rocha.

Os resultados indicaram 3 grupos de elementos (Tabela 5): i) os muito móveis com valores da ordem de 1 a 10 kg do elemento na rocha km⁻² dia⁻¹ que são Ca e Sr; ii) pouco móveis, 0,1 a 1 kg do elemento na rocha km⁻² dia⁻¹ caracterizados por Mg, K, Mn, Rb, Ba e Si e iii) imóveis, abaixo de 0,1 kg do elemento na rocha km⁻² dia⁻¹, neste caso estão o Fe e Al.

Desta forma pode-se sugerir que o plagioclásio (carreando Ca e Sr) é o primeiro mineral a ser dissolvido e lixiviado na água percolante no perfil de intemperismo, seguido pelo K-feldspato e biotita. Parte do Si é retida para a formação de minerais secundários como os argilominerais. Os elementos Fe e Al têm baixa solubilidade em água e por isso apresentam tendência a formação de óxidos e hidróxidos que permanecem no perfil de intemperismo, justificando a baixa mobilidade.

Fluxo específico (kg ano ⁻¹ km ⁻²)	Na	K	Mg	Ca	Si
este trabalho ^{1a}	3964	1110	332	3228	2891
Ovalle (1985) ^{2b}	2900-5900	670-1200	390-670	590-1000	2500-6100
Silveira (1997) ^{2b}	5508	940	572	268	2388
Fernandes (2012) ^{1c}	2008-15768	329 - 2409	128 - 1059	2190 - 14235	1643 - 14308
Bortoletto Jr (2004) ^{1d}	9300-19498	1701-5001	1402-1902	3898-9702	4398-5501
Bibian (2007) ^{1f}	2942	1121	1639	4398	5942
Viville <i>et al.</i> 2012 ^{2g}	1560	620	440	2140	2970

Tabela 4 Resultados do fluxo específico (kg ano⁻¹ km⁻²) obtido neste trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura em área de rochas granítico-gnáissicas

1 = uso misto; 2 = floresta;
a = média pontos PAQ 5, PAQ 7, PAQ 9, PAQ 11, PAQ 13, PAQ 15;
b = rio Cachoeira - Floresta da Tijuca, RJ;
c = rio Sorocaba, SP;
d = rio Tietê;
e = rio Piracicaba, SP;
f = rio Barra Bonita, SP;
g = rio Strengbach, França

	K	Mg	Ca	Ba	Rb	Sr	Al	Si	Fe	Mn
Média*	0,713	0,871	4,02	0,250	0,417	1,25	0,001	0,113	0,054	0,446
DP	0,074	0,112	0,252	0,021	0,039	0,091	0,001	0,003	0,019	0,056
CV (%)	10,3	12,8	6,30	8,40	9,30	7,30	69,3	2,70	35,0	12,5

Tabela 5 Estimativa de intemperismo da rocha (kg do elemento na rocha dia-1 km-2).

* Média dos pontos PAQ 5, PAQ 7, PAQ 9, PAQ 11, PAQ 13, PAQ 15 do canal principal

4 Conclusões

A hidrogeoquímica da bacia do rio Paquequer retrata o processo de intemperismo das rochas, principalmente considerando o canal principal no médio e baixo curso. O intemperismo do plagioclásio é o processo de maior aporte de elementos para o canal fluvial, e secundariamente o intemperismo de K-feldspato e biotita. Estimativas de intemperismo corroboram os cálculos de mobilidade dos elementos. Os resultados indicam que as rochas perdem muito Ca e Sr, cuja fonte principal é o plagioclásio, facilmente solubilizado. Para K, Mg e Si, cujas fontes são o K-feldspato, biotita e todos os silicatos de forma geral, as perdas são moderadas, uma vez que parte destes elementos permanece na estrutura de minerais secundários. O Al e o Fe permanecem agregados às rochas intemperizadas provavelmente na forma de aluminossilicatos, gibbsita e hidróxidos/óxidos de Fe. O Na não foi considerado face à sua fonte antrópica significativa na bacia.

5 Agradecimentos

Ao Parque Nacional da Serra dos Orgãos (PARNASO) que disponibilizou estadia e as instalações durante as atividades de campo; ao CNPq pela bolsa de PQ de W. Z. de Mello (307428/2012-5); aos alunos Alessandra Abel (Licenciatura em Química / UFF), Claudio Barroso Gracioli Moreira (Engenharia Ambiental e de Recursos Hídricos / UFF), Renata Barbosa Alvim e Renato Pereira Ribeiro (Mestrado em Geoquímica da UFF) pelo apoio na coleta, medições de campo e análises em laboratório; a professora Denise Araripe pelas discussões relativas aos métodos analíticos; e aos revisores da revista pelas sugestões e críticas que melhoraram o trabalho.

6 Referências

Alvim, R.B. 2012. *Distribuição de Nitrogênio Inorgânico e Orgânico, e Emissões de Óxido Nitroso nas Águas Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Paquequer Teresópolis, RJ*. Programa de Pós-graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 71p.

- Bibian, J.P.R. 2007. *Caracterização Hidrogeoquímica da Microbacia de Drenagem do Córrego Barra Bonita, São Paulo*. Programa de Pós-graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 194p.
- Bittencourt, A.V.L. 1980. Aspectos Hidrogeoquímicos da Alteração Intempérica de Basaltos da Bacia do Paraná: Bacia Hidrográfica do Jacutinga (PR). *Revista Brasileira de Geociências*, 10: 202-212.
- Bortoletto Júnior, M.J. 2004. *Características Hidrogeoquímicas e Processos Erosivos Mecânicos e Químicos nas Bacias de Drenagem dos Rios Tietê e Piracicaba*. Programa de Pós-graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 202 p.
- Carmo, M.S.; Boaventura, G.R. & Oliveira, E.C. 2005. Geoquímica das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto, Brasília/DF - BR. *Química Nova*, 28(4): 565-574
- Chakrapani, 2005 Major and trace elements geochemistry in upper Ganga river in the Himalayas, India *Environ. Geol.*, 48: 189-201.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman, J. 1965. *Rock Forming Minerals vol. 4- Framework silicates* Londres, Longman. 435p.
- Depetris, P.J.; Probst, J.L.; Pasquini, A.I. & Gaiero, D.M. 2003. The Geochemical Characteristics of the Paraná River Suspended Sediment Load: An Initial Assessment *Hydrol. Process.* 17: 1267-1277.
- Dunne, T. 1978 Field studies of hillslope flow processes *In: KIRKBY, M.J. (ed.). Hillslope Hydrology* John Willey & Sons, p. 227-293
- Faure, G. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry* EUA, Prentice Hall. 600p.
- Fernandes, A.M. 2012. *Características Hidrogeoquímicas da Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba, SP: Processos Erosivos, Mecânicos e Químicos*. Programa de Pós-graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 241p.
- Feth, J.H.; Roberson, C.E. & Polzer, W.L. 1964. Sources of Mineral Constituents in Water from Granitic Rocks Sierra Nevada California and Nevada *In: Geological Survey Water-Supply Paper*, 1535, 170p.
- Garrels, R.M. & Mackenzie, F.T. 1967. Origin of the Chemical Composition of some Springs and Lakes. *In: STUMM, W. (ed.). Equilibrium Concepts in Natural Water Systems - Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, 67(10).
- Gonçalves, E.L. 2008. *Uso da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgoto Doméstico em Águas Superficiais*. Programa de Pós-graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 90p.
- Grossi Sad, J.H.G.; Pinto, C.P.; Serpa, J.C.; Dutra, J.E.B.; Hettich, M.E & Andrade, N.E. 1980. Folhas Anta, Duas Barras, Teresópolis e Nova Friburgo *In: PROJETO*

Hidrogeoquímica de Metais em Água Fluvial:
Fontes Geológicas Graníticas e Gnáissicas - Bacia do Rio Paquequer, Teresópolis, Estado do Rio de Janeiro
Carla Semiramis Silveira; John Edmund Lewis Maddock; William Zamboni de Mello & Luiza Almeida Villar de Queiroz

- CARTA GEOLÓGICA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, DRM-GEOSOL.
- Hagedorn, B.; Cartwright, I.; Raveggi, M.; Maas, R.. 2011; Rare earth element and strontium geochemistry of the Australian Victorian Alps drainage system: Evaluating the dominance of carbonate vs. Aluminosilicate weathering under varying runoff *Chemical Geology*, 284: 105-126.
- Heilbron, M. & Machado, N. 2003 Timing of Terrane Accretion in the Neoproterozoic–Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil) *Precambrian Research*, 125: 87–112.
- Hindi, E.C.; Rosa Filho, E.F.; Bitencourt, A.V. & Giusti, D.A. 1998. Determinação da Descarga de Rios por Diluição de Cloreto de Sódio (Método de Integração). *Boletim Paranense de Geociências*, 46: 151-161.
- Junho, M.C. 1982. *Geologia, Petrologia e Geoquímica Preliminar do Granito Teresópolis, RJ. Rio de Janeiro*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 90p.
- Lesack, L.F.W. 1993. Export of Nutrients and Major Ionic Solutes from a Rain Forest Catchment in the Central Amazon Basin. *Water Resources Research*, 29 (3): 743-758.
- Martinelli, L.A.; Krusche, A.V.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Bernardes, M.; Ferraz, E.S.; Moraes, J.M. & Ballester, V. 1999. Effects of Sewage on the Chemical Composition of Piracicaba River, Brazil *Water, Air, and Soil Pollution* 110: 67–79.
- Mendes, J.C.; Medeiros, S.R. & Chaves, E.A. 2011. Assinatura Isotópica de Sr e Nd do Magmatismo Cálcio-alcalino de Alto-K na Faixa Ribeira Central: o Exemplo do Granito São Pedro em Lumiar, RJ *Revista Brasileira de Geociências* 41(3): 408-419.
- Meybeck, M. 1987. Global Geochemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads. *American Journal of Science*, 287: 401-428.
- Meybeck, M. 2003. Global Occurrence of Major Elements in Rivers In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (eds.). *Treatise on Geochemistry* Elsevier, p. 207-223.
- Mortatti, J.; Probst, J.L.; Fernandes, A.M.; Mortatti, B.C. & Oliveira, H. 2008. Influence of Discharge on Silicate Weathering Dynamics of the Tietê River Basin: Major Cations and Dissolved Silica Approach. *Geochimica Brasiliensis*, 22: 15-26.
- Ollier, C.D. 1969. *Weathering*. Edinburgh, Oliver & Boyd. 304p.
- Ovalle, A.R. 1985. *Estudo Geoquímico de Águas Fluviais da Bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tjuca, RJ*. Programa de Pós-graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 60p.
- Queiroz, L.A.V.; Silveira, C.S.; De Mello, W.Z.; Alvim, R.B. & Vieira, M.D. 2012. Hidrogeoquímica e Poluição das Águas Fluviais da Bacia do Rio Paquequer, Teresópolis, RJ *Revista Geociências*, 31(4): 610-627.
- Ramirez, A.J. & Andara, A. 1993. Water Chemistry and Chemical Weathering in Northern Venezuelan Drainages. *Chemical Geology*, 107: 317-318.
- Rankama, K. & Sahama, T.G. 1949. *Geochemistry*. EUA, The University of Chicago Press, 912p.
- Silva, F.A.D. 2006. *Análise da Susceptibilidade a Escorregamentos de Massas na Bacia do Rio Paquequer – Teresópolis – Estado do Rio de Janeiro, Utilizando os Modelos Sinmap e Shalstab*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 99p.
- Silveira, C.S. 1997. *Hidrogeoquímica em Sistema de Drenagem Montanhoso Florestal: Subsídio a Compreensão do Processo de Intemperismo Parque Nacional da Tjuca, RJ*. Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 157p.
- 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(4): 871-879.
- 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*, 8(1): 23-34.
- Silveira, C.S. & Silva, V.V. 2010. Dinâmicas de regeneração, degeneração e desmatamento da vegetação provocadas por fatores climáticos e geomorfológicos: uma análise geocológica através de SIG *Revista Árvore*, 34(6): 1025-1034.
- 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.
- Souza, E.L.; Kotschoubey, B. & Lima, W.N. 2001. Indicadores Geoquímicos do Intemperismo Atual na Serra do Piriá, Nordeste do Estado do Pará *Geochimica Brasiliensis*, 15(1): 49-63.
- Stallard, R.F. 1995. Tectonic, Environmental, and Human Aspects of Weathering and Erosion: A Global Review Using a Steady-State Perspective *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 23: 11-39.
- Tupinambá, M. 1999. *Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 221p.
- UERJ/IBGE – Universidade do Estado do Rio de Janeiro/ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1999. Estudo ambiental como subsídio ao orçamento territorial através de análise de caso: Município de Teresópolis In: Relatório Final Projeto PADCT, 3 vol.
- Valadares, C.S.; Duarte, B.P.; Heilbron, M. & Ragatky, D. 2000. The Tectono-Magmatic Evolution of the Occidental Terrane and the Paraíba do Sul Klippe within the Neoproterozoic Ribeira Orogenic Belt, Southeastern Brazil *Revista Brasileira de Geociências* 30(1): 1-6.
- Viers, J.; Dupré, B.; Polvé, M.; Schott, J.; Dandurand, J & Braun, J. 1997. Chemical Weathering in the Drainage Basin of a Tropical Watershed (Nsimi-Zoetele Site, Cameroon) Comparison between Organic-poor and Organic-rich Waters *Chemical Geology*, 140(3-4): 181-206.
- Viville, D.; Chabaux, F.; Stille P.; Pierret, M.C. & Gangloff, S. 2012. Erosion and Weathering Fluxes in Granitic Basins: The Example of the Strengbach Catchment (Vosges Massif, Eastern France). *Catena*, 92: 122-129.
- von Strandmann, P.A.E.P.; Burton, K.W.; James, R.H.; van Calsteren, P.; Gislason, S.R. 2010 Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chemical Geology*, 270: 227-239.