



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Geociências

BRUNO CESAR MORTATTI

**LITOGEOQUÍMICA E HIDROGEOQUÍMICA, COM ÊNFASE NOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS, DAS SUB-BACIAS DOS RIOS ATIBAIA E JAGUARI (REGIÃO
SUDESTE, BRASIL)**

CAMPINAS

2019

BRUNO CESAR MORTATTI

**LITOGEOQUÍMICA E HIDROGEOQUÍMICA, COM ÊNFASE NOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS, DAS SUB-BACIAS DOS RIOS ATIBAIA E JAGUARI (REGIÃO
SUDESTE, BRASIL)**

**TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E
RECURSOS NATURAIS**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO BRUNO CESAR
MORTATTI E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
JACINTA ENZWEILER**

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

M841L Mortatti, Bruno Cesar, 1985-
Litogeoquímica e hidrogeoquímica, com ênfase nos elementos terras raras, das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Região Sudeste, Brasil). / Bruno Cesar Mortatti. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Jacinta Enzweiler.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Geoquímica Ambiental. 2. Água (Geoquímica). 3. Terras raras. 4. Atibaia, Rio (SP). 5. Jaguari, Rio, Bacia (SP). I. Enzweiler, Jacinta, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Litho geochemistry and hydrogeochemistry, with emphasis on rare earth elements, of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Region, Brazil).

Palavras-chave em inglês:

Environmental Geochemistry

Water (Geochemistry)

Rare earth elements

Atibaia, River (SP)

Jaguari River Basin (SP)

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Jacinta Enzweiler [Orientador]

Sueli Yoshinaga Pereira

Daniel Marcos Bonotto

Alexandre Martins Fernandes

Ana Elisa Silva de Abreu

Data de defesa: 08-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-6516-6659>



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Bruno Cesar Mortatti

**LITOGEOQUÍMICA E HIDROGEOQUÍMICA, COM ÊNFASE NOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS, DAS SUB-BACIAS DOS RIOS ATIBAIA E JAGUARI (REGIÃO
SUDESTE, BRASIL)**

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovado em: 08 / 03 / 2019

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler - Presidente

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Prof. Dr. Alexandre Martins Fernandes

Profa. Dra. Ana Elisa Silva de Abreu

**A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros, encontra-se disponível no
SIGA - Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria de Pós-graduação do IG.**

Campinas, 08 de março de 2019.

*Dedico esta tese aos meus pais,
ao meu irmão Caio e à Simone,
que por pensamentos, gestos ou palavras
me apoiaram nesta jornada.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, pelos ensinamentos, dedicação, paciência e críticas construtivas que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao corpo técnico dos laboratórios do Instituto de Geociências da Unicamp (Margareth, Aparecida, Érica e Lúcia) pelo apoio nos trabalhos científicos e acadêmicos.

Aos muitos colegas da pós-graduação pela convivência, amizade e ensinamentos.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação pela dedicação no atendimento.

Aos funcionários do SIOM Edinalva, Arthur e principalmente Élcio pelo apoio nas atividades de campo.

Aos colaboradores externos da Prefeitura de Piracaia (SP) Alcista Hummel, Ana Lucia Watanabe e em especial Roberlei Lopes, pelo essencial suporte logístico nas atividades de campo. Estendo meus agradecimentos também as Prefeituras de Extrema e Camanducaia em Minas Gerais, representadas respectivamente por Benedito Arlindo Cortez e Frederico Guilherme Alves e Costa. O auxílio dos gestores municipais foi fundamental para realização bem-sucedida das campanhas exploratórias no campo.

À SABESP representada por Adilson Octaviano pelo suporte logístico na coleta de amostras de água nas circunvizinhanças do Reservatório Jaguari-Jacareí, em Vargem (SP).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de doutorado, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - 2012/05024-2) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - 312507/2013-5) pelos auxílios concedidos para o desenvolvimento da pesquisa.

À Universidade Estadual de Campinas e ao corpo docente do Instituto de Geociências pelo ensino de qualidade e possibilidade de realização do curso de doutorado.

Aos membros da Banca Examinadora pelas contribuições endereçadas ao presente trabalho.

Agradeço também a todos aqueles que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização desta tese.

SÚMULA CURRICULAR

Bruno Cesar Mortatti

Geólogo pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp, 2011), Mestre (Unicamp, 2013) e Doutor (Unicamp, 2019) ambos em Geociências. Durante o mestrado sua pesquisa envolveu a determinação da condutividade hidráulica de resíduos sólidos urbanos utilizando permeâmetros, dentro do âmbito da Geotecnia, Geoquímica Ambiental e Hidrogeologia. No doutorado trabalhou na caracterização geoquímica de sistemas fluviais com ênfase na dinâmica de íons maiores e principalmente elementos terras raras (ETR) na interface água/rocha. Padrões de distribuição dos ETR e suas assinaturas em relação às fontes (geogênicas e/ou antrópicas) no contexto das bacias de drenagem são temas de relevância em sua pesquisa. Durante a pós-graduação foi bolsista CAPES e atuou no Programa de Estágio Docente (PED-C) da Unicamp junto as disciplinas de Hidrogeologia (2012) e Geoquímica Analítica (2014-2015). Ainda no doutorado, sob a supervisão da Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, auxiliou na co-orientação de dois projetos de Iniciação Científica (2015/2016 e 2017/2018) e um Trabalho de Conclusão (2016), também participou e expôs trabalhos em eventos científicos nacionais e internacionais. Em fevereiro de 2019 teve parte do trabalho de seu doutorado “*Rare earth element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers’ subbasins (Southeast Brazil)*” publicado no periódico *Journal of South American Earth Sciences*.

RESUMO

A composição mineral e geoquímica de amostras de rochas coletadas nas sub-bacias dos rios Atibaia (SBA) e Jaguari (SBJ), a montante e imediatamente a jusante dos seus quatro reservatórios foi comparada à dos constituintes dissolvidos na água dos seus principais rios. O estudo visou definir a assinatura dos elementos terras raras (ETR) nas águas fluviais para estabelecer relações com a litogeoquímica das bacias. Na SBA predominam rochas metamórficas, principalmente gnaisses e algumas ocorrências de quartzito, enquanto granitoides, de composição granodiorítica a granítica, constituem o arcabouço da SBJ. As rochas amostradas na SBA contêm Σ ETR ligeiramente mais concentrados que as coletadas na SBJ, apresentando assembleias minerais com fases relativamente mais susceptíveis ao intemperismo. Os litotipos da SBA apresentaram intervalos de fracionamento de ETR enriquecidos em leves com relação aos pesados, normalizados ao folhelho $(La/Yb)_{NF}$, entre 1,2 e 8,9 e mediana de 2,7 e para a SBJ estes valores variaram entre 1,4 até 3,6 e mediana de 1,8. Um quinto das amostras apresentou anomalias negativas de Eu e em um quarto delas esta anomalia foi positiva. Amostras de água fluvial coletadas em duas épocas distintas do ano apresentaram valores de sólidos totais dissolvidos (STD) crescentes de montante a jusante (12,8 a 131 mg·L⁻¹), sendo os principais íons HCO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺ e K⁺, oriundos principalmente do intemperismo das rochas. Resultados de carbono orgânico, sulfato, nitrogênio inorgânico e cloreto sugerem aportes antrópicos pontuais e difusos, associados ao lançamento de efluentes brutos e tratados nas proximidades de núcleos urbanos, indústrias e áreas agrícolas. Os valores de Σ ETR nas amostras de água do período chuvoso superaram os da época seca e a sua correlação positiva com os valores de turbidez dos cursos d'água foi interpretada como influência de nano e micropartículas dispersas na água não retidas durante a filtração das amostras. Anomalias positivas de Ce, frequentes nas amostras de água, também foram associadas à presença de partículas, às quais o Ce⁴⁺ tem mais afinidade do que o Ce³⁺. O fracionamento entre os ETR leves e pesados nas amostras de água dos rios da SBA $(La/Yb)_{NF} = 0,4-1,8$; mediana de 1,1 e SBJ $(La/Yb)_{NF} = 0,5-2,0$; mediana de 1,0 não reflete diretamente os padrões de fracionamento das rochas das respectivas áreas porque as afinidades dos ETR leves e pesados diferem em relação a ligantes dissolvidos e às fases sólidas. Os menores valores de $(La/Yb)_{NF}$ obtidos correspondem a amostras coletadas próximo à saída dos reservatórios, indicando influência da dinâmica de sedimentação. Frequentes anomalias positivas de Eu foram atribuídas à dissolução de feldspatos. As assinaturas dos ETR nas águas são predominantemente naturais, mas algumas razões elevadas de Y/Ho, em amostras a montante dos reservatórios, sugerem influência de fertilizantes. Discretas anomalias positivas de Gd antrópico foram frequentes na água a jusante dos reservatórios. Experimentos de lixiviação dos ETRY das amostras de rocha com o sideróforo desferrioxamina B mostraram que moléculas quelantes excretadas por microrganismos podem contribuir à solubilidade dos ETRY. A composição hidroquímica das bacias evidenciou sinais característicos de aportes antrópicos que demandam controle dada a sua relevância hídrica regional.

Palavras-chave: Geoquímica Ambiental, Água (Geoquímica), Terras raras, rio Atibaia, rio Jaguari.

ABSTRACT

The mineral and geochemical composition of rock samples collected in the subbasins of the Atibaia (ASB) and Jaguari (JSB), upstream and immediately downstream of their four reservoirs was compared to the dissolved constituents in the water of their main rivers. The study aimed to define the signature of rare earth elements (REE) in the river water to establish relationships with the litho-geochemistry of the drainage basins. Metamorphic rocks are predominant in the ASB, mainly gneisses and some occurrences of quartzite, while granitoids, from granodioritic to granitic compositions, constitute the JSB framework. The sampled rocks in the ASB contain slightly higher Σ REE than those collected in the JSB, presenting mineral assemblages with phases relatively more susceptible to weathering. The lithotypes of ASB presented fractionation intervals enriched in light REE in relation to the heavy ones, shale-normalized $(La/Yb)_{SN}$, between 1.2 and 8.9 with a median of 2.7, while for the JSB these values ranged from 1.4 to 3.6 with a median of 1.8. One-fifth of the samples had Eu negative anomalies, and in a quarter of them, the anomaly was positive. Fluvial water samples collected at two distinct seasons presented increasing amounts of total dissolved solids (TDS) upstream to downstream (12.8 to 131 $mg \cdot L^{-1}$), being the major ions HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ and K^+ , derivated from the rock weathering processes. Results of organic carbon, sulfate, inorganic nitrogen, and chloride suggest punctual and diffuse anthropogenic contributions associated with the release of treated and raw effluents near urban centers, industries, and agricultural areas. The values of Σ REE in the water samples during the rainy season exceeded those of the dry season and their positive correlation with river water turbidity values was interpreted as the influence of nano and microparticles dispersed in the water and not retained during the sampling filtration. Ce positive anomalies, frequent in water samples, were also associated with the presence of particles, to which Ce^{4+} has more affinity than Ce^{3+} . The fractionation between the light and heavy REE in the water samples of the ASB rivers $(La/Yb)_{SN} = 0.4-1.8$; median of 1.1 and JSB $(La/Yb)_{SN} = 0.5-2.0$; median of 1.0, does not directly reflect the rock fractionation patterns of the respective areas, because the affinities of light and heavy REE differ in relation to dissolved ligands and solid phases. The lowest values of $(La/Yb)_{SN}$ obtained correspond to samples collected near the exit of the reservoirs, indicating the influence of the sedimentation dynamics. Frequent positive Eu anomalies were attributed to feldspars dissolution. The signatures of the REE in the river waters are predominantly natural, but some high Y/Ho ratios in samples upstream of the reservoirs suggest agricultural inputs (fertilizer). Discrete positive anthropogenic Gd anomalies were frequent in the water downstream of the reservoirs. REY leaching experiments with the siderophore desferrioxamine B, performed with rock samples of the studied area, showed that chelating molecules excreted by microorganisms might contribute to the solubility of REY. The hydrochemical composition of the subbasins showed characteristic signs of anthropic inputs that demand control due to their regional hydric relevance.

Keywords: Environmental Geochemistry, Water (Geochemistry), Rare earth elements, Atibaia river, Jaguari river.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Posição dos ETR + Y na tabela periódica (em vermelho). Destaque para a divisão entre ETR leves (roxo) e pesados (azul claro). Fonte: Modificada de www.tabelaperiodica.org com base em Meija et al. (2016).....	20
Figura 3.2 - Evolução do emprego do termo coloide na literatura.....	26
Figura 3.3 - Diferentes intervalos de tamanho das fases presentes nas águas fluviais. Modificada de Nowack e Bucheli (2007).....	29
Figura 4.1 - Limits of the Atibaia and Jaguari subbasins in the São Paulo (SP) and Minas Gerais (MG) states. 1 = Camanducaia river, 2 = Jaguari river, 3 = Jacareí river, 4 = Cachoeira river, 5 = Atibainha river, 6 = Atibaia river. JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir, CR = Cachoeira Reservoir, AR = Atibainha Reservoir. Modified from CBH-PCJ (2016)	41
Figura 4.2 - Major geotectonic compartments in the studied region (modified from Morais, 1999a).....	43
Figura 4.3 - Lithological domains map of the studied area (modified from Morais, 1999a; 1999b; 1999c; Sachs, 1999; CBH-PCJ, 2016) with the rock sampling sites as identified in Tables 4.1 and 4.2. Acronyms: SC = Sedimentary Coverage, PB = Paraná Basin, SBBS = Serra do Barro Branco Suite, SRG = São Roque Group, SIG = Serra do Itaberaba Group, BPS = Bragança Paulista Suite, SS = Salmão Suite, AS = Atibaia Suite, NPS = Nazaré Paulista Suite, PS = Piracaia Suite, JC = Jaguariúna Complex, MC = Morungaba Complex, PsC = Paraisópolis Complex, PC = Piracaia Complex, IR = Igneous Rocks, AC = Amparo Complex, IAGs = Andrelândia/Itapira Groups.....	44
Figures 4.4A, 4.4B and 4.4C - Geochemical characteristics of the studied samples identified by their geological units. A) Na ₂ O + K ₂ O vs. SiO ₂ classification diagram (Middlemost, 1994). B) K ₂ O vs. SiO ₂ magmatic series composition diagram (Peccerillo and Taylor, 1976). C) A/NK vs. A/CNK Shand's diagram (Shand, 1943).....	53
Figures 4.5A to 4.5D - Chondrite-normalized REE patterns shown by geological units. A) Piracaia Complex and Serra do Itaberaba Group (PIR1). B) Nazaré Paulista Suite and Piracaia Suite (CAC1). C) Serra do Barro Branco Suite. D) Bragança Paulista Suite. Rock types and their acronyms are found in Tables 4.1 and 4.2. *Sun and McDonough (1989).....	54
Figura 4.6 - Chondrite-normalized REE interval obtained for <i>in situ</i> plagioclase grains analysis from orthogneiss ATB4. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).....	56
Figura 4.7 - Chondrite-normalized REE interval obtained for <i>in situ</i> garnet grains analysis from orthogneiss ATB4. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).....	56
Figura 4.8 - Chondrite-normalized REE interval obtained for <i>in situ</i> plagioclase grains analysis from monzogranite NBJ1. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).....	58
Figura 4.9 - Relative REE enrichments expressed as La _{CN} vs. (La/Yb) _{CN} for metamorphic (blue symbols) and igneous (red symbols) rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins. Symbols: Square = Piracaia Complex, Circle = Serra do Itaberaba Group, Triangle = Nazaré Paulista Suite, Diamond = Serra do Barro Branco Suite, Star = Bragança Paulista Suite and Pentagon = Piracaia Suite.....	61
Figura 4.10 - REE chondrite-normalized distribution patterns of the Atibaia and Jaguari subbasins (AJSB) rock samples and the UCC values (Rudnick and Gao, 2003).....	62
Figura 5.1 - Atibaia and Jaguari subbasins location in the São Paulo and Minas Gerais states. Numbers 1 to 6 indicate the following rivers: 1 = Camanducaia, 2 = Jaguari, 3 = Jacareí, 4 = Cachoeira, 5 = Atibainha and 6 = Atibaia. Acronyms: JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir, CR = Cachoeira Reservoir, AR = Atibainha Reservoir, SP = São Paulo State, MG = Minas Gerais State, COSB = Corumbataí subbasin, PSB = Piracicaba subbasin, ASB = Atibaia subbasin, JSB = Jaguari subbasin and CSB =	

Camanducaia subbasin. Water flows in E-W and the NE-NW direction. Modified from CBH-PCJ (2016).....	78
Figure 5.2 - Land uses spatial distribution in the ASB territory (Traldi, 2010; Lanza, 2010) with the river water sampling sites (black circles) identified by the following acronyms: CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river and ATB = Atibaia river.....	79
Figure 5.3 - Land uses spatial distribution in the JSB medium segment (Silva, 2012).....	80
Figure 5.4 - Cantareira water supply system and water transposition schematic profile (A-A'). The arrows in Figure 5.4 upper part indicate the river flow direction. Acronyms: JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir (1230 km ²), CR = Cachoeira Reservoir (392 km ²), and AR = Atibainha Reservoir (312 km ²), all located in the Piracicaba River Basin (PB). PCR = Paiva Castro Reservoir (369 km ²) and ACR = Águas Claras Reservoir (26 km ²) in the Alto Tietê River Basin (ATB). GWTP = Guaraú Water Treatment Plant and SPMR = São Paulo Metropolitan Region. Numbers 1 to 7 symbolize the tunnels used to transpose water. The figure was prepared by the authors based on Whately and Cunha (2007); Sabesp (2017).....	81
Figure 5.5 - Lithological domains map of the Atibaia and Jaguari subbasins (modified from Morais, 1999a; 1999b; 1999c; Sachs, 1999; CBH-PCJ, 2016) with the river water sampling sites (yellow circles) identified by the following acronyms: CAM = Camanducaia river, JAG = Jaguari river, JAC = Jacareí river, CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river, ATB = Atibaia river. WTP = Wastewater Treatment Plant.....	82
Figure 5.6 - DOC concentration values in water along the ASB, showing its increase in Atibainha (A) and Cachoeira (B) rivers after their respective reservoirs as a result of the raw and treated effluents discharge. The red arrows indicate the river flow direction and the black ones the reservoir location. AR = Atibainha reservoir, CR = Cachoeira reservoir, WTP = Wastewater Treatment Plant and BJP = Bom Jesus dos Perdões municipality.....	88
Figure 5.7 - DOC concentration values in water along the JSB, including its tributary Camanducaia river (blue line). The red arrow, next to the Jaguari watercourse, indicates its flow direction. The blue arrow, after the sampling site JAG3, indicates the inflow of Camanducaia in the Jaguari river. The black arrow indicates the reservoir location. JJR = Jaguari-Jacareí reservoir and WTP = Wastewater Treatment Plant.....	89
Figure 5.8 - Positive linear correlations between EC and DOC values for the ASB and JSB water samples during the dry period.....	90
Figure 5.9 - Representation of Gibbs (1970) diagrams applying TDS (mg·L ⁻¹) vs. [Na ⁺ /(Na ⁺ + Ca ²⁺)] concentration ratios (A) and TDS (mg·L ⁻¹) vs. [Cl ⁻ /(Cl ⁻ + HCO ₃ ⁻)] concentration ratios (B) for water samples of the ASB and JSB of the wet period.....	92
Figure 5.10 - Representation of Gibbs (1970) diagrams applying TDS (mg·L ⁻¹) vs. [Na ⁺ /(Na ⁺ + Ca ²⁺)] concentration ratios (A) and TDS (mg·L ⁻¹) vs. [Cl ⁻ /(Cl ⁻ + HCO ₃ ⁻)] concentration ratios (B) for water samples of the ASB and JSB of the dry period.....	92
Figure 5.11 - Mixing diagrams of the Na-normalized molar ratios showing the ASB and JSB water samples compositions collected during the dry period.....	93
Figure 5.12 - Molar ratios between major ions for the ASB and JSB waters during the wet and dry periods. A - Na ⁺ vs. Cl ⁻ (r = 0.982; dry period). B - Na ⁺ vs. HCO ₃ ⁻ (r = 0.913; dry period). C - K ⁺ vs. HCO ₃ ⁻ (r = 0.984; dry period). D - Ca ²⁺ vs. HCO ₃ ⁻ (r = 0.959; dry period).....	94
Figure 5.13 - Molar ionic ratios applied to water samples of ASB (A and B) and JSB (C) for the dry period. AR = Atibainha reservoir, CR = Cachoeira reservoir, and JJR = Jaguari-Jacareí reservoir. The	

black dotted line represents the molar ratio of equilibrium for the $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ as proposed by Garrels and Mackenzie (1971).....95

Figure 5.14 - Distribution of the REE totals in the ASB and JSB waters during the wet (blue line profiles) and dry (red line profiles) periods. A) ΣREE in the ASB considering the Atibainha river contribution. AR = Atibainha reservoir. B) ΣREE in the ASB considering the Cachoeira river contribution. CR = Cachoeira reservoir. C) ΣREE in the JSB including its tributary Camanducaia river. JJR = Jaguari-Jacareí reservoir. The blue arrow indicates the confluence point in which Camanducaia river flows out to the Jaguari river. The red arrows next to the river's course indicate their flow direction, and the green triangles symbolize the location of wastewater treatment plants.....100

Figure 5.15 - PAAS-normalized (McLennan, 1989) REE patterns for the ASB and JSB waters obtained during the wet and dry periods.....101

Figure 5.16 - REE-normalized distribution patterns of several media (fresh rock, weathered material, and river water) in the ASB context. The results show the conservative behavior between the weathered rock products and their respective dissolved REE patterns. Acronyms: CAC0 = hornblende-biotite monzogranite sample, CAC0W = CAC0 weathered sample, CAC0SS1 = CAC0W sample dispersed in tap water using an ultrasonicator device for 12 h, CAC0SS2 = CAC0W sample dispersed in tap water using a horizontal shaking table for 24 h at 220 rpm, CAC2 = water sample from Cachoeira river collected nearby the rock sample CAC0. *Values from McLennan (1989).....104

Figure 5.17 REE patterns of two river water samples and rock samples of the same area showing similar anomalies.....106

Figura 6.1 - Reação de complexação da desferrioxamina-B (DFOB) com os ETR^{3+} . Fonte: Modificado de Dux et al. (2009).....117

Figura 6.2 - Capacidade de extração relativa, em função do ΣETRY , na presença de DFOB (1 e 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). A linha preta pontilhada marca a razão inicial (10:1) empregada entre as concentrações do sideróforo.....128

Figura 6.3 - Padrões de distribuição dos ETRY (normalizados ao condrito) para as rochas metamórficas e seus respectivos lixiviados em DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. *DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores do condrito são de Sun e McDonough (1989).....130

Figura 6.4 - Padrões de distribuição dos ETRY (normalizados ao condrito) para as rochas ígneas e seus respectivos lixiviados em DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. *DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores do condrito são de Sun e McDonough (1989).....130

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Compilação de razões de fracionamento (La/Yb), normalizadas pelo PAAS, e totais de ETR ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) para águas de diversos rios mundiais filtradas em membranas de diferentes tamanhos de poros.....	34
Table 4.1 - Metamorphic rock samples identification (ID), geological unit (GU), subbasin (SB), field coordinates, mineral assemblages determined from petrographic analysis and estimated by MINSQ with their relative difference (RSSQ) and respective classification.....	47
Table 4.2 - Igneous rock samples identification (ID), geological unit (GU), subbasin (SB), field coordinates, mineral assemblages determined from petrographic analysis and estimated by MINSQ with their relative difference (RSSQ) and respective classification.....	48
Table 4.3 - Major, minor and selected trace element mass fractions (oxides in % and trace elements in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) for the analyzed rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins.....	51
Table 4.4 - REEY mass fractions ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) for the analyzed rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins.....	52
Table 5.1 - Physicochemical parameters, main chemical species and total dissolved solids (TDS) result for the ASB and JSB waters during the wet period. Dissolved major ions, silica and TDS contents are in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	86
Table 5.2 - Physicochemical parameters, main chemical species, total dissolved solids (TDS) and dissolved organic carbon (DOC) result for the ASB and JSB waters during the dry period. Dissolved major ions, silica, TDS and DOC contents are in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	87
Table 5.3 - Dissolved Y and REE concentrations, REE totals ($\sum\text{REE}$), fractionation rates (La/Yb) _{SN} , anomalies of Ce (Ce/Ce*), Eu (Eu/Eu*) and Gd (Gd/Gd*) in waters of the ASB and JSB collected during the wet period. REE contents are expressed in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	98
Table 5.4 - Dissolved Y and REE concentrations, REE totals ($\sum\text{REE}$), fractionation rates (La/Yb) _{SN} , anomalies of Ce (Ce/Ce*), Eu (Eu/Eu*) and Gd (Gd/Gd*) in waters of the ASB and JSB collected during the dry period. REE contents are expressed in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	99
Tabela 6.1 - Lista das amostras de rochas metamórficas, assembleias mineralógicas determinadas em análise petrográfica (negrito) e seus respectivos valores de composição modal (% de peso), conforme Mortatti et al. (2019).....	119
Tabela 6.2 - Lista das amostras de rochas ígneas, assembleias mineralógicas determinadas em análise petrográfica (negrito) e seus respectivos valores de composição modal (% de peso), conforme Mortatti et al. (2019).....	120
Tabela 6.3 - Concentrações de Al, Fe, Zr e ETRY ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) nos brancos de laboratório, brancos do DFOB (1 e 0,1 mM), brancos de HCl (1 mM) além dos valores médios obtidos (n = 3) e compilados (Yeghicheyan et al., 2013) para o material de referência SLRS-5.....	122
Tabela 6.4 - Frações mássicas de Al, Fe, Zr e ETRY ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) de amostras lixiviadas com água ultrapura, HCl (1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e DFOB (1 e 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).....	123
Tabela 6.5 - Concentrações individuais de ETRY e seus respectivos totais ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), razões de fracionamento (La/Yb) _{NC} , anomalias de Ce (Ce/Ce*) e Eu (Eu/Eu*) para os lixiviados de rochas metamórficas (ATB1-PIR1) e ígneas (NB11-CAC1) em DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, incluindo dados de rocha total (R) em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	125

Tabela 6.6 - Concentrações individuais de ETRY e seus respectivos totais ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), razões de fracionamento $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$, anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*) para os lixiviados de rochas metamórficas (ATB1-PIR1) e ígneas (NBJ1-CAC1) em DFOB $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, incluindo dados de rocha total (R) em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 126

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese se fundamenta em três tópicos principais organizados sob o formato de artigos. O primeiro deles “*Rare earth element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers’ subbasins (Southeast Brazil)*” aborda, dentro do contexto geológico da área, a investigação das composições minerais e geoquímicas dos litotipos dominantes nas sub-bacias. A identificação dos seus padrões de distribuição de elementos terras raras (ETR), bem como suas potenciais fases minerais hospedeiras conduziram a caracterização das duas sub-bacias em termos de suas respectivas assinaturas de ETR.

O segundo artigo “*Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil)*” foca na composição química das águas fluviais dessas sub-bacias e busca identificar as assinaturas de íons maiores e ETR dissolvidos dos seus diversos rios com o intuito de estabelecer relações composicionais com as rochas do entorno, além de verificar a influência da hierarquia fluvial, usos do solo e reservatórios nos padrões de ETR das principais drenagens da área.

O terceiro e último artigo “Lixiviação de elementos terras raras de rochas metamórficas e ígneas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil) na presença do sideróforo Desferrioxamina B” através de ensaios de lixiviação em condições controladas de laboratório, busca avaliar o potencial de moléculas biogênicas (sideróforos), excretadas pela biota (plantas, fungos, líquens, microrganismos, entre outros), presentes na interface rocha-solo-água na mobilização e solubilização dos ETR e do ítrio.

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Objetivos e Justificativa	19
3. Revisão da Literatura	20
4. Litogeoquímica das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari - Artigo 1 “Rare earth element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers’ subbasins (Southeast Brazil)”.....	38
5. Hidrogeoquímica das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari - Artigo 2 “Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil)”.....	75
6. Mobilização de elementos terras raras pela biota na interface rocha-solo-água - Artigo 3 “Lixiviação de elementos terras raras de rochas metamórficas e ígneas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil) na presença do sideróforo Desferrioxamina B”.....	116
7. Conclusões	139
Referências	141
Apêndice A1	154
Apêndice A2	158
Apêndice A3	163

1. INTRODUÇÃO

A composição química das águas fluviais resulta da interação entre fatores naturais (clima, relevo, solo, geologia, biota, hidrologia) e antrópicos (urbanização, industrialização, agricultura, mineração, entre outros). O crescimento populacional aliado à expansão dos núcleos urbanos e a elevada demanda pelo uso da água pressionam a segurança hídrica das bacias de drenagem. Ao mesmo tempo aportes antropogênicos pontuais e difusos alteram a composição das águas fluviais, sobrepondo assinaturas geoquímicas naturais e antrópicas. De acordo com Meybeck (2003), rios prístinos estão cada vez mais limitados às regiões sub-árticas, temperadas e tropicais pouco desenvolvidas onde a influência humana ainda não é muito significativa.

Estudos acerca da composição, distribuição e potenciais fontes das principais espécies químicas nas águas fluviais são essenciais para compreender os processos geoquímicos atuantes na escala da bacia, fornecendo uma base científica sólida para políticas de gestão dos recursos hídricos ligadas a qualidade da água e proteção dos mananciais.

Vários autores consideram o fator litológico determinante para o entendimento da composição química dos rios (Garrels e Mackenzie, 1971; Meybeck, 1987; Drever, 1988; Millot et al., 2002; Steinmann e Stille, 2008; Hartmann, 2009; Hagedorn et al., 2011). A constituição do arcabouço geológico influi na dinâmica de transferência de elementos químicos e partículas para o ambiente fluvial, uma vez que esse aporte de material ocorre a partir da desagregação de suas rochas e minerais via intemperismo.

Os processos deflagrados durante a interação rocha-solo-água podem ser monitorados a partir do emprego dos elementos terras raras (ETR) como traçadores geoquímicos (Tricca et al., 1999; Aubert et al., 2001; Négrel, 2006; entre outros), o que ocorre devido ao caráter coerente desses elementos, justificado pelas suas propriedades físicas e químicas (estado de oxidação trivalente e contração lantanídica). Além dos aspectos naturais, a difusão dos ETR em vários setores (agricultura, petroquímica, medicina, produtos tecnológicos) promoveu sua inserção antrópica nos ambientes fluviais, verificada em função dos padrões anômalos de distribuição de alguns elementos (La, Sm, Gd) quando normalizados a um referencial (ex. crosta continental superior, condrito, folhelho Pós-Arqueano - PAAS, entre outros).

A utilização dos ETR como traçadores de processos intempéricos também tem levado à tona a discussão sobre o papel da biota (bactérias, fungos, líquens e plantas) na dissolução mineral e seus possíveis efeitos na mobilidade, solubilidade e fracionamento

desses elementos químicos (Drever e Stillings, 1997). Ensaios de lixiviação sob condições controladas empregando moléculas orgânicas, como a desferrioxamina B (DFOB), vêm sendo realizados com o intuito de investigar o comportamento dos ETR frente a ação de organismos biológicos na interface rocha-solo.

A dinâmica dos processos de alteração também pode ser estudada com a caracterização dos íons maiores dissolvidos na carga fluvial, particularmente as assinaturas de HCO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Garrels e Mackenzie, 1971), associadas aos aportes difusos (intemperismo) e pontuais (efeitos antrópicos).

Nesse contexto estão inseridas as sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (sudeste do Brasil), abrangendo uma área total de 6159 km² distribuída entre os estados de São Paulo (≈ 84%) e Minas Gerais (CBH-PCJ, 2016). As duas sub-bacias estudadas fazem parte da bacia hidrográfica do rio Piracicaba e estão situadas numa região de alta densidade populacional, caracterizadas por práticas agrícolas de pequena escala, atividades industriais de distintos ramos e lançamentos de esgoto *in natura* e tratado.

As principais drenagens das sub-bacias incluem o rio Atibaia e seus formadores Atibainha e Cachoeira (sub-bacia do Atibaia), o rio Jaguari e seu tributário Camanducaia além do Jacareí (sub-bacia do Jaguari). Esses corpos d'água desempenham papel crucial no abastecimento de 5 milhões de habitantes do interior paulista, incluindo cidades como Campinas, Atibaia, Bragança Paulista, entre outras (CBH-PCJ, 2016).

Os rios das duas sub-bacias são represados e seus quatro reservatórios se conectam entre si e a outros dois constituindo o Sistema Produtor Cantareira, o qual fornece água potável para 9 milhões de pessoas da região metropolitana de São Paulo (Sabesp, 2017). A transferência de água do reservatório Jaguari-Jacareí (maior cota do sistema) para as represas dos níveis inferiores (Cachoeira e Atibainha) implica que a assinatura geoquímica das águas do rio Atibaia (jusante do Cantareira) é influenciada pelos demais rios à montante e também por processos que ocorrem nos reservatórios. Portanto, o entendimento da composição química das águas do rio Atibaia requer o conhecimento dos demais rios, bem como a composição do respectivo arcabouço geológico local.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Os tópicos desta tese abrangem os seguintes objetivos:

- Realizar uma revisão do arcabouço geológico da área das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari, caracterizar a mineralogia dos seus litotipos dominantes e as suas assinaturas geoquímicas de elementos maiores e traços, com ênfase nos elementos terras raras;
- Compreender a hidroquímica dos principais cursos d'água das duas sub-bacias derivada do intemperismo das rochas do entorno e afetada pelo uso e ocupação do solo além da transferência de água entre os reservatórios;
- Definir a assinatura dos elementos terras raras dissolvidos na água para estabelecer relações composicionais com as rochas da área e inferir acerca de processos associados com as suas principais feições.

As duas sub-bacias estudadas têm papel estratégico para o abastecimento de água potável no estado de São Paulo e recebem pressão crescente derivada da ocupação urbana para a produção de alimentos e bens diversos. Ao mesmo tempo, a variedade de atividades antrópicas e produtos usados cuja composição contempla elementos químicos não convencionais tem se acelerado. Desta forma, novos constituintes têm sido adicionados ao *pool* natural sem que se conheça as assinaturas destes. Os ETR são exemplo típico, pois apesar de serem naturalmente elementos não móveis, anomalias de Gd têm sido registradas nos mais variados ambientes aquáticos do mundo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A série dos lantanídeos (Ln) contém quinze elementos químicos cujos números atômicos variam entre 57 e 71 (La-Lu), nas Geociências essa série é conhecida como elementos terras raras (ETR). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), Sc (Z=21), Y (Z=39) e os Ln são denominados de metais terras raras (Connelly et al., 2005). Entretanto, os principais trabalhos (Henderson, 1984; Rollinson, 1993) excluem o Sc desse grupo devido ao pequeno raio iônico de seu íon trivalente. Em contrapartida, o Y^{3+} com raio similar ao Ho^+ , com frequência é agrupado com os ETR (Henderson, 1984), que podem ser subdivididos em leves (La-Gd) e pesados (Tb-Lu), conforme a Figura 3.1.

1 H hidrogênio 1,008																	18 He hélio 4,0026															
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180															
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948															
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,796(2)															
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rútilio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29															
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71										72 Hf hafnio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 192,22(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]						
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103										104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dubnio [268]	106 Sg seabórgio [269]	107 Bh bohrio [270]	108 Hs hássio [269]	109 Mt metelônio [278]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgênio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og oganessônio [294]						
																		57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97
																		89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstatênio [252]	100 Fm fêrmio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr lawrêncio [262]

Figura 3.1 - Posição dos ETR + Y na tabela periódica (em vermelho). Destaque para a divisão entre ETR leves (roxo) e pesados (azul claro). Fonte: Modificada de www.tabelaperiodica.org com base em Meija et al. (2016).

A abundância crustal dos ETR decresce com o aumento do número atômico e como os demais elementos está sujeita ao efeito Oddo-Harkins, o qual estabelece que elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar. Dada a sua natureza geoquímica, os ETR são classificados como elementos litófilos (Goldschmidt, 1937), ou seja, se concentram predominantemente em fases silicatadas de rochas da crosta e do manto. A estimativa para a composição média da crosta continental

superior revela ampla variação para os ETR. De acordo com a compilação de Rudnick e Gao (2003), Ce, La e Nd apresentam frações em massa na crosta terrestre de 63, 31 e 27 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, as quais são maiores ou próximas de alguns metais como o Zn, Ni, Cu e Pb (67, 47, 28 e 17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na devida ordem). Por outro lado, Tb, Tm e Lu são menos abundantes (0,70; 0,30 e 0,31 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, nessa ordem).

Os ETR apresentam similares propriedades físicas e químicas constituindo um grupo de comportamento químico coerente. Essa uniformidade advém de sua valência trivalente e do sutil decréscimo de seus raios iônicos com o aumento de número atômico, isto é, a contração lantanídica. Este aumento do potencial iônico (PI) com o número atômico é a principal causa do fracionamento desses elementos. De acordo com Henderson (1984), o grau de fracionamento dos ETR num mineral ou rocha pode fornecer indícios de processos genéticos. Adicionalmente, Ce e Eu podem ocorrer nos estados de oxidação tetra e bivalente, respectivamente, resultando no seu desacoplamento dos demais elementos da série e em anomalias que tem grande utilidade na interpretação de processos (bio)geoquímicos e de cristalização de minerais.

O fracionamento dos ETR e a presença de anomalias são evidenciados nos seus padrões de distribuição em dada matriz (rocha, sedimento e água) obtidos com a normalização pelos respectivos valores de ETR em meteorito condritico, crosta continental superior ou determinados folhelhos (Henderson, 1984).

Os padrões de distribuição dos ETR refletem suas características físicas e químicas, um exemplo disso são os elementos com maiores raios iônicos (incompatíveis ou com valores de $K_D < 1$) que não substituem tão facilmente os cátions maiores nos principais minerais formadores de rocha quanto seus equivalentes dotados de menores raios iônicos (compatíveis ou com valores de $K_D > 1$).

Em geoquímica, a razão definida pela carga iônica sobre o raio iônico é denominada potencial iônico (PI). Essa razão agrupa os elementos *high-field-strength* (HFS), isto é, de elevado potencial iônico ($\text{PI} > 2$) e os litófilos com grande raio iônico ou *large-ion-lithophile* (LIL) ($\text{PI} < 2$). Os ETR, Y e Sc são HFS e tendem a ser incompatíveis, enquanto que o conjunto dos elementos LIL têm caráter compatível (Henderson, 1984). Os ETR leves (La-Gd) geralmente são mais incompatíveis do que seus vizinhos de maior número atômico (Tb-Lu) (Hanchar e van Westrenen, 2007). No entanto, os mesmos autores ressaltam que os ETR são compatíveis em vários minerais acessórios formados durante a cristalização magmática, como monazita e xenotima, nos quais os ETR são elementos majoritários. De forma mais geral, Wark e Miller (1993) sugerem que durante a cristalização fracionada de

rochas félsicas, as fases acessórias controlam o *input* de ETR comparativamente aos minerais principais.

Desta forma, em rochas de composição félsica, os ETR tendem a se concentrar em fases acessórias como esfeno, apatita e allanita (Henderson, 1984). Resultados de análises *in situ* dos minerais de granitos metaluminosos, peraluminosos e peralcalinos (Bea, 1996) corroboram a associação entre ETR e minerais acessórios. Adicionalmente, K-feldspato, plagioclásio e biotita representam, nessa ordem, possíveis fases minerais concentradoras dos teores remanescentes de ETR nas rochas graníticas (Condie e Lo, 1971). Os feldspatos são caracterizados pelos baixos valores de coeficiente de partição (Kd) para os ETR e por intensas anomalias positivas de Eu (Hanson, 1980). Nos granitoides o zircão pode concentrar até 2% do somatório de ETR pesados, e nas variedades ricas em P₂O₅ essa porcentagem pode ser ainda maior (Bea, 1996).

Com base em Hanson (1980), nas rochas sedimentares os argilominerais detêm as maiores concentrações de terras raras e Y, em alguns casos, parte desses teores podem ter sido herdados de suas fontes via intemperismo.

Um dos principais minerais concentradores de terras raras é a granada, presente em rochas ígneas e metamórficas, e caracterizada pelos baixos valores de Kd para os ETR leves que progressivamente aumentam para os ETR pesados. Em granadas de dacitos estudadas no Japão, Schnetzler e Philpotts (1970) determinaram valores de Kd em torno de 0,35 para o Ce e 43 para o Er. Granadas de rochas ígneas podem totalizar até 4% da soma total de ETR pesados + Y (Wang et al., 2003) enquanto que nas metamórficas esse valor pode chegar a 13% (Grew et al., 2010).

Em virtude de seu comportamento químico coerente os ETR são eficientes traçadores geoquímicos para diversos processos geológicos como petrogênese ígnea, evolução crustal, interações na interface água/rocha (intemperismo) e identificação de assinaturas da fonte (Nesbitt, 1979; Henderson, 1984; Taylor e McLennan, 1985; Goldstein e Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Taylor e McLennan, 1995; Gaillardet et al., 1997; Tricca et al., 1999; Négrel, 2006; Steinmann e Stille, 2008; Gaillardet et al., 2014).

Uma vez que os ETR foram definidos e suas propriedades físicas e químicas abordadas em função de sua abundância crustal, se faz necessário traçar um panorama do comportamento desses elementos durante os processos intempéricos. Taylor e McLennan (1985) com base nos trabalhos de Chesworth (1980) e Kronberg e Nesbitt (1981) dividem o intemperismo de rochas da crosta superior em três estágios:

- Inicial, regido pelos minerais primários, formação de fases não ou pouco cristalinas, clorita e argilominerais (esmectita, vermiculita e illita);
- Intermediário, predomínio de argilominerais de alta capacidade de troca catiônica (esmectita e subordinadamente illita);
- Tardio, domínio de caulinita, gibbsita, quartzo e oxihidróxidos de ferro, cuja capacidade de troca catiônica é limitada.

Com o decorrer das etapas acima, cátions de grande raio iônico como Rb, Cs e Ba são adsorvidos nas superfícies dos argilominerais ao passo que elementos da série dos alcalinos e alcalino-terrosos são solubilizados (Nesbitt e Young, 1997). Elementos relativamente imóveis incluem Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Y, Sc e os ETR (Taylor e McLennan, 1985).

O conceito de imobilidade provém de cálculos de balanço de massa envolvendo um determinado elemento provido de características “imóveis” como padrão (Nesbitt, 1979; Middelburg et al., 1988). Segundo os mesmos autores, a escolha do elemento imóvel deve atender certos critérios incluindo baixa solubilidade em meio aquoso, distribuição homogênea na rocha matriz, entre outros. Elementos como Ti e Zr são utilizados com frequência nos cálculos de balanço de massa supracitados.

Contrapondo estudo de Nance e Taylor (1977), que encontraram evidências de imobilidade dos ETR durante o intemperismo de minerais primários, outros autores (Nesbitt, 1979; Banfield e Eggleton, 1989; Braun et al., 1993) obtiveram resultados que demonstram a mobilidade e o fracionamento dos ETR durante os processos de alteração de rochas. Nesbitt (1979) investigou sistematicamente um perfil de alteração de granodiorito na Austrália, coletando amostras de rocha fresca e material residual. Suas conclusões indicaram que a mobilidade dos ETR depende de mudanças locais de pH, enquanto controles mineralógicos (abundâncias relativas de minerais primários e secundários) afetariam o fracionamento entre ETR pesados e leves. Os primeiros estariam nas amostras menos alteradas e as maiores concentrações de ETR leves foram encontradas no material mais intemperizado. O fracionamento observado entre as diferentes amostras foi atribuído a presença de minerais secundários como a caulinita e a illita.

Desde aquele estudo seminal, a mobilidade e o fracionamento dos ETR durante os processos de alteração de rochas foram abordados por muitos autores (Braun et al., 1990; Condie, 1991; Nesbitt e Markovics, 1997; Braun et al., 1998; Aubert et al., 2001; Négrel, 2006; Yusoff et al., 2013). Braun et al. (1990) estudaram a distribuição dos ETR em quatro perfis lateríticos na África (Camarões), sendo um deles derivado de rocha sienítica (Akongo)

e os demais desenvolvidos sobre embasamento gnáissico (Goyoum). Os resultados mostraram um fracionamento entre ETR leves e pesados, com predomínio dos leves nos materiais residuais dos perfis investigados. Anomalias positivas de Ce foram reportadas nos quatro perfis analisados, situadas junto ao topo dos horizontes saprolíticos, abaixo de zona com acumulação de oxihidróxidos de Fe nas lateritas. Lixiviação dos ETR acompanhada de oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} seguida de deposição do Ce como cerianita é o processo descrito para explicar essas anomalias.

Investigando o fracionamento e a migração dos ETR em solo derivado de rocha granítica situado numa pequena bacia de drenagem na França, Aubert et al. (2001) descrevem que todas as amostras de solo do perfil estudado são empobrecidas em ETR em relação ao granito, o que sugere a mobilidade desses elementos. Por outro lado, as frações granulométricas mais finas do solo (200-50 μm , 50-20 μm e < 20 μm) analisadas separadamente, mostraram enriquecimento em ETR com a diminuição da granulometria. Apatita, monazita e zircão foram descritas pelos autores como as principais fases minerais concentradoras de ETR no perfil analisado.

Os resultados de Yusoff et al. (2013) para o fracionamento de ETR em perfis de alteração de rochas graníticas mostraram que granitos do tipo I contêm maiores ΣETR e maiores razões de fracionamento ETR_L/ETR_P em relação aos granitos do tipo S. Os autores atribuem os resultados aos diferentes minerais primários e as distintas taxas de intemperismo verificadas entre as respectivas rochas. Índices moderados de intemperismo conservaram o padrão e a razão de fracionamento do material parental enquanto maiores razões de fracionamento ETR_L/ETR_P derivam da abundante formação de minerais secundários, como a caulinita, que retém os ETR leves.

A mobilidade dos ETR durante a alteração deriva da mineralogia da rocha matriz e da intensidade do intemperismo, portanto as distribuições dos ETR nos minerais primários bem como sua susceptibilidade aos processos intempéricos constituem seus principais fatores de controle (Nesbitt, 1979; Taylor e McLennan, 1985; McLennan, 1989). A série de dissolução de Stallard (1995) determina a estabilidade dos principais minerais primários frente ao intemperismo em solos tropicais: quartzo (mais estável) > K-feldspato, micas >> Na-feldspato > Ca-feldspato, anfibólios > piroxênios > dolomita > calcita >> pirita, gipsita, anidrita >> halita (menos estável).

Os ETR podem ser fracionados por vários mecanismos como retenção ou dissolução de minerais primários, incorporação através de fases cristalinas (minerais secundários) ou amorfas recém-formadas, complexação pela solução do solo e associação

com microrganismos e/ou plantas (Braun et al., 1993; Yusoff et al., 2013; Kraemer et al., 2015; Zaharescu et al., 2017).

As numerosas variáveis que controlam os conteúdos de ETR na interface rocha-solo-água podem sugerir uma série ou apenas alguns minerais como potenciais concentradores de ETR. Hornblenda, epidoto, titanita e acessórios como apatita, allanita e zircão podem conter níveis relativamente altos de ETR (Hanson, 1978; Henderson, 1984; Bea, 1996). Entretanto a disponibilidade desses elementos está intrinsecamente associada às condições do ambiente supérgeno.

A formação de minerais secundários, alguns de dimensão nanométrica, também influencia a distribuição dos ETR nos perfis pedogenéticos (Yusoff et al., 2013). A progressiva intensidade dos ciclos intempéricos pode mobilizar as concentrações de ETR das estruturas cristalinas dos minerais primários, sendo assim removidos do perfil via solução do solo ou incorporados, parcial (dissolução incongruente) ou totalmente (dissolução congruente), em minerais secundários (Panahi et al., 2000), representados por uma ampla gama de argilominerais, oxihidróxidos de Fe, Al, Mn e fases não cristalinas.

Diversos estudos destacam a capacidade dos minerais secundários em remobilizar os ETR (Braun et al., 1993; Nesbitt e Markovics, 1997; Aubert et al., 2001; dentre outros). Estas fases neoformadas podem fracionar os ETR principalmente através de mecanismos de sorção (Braun et al., 1990; Coppin et al., 2002), no caso dos argilominerais, e mecanismos de co-precipitação, troca iônica e adsorção (Yusoff et al., 2013), no caso dos oxihidróxidos, ocasionando diferenças nas distribuições dos ETR nos horizontes com maior abundância dessas fases.

Schwab (1999) define a solução do solo como um sistema aberto que constantemente troca energia e constituintes com a água, o ar e a biota do seu entorno. Conforme citado anteriormente, a solução do solo pode promover o fracionamento dos ETR do perfil de intemperismo, através de diversos processos (lixiviação e/ou complexação, por exemplo) controlados pela solução (composição, pH, potencial redox). A reatividade da solução do solo está associada principalmente com a fração coloidal. Segundo a IUPAC (2002), um sistema coloidal é composto pela dispersão de uma fase em outra, onde a fase dispersa apresenta dimensões entre o intervalo de 1 nm a 1 μ m. A Figura 3.2 ilustra algumas definições empregadas para definir os coloides.

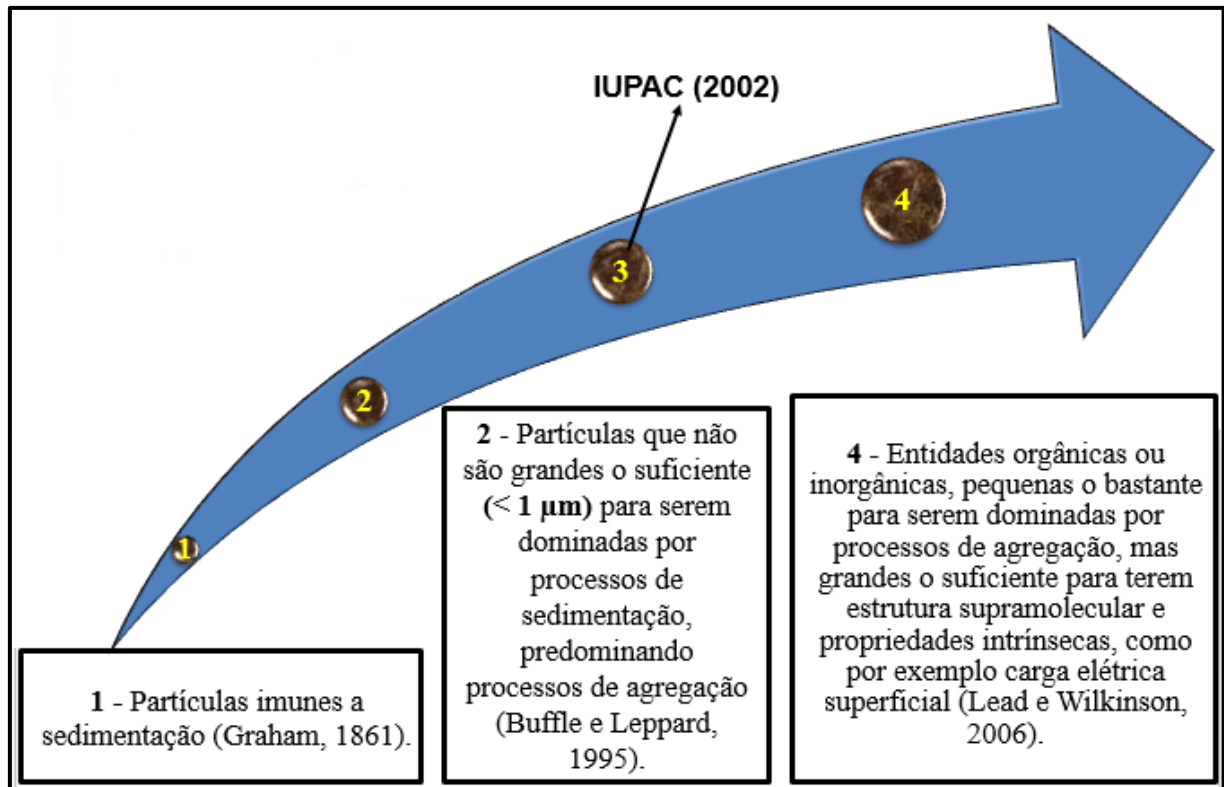


Figura 3.2 - Evolução do emprego do termo coloide na literatura.

Além das partículas coloidais, de origem inorgânica e orgânica, a solução do solo ainda engloba sais, oxigênio e dióxido de carbono dissolvidos (Lepsch, 2010).

Definido o termo solução do solo e conhecidos seus principais constituintes, quais seriam os processos responsáveis pela mobilização dos ETR nesse meio? A resposta é complexa, visto que muitas variáveis influem direta ou indiretamente no comportamento da solução do solo, como clima, tipo de solo e suas intrínsecas características físico-químicas e aportes antrópicos.

A superfície reativa dos coloides, composta de cargas positivas e/ou negativas, é capaz de adsorver cátions e ânions dissolvidos na solução do solo. Quando a esfera de hidratação entre o íon adsorvido e a superfície da partícula é mantida o mecanismo predominante é do tipo esfera externa, enquanto que na adsorção do tipo esfera interna o íon adsorvido se liga diretamente, por meio de ligações covalentes ou iônicas, à superfície das partículas coloidais. Os íons adsorvidos são retidos nos coloides ou liberados para a solução do solo via troca iônica. Processos hidrodinâmicos como a lixiviação podem carrear o material coloidal para horizontes mais profundos do perfil ou para os corpos hídricos situados em suas proximidades. A dinâmica dos processos e mecanismos citados podem fracionar, em maior ou menor grau, os ETR presentes na interface solo-rocha.

Comparativamente aos estudos que tratam da associação dos ETR com fases inorgânicas presentes nos solos, os trabalhos direcionados aos materiais de origem orgânica (plantas e microrganismos) e seu papel na mobilidade dos ETR durante o intemperismo ainda são menos numerosos. Robinson et al. (1958) reportaram altas concentrações totais de ETR em folhas de noqueira, com base em seu peso seco. Além disso, foi traçada uma relação direta entre os ETR disponíveis no solo e seus conteúdos totais nas folhas, sugerindo baixo grau de fracionamento na interface solo-planta. Pesquisas mais recentes atestaram o potencial da biota como fonte promotora da mobilidade dos ETR em variados ambientes (Stille et al., 2006; Kraemer et al., 2015; Zaharescu et al., 2017; entre outros).

Stille et al. (2006) investigaram uma bacia hidrográfica em área com densa cobertura vegetal no nordeste da França. Os resultados obtidos sugerem a reciclagem de ETR leves pela vegetação, culminando em padrões empobrecidos nesses elementos nas águas dessa bacia. As concentrações de ETR nas plantas podem apresentar extensa variação entre espécies e mesmo em organismos da mesma espécie, assim como em seus diferentes compartimentos, como raízes, folhas, dentre outros (Liang et al., 2008).

Zaharescu et al. (2017) reportaram os efeitos de quatro tratamentos (abiótico, microbiano, microbiano-grama e microbiano-grama-fungo) no intemperismo de quatro substratos granulares (basalto, riolito, granito e xisto). Os resultados apontaram que os tratamentos bióticos mobilizaram dez vezes mais os ETR em comparação ao tratamento abiótico (controle), sobretudo no ensaio com atuação dos fungos (*micorriza arbuscular*). Nas amostras félsicas (riolito e granito) os tratamentos bióticos, particularmente o composto por micróbios e grama, causaram queda da disponibilidade de elementos trocáveis em seus respectivos lixiviados (extraídos sequencialmente via acetato de amônio) coincidindo com o aumento da biomassa vegetal desses sistemas. Comparativamente, na amostra de xisto o maior aumento da disponibilidade de elementos trocáveis ocorreu para o tratamento microbiano-grama, correspondendo a menor biomassa vegetal reportada. Por fim, nas amostras de plantas vasculares (grama de búfalo) as maiores concentrações de ETR foram registradas nos talos em detrimento das raízes.

Em ensaios de lixiviação com rochas ígneas máficas, intermediárias e félsicas na presença de desferrioxamina B (DFOB), um dos sideróforos biogênicos encontrados em ambientes naturais, Kraemer et al. (2015) encontraram anomalias positivas de Ce em todos os lixiviados e padrões de ETRY empobrecidos em La e outros terras raras leves em relação aos padrões dos terras raras intermediários, independente das texturas e composição mineralógica das rochas analisadas. Os resultados evidenciaram a capacidade do DFOB de mobilizar os

ETR, Y, Zr, Hf, Th e U quando comparados às soluções de controle (água ultrapura, ácido clorídrico e acético).

Outras potenciais fontes de ETR para os solos incluem a deposição atmosférica (material particulado, aerossóis, água da chuva e neve) e aportes antrópicos (resíduos sólidos, efluentes de esgotos, fertilizantes e irrigação) (Aubert et al., 2002).

O fracionamento dos ETR na interface água-rocha está relacionado com processos de intemperismo físico e químico da crosta continental, que causam a desagregação de rochas e seus minerais, e a transformação destes, culminando com a formação dos solos e a remoção de elementos químicos e partículas de variados tamanhos das rochas e de seus produtos residuais através da chuva, da solução do solo e dos rios (Tricca et al., 1999). Os mecanismos citados ocasionam extensivo fracionamento dos ETR entre as rochas e as fases particulada e dissolvida dos rios.

Os elementos-traço (incluindo os ETR) são mais fracionados por processos de intemperismo e transporte fluvial em comparação aos elementos maiores. O fracionamento auxilia no entendimento da natureza e intensidade desses processos (Gaillardet et al., 2014). A quantificação dos níveis de ETR entre as fases particulada e dissolvida dos rios fornece detalhes acerca de suas abundâncias na crosta continental como também em relação ao ciclo desses elementos na água do mar (Goldstein e Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992).

Os elementos-traço são caracterizados por concentrações abaixo de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nas águas naturais (Gaillardet et al., 2014). Já os ETR apresentam majoritariamente níveis da ordem de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, chegando a atingir a marca de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em alguns rios, conforme dados publicados em Goldstein e Jacobsen (1988), Elderfield et al. (1990), Sholkovitz (1992), Sholkovitz (1995) e Deberdt et al. (2002).

Para caracterizar os padrões de distribuição e as razões de fracionamento dos ETR nos ambientes fluviais é preciso entender a compartimentação entre as diversas fases que compõem esses sistemas. Elderfield et al. (1990) associam os ETR presentes nos rios a três frações: particulada, coloidal e dissolvida. No entanto, não existem limites bem definidos na literatura entre as fases particulada e dissolvida, uma vez que inúmeras vezes elas acabam se sobrepondo nos ambientes fluviais. Alguns autores propõem limites operacionais para a separação e caracterização dessas frações, conforme a Figura 3.3.

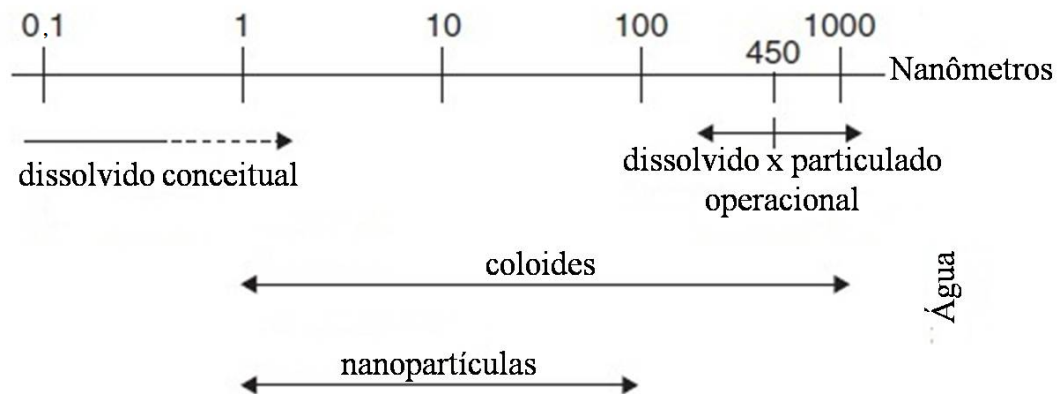


Figura 3.3 - Diferentes intervalos de tamanho das fases presentes nas águas fluviais. Modificada de Nowack e Bucheli (2007).

O material particulado em suspensão apresenta composição heterogênea, usualmente formado por misturas de agregados inorgânicos (ex. argilominerais, quartzo, oxihidróxidos de Fe) e orgânicos (compostos húmicos), que por sua vez abrangem as frações particulada ($> 1 \mu\text{m}$) e coloidal ($< 1 \mu\text{m}$) (Douglas et al., 1999). A fração dissolvida ou verdadeiramente dissolvida (termo empregado com frequência na literatura) é composta de íons livres e/ou complexados em solução, além de partículas coloidais (Sholkovitz e Elderfield, 1988; Elderfield et al, 1990; Sholkovitz, 1992; Kulaksiz e Bau, 2007).

Os principais estudos reportam padrões de ETR enriquecidos em leves para a fração particulada das águas fluviais investigadas, enquanto que para a carga dissolvida os padrões são enriquecidos em ETR pesados (Martin et al., 1976; Keasler e Loveland, 1982; Hoyle et al., 1984; Goldstein e Jacobsen, 1988; Elderfield et al, 1990; Sholkovitz, 1992; Sholkovitz, 1995). A fração coloidal das águas fluviais é enriquecida em ETR leves (Elderfield et al, 1990; Sholkovitz, 1992; Sholkovitz, 1995), de modo que o aumento da carga de coloides em determinada amostra indica o crescimento de seus respectivos totais de ETR (Elderfield et al, 1990; Sholkovitz, 1995).

Na fração dissolvida os ETR se encontram sob a forma de íons livres, complexados em solução e/ou associados aos coloides, a depender das condições físico-químicas da solução. A natureza, as características termodinâmicas e a especiação referente aos principais complexos inorgânicos associados aos ETRY em águas naturais foram discutidas por Wood (1990) que cita que os ETR^{3+} mais o Y formam preponderantemente complexos com ligantes como o fluoreto, sulfato, fosfato, carbonato e hidróxido. Cálculos de especiação dos ETR, utilizando o Eu como base, indicaram a predominância de complexos formados por íons simples e por sulfato em pH ácido e domínio de complexos de carbonato em pH com valores próximos da neutralidade a básicos. Gaillardet et al. (2014) ressalta que

em função das extensas possibilidades de complexação entre os ETR e seus potenciais ligantes naturais, alguns modelos de complexação ainda são motivo de debate, especialmente em relação aos ligantes orgânicos, ainda pouco estudados em detrimento de sua diversidade composicional.

Os grupos funcionais dos ligantes orgânicos são bases fracas como oxalato ou acetato, enquanto ácidos húmicos de baixo peso molecular contêm carboxílate e fenolato. Esses grupos funcionais reativos são potenciais ligantes de metais (incluindo os ETR) em ambientes naturais (Perdue et al., 1984). Os coloides orgânicos compostos por partículas de material húmico estão entre os principais agentes complexantes de íons metálicos e conseqüentemente influenciam seu transporte, biodisponibilidade e toxicidade nos ecossistemas naturais (Frimmel e Christman, 1988).

O amplo histórico de estudos que tratam direta ou indiretamente da mobilidade e fracionamento dos ETR em ambientes fluviais (Martin et al., 1976; Keasler e Loveland, 1982; Hoyle et al., 1984; Goldstein e Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Sholkovitz, 1995; Dupré et al., 1996; Viers et al., 1997; Gaillardet et al., 1997; Tricca et al., 1999; Leleyter et al., 1999; Dupré et al., 1999; Aubert et al., 2001; Deberdt et al., 2002; Négrel, 2006; Steinmann e Stille, 2008; Xu e Han, 2009; Hagedorn et al., 2011; Gaillardet et al., 2014; Campos e Enzweiler, 2016) foi impulsionado pelo desenvolvimento das técnicas empregadas na determinação de baixas concentrações elementares em águas, notadamente no início da década de 90 com a utilização da espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Gaillardet et al., 2014). Adicionalmente, o crescente uso dos ETR em diversos setores como agricultura, eletrônica, medicina, petroquímica, dentre outros, promove um crescente aporte antrópico desses elementos nos ecossistemas naturais (Bau e Dulski, 1996; Tricca et al., 1999; Bau et al., 2006; Lawrence et al., 2006; Kulaksiz e Bau, 2007; Kulaksiz e Bau, 2011a; Kulaksiz e Bau, 2011b; Kulaksiz e Bau, 2013; Campos e Enzweiler, 2016), de forma que sua presença fornece índices do impacto humano em escala local e global (Gaillardet et al., 2014). A seguir, alguns dos principais trabalhos citados anteriormente serão discutidos em detalhes a fim de expor o atual estado da arte no que se refere à dinâmica dos ETR em sistemas fluviais.

Goldstein e Jacobsen (1988) determinaram as concentrações de ETR em águas fluviais com o intuito de caracterizar os fluxos desses elementos para os oceanos. Amostras das cargas particulada ($> 0,2 \mu\text{m}$ e $> 0,45 \mu\text{m}$) e dissolvida ($< 0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,45 \mu\text{m}$) de alguns dos principais rios do mundo (Amazonas, Indo e Mississipi) revelaram um padrão de enriquecimento dos ETR leves nas amostras da fração particulada, enquanto que a fração

dissolvida se mostrou enriquecida em ETR pesados, após normalização pelo NASC (compósito de folhelhos norte-americanos), com anomalias negativas de Ce, notadamente nos rios com elevado pH.

Estudos desenvolvidos por Tricca et al. (1999) avaliaram a origem e a evolução dos padrões de distribuição dos ETR em águas fluviais partindo de pequenas bacias de drenagem em riachos de montanha (Vosges, França) até o encontro dessas águas com o rio Reno (Alemanha). Os padrões de distribuição dos ETR nas cargas dissolvidas dos rios de planície (Reno) e águas subterrâneas (ambos de pH alcalino) se mostraram similares, com intensas anomalias negativas de Ce e enriquecimento de ETR pesados. No rio Reno também foi verificada expressiva anomalia positiva de Gd, de possível origem antrópica. Já nos rios de baixo pH da região dos Vosges, a fração dissolvida apresentou distintos padrões de distribuição de ETR em função da variada litologia da área, a qual também controla o aparecimento das anomalias de Eu. O controle do fracionamento dos ETR, com predomínio dos pesados, se mostrou associado ao pH e as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) das águas analisadas.

Com o intuito de estudar o comportamento dos ETR em sedimentos fluviais, Leleyter et al. (1999) analisou amostras de diferentes rios da Argentina (rios Chico, Coyle, Colorado e Deseado), Brasil (rio Piracicaba e seus principais formadores como o Atibaia e o Jaguari), França (rio Ill) e Marrocos (rios Sebou e Ouerrha), submetidos a diferentes taxas de intemperismo e drenando áreas com predomínio de rochas carbonáticas e silicáticas. Os ETR foram analisados após extração sequencial para evidenciar as frações lábeis ou biodisponíveis comparativamente aos totais. As maiores concentrações dos ETR se encontraram ligados à carbonatos, óxidos de Fe e matéria orgânica. O comportamento dos ETR variou em função do rio estudado, entretanto houveram indícios de associação dos ETR leves e médios com a fração carbonática e matéria orgânica enquanto que os ETR pesados se mostraram associados aos óxidos de Fe. Diferentemente dos demais ETR, o Ce se mostrou quase sempre associado aos óxidos de Fe.

As concentrações dos ETR nas frações particulada e dissolvida foram quantificadas para o rio Xijiang (um dos maiores da região sul da China) por Xu e Han (2009) durante o período de cheia. Os baixos teores de ETR encontrados foram atribuídos aos elevados valores de pH e baixos índices de matéria orgânica dissolvida observados no período de amostragem. Entretanto, os autores detectaram feições comuns nos padrões de distribuição dos ETR (normalizados ao PAAS) como um progressivo enriquecimento dos ETR pesados em relação aos leves e anomalias negativas de Ce. Assim como ocorre nos principais rios do

mundo, as concentrações dos ETR dissolvidos se mostraram controladas pelo pH. As anomalias negativas de Ce foram mais evidentes nas amostras de águas com maiores valores de pH.

Hagedorn et al. (2011) investigaram a geoquímica dos elementos maiores e traços (inclusive os ETR) e as razões de isótopos de Sr nas águas fluviais que drenam os maciços graníticos e metassedimentos da borda leste da Austrália. O intuito dos autores foi avaliar como os processos de alteração de rochas afetam o balanço dos elementos estudados nas drenagens da área. Os resultados exibiram um aumento da concentração dos elementos maiores e Eu nas amostras de rochas alteradas em relação ao material parental, no entanto não foram observadas alterações significativas nos somatórios de ETR, de modo que fases minerais residuais como a titanita exercem o controle dos níveis de ETR do perfil intempérico. De acordo com a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e Y/Ho os rios da região receberam 19% dos solutos via aportes atmosféricos, 14% via dissolução de minerais carbonáticos e 67% via alteração de aluminossilicatos. Os padrões de distribuição dos ETR, nas diversas matrizes avaliadas, evidenciaram um comportamento conservativo para a maioria das amostras, ou seja, os padrões observados nas rochas não diferiram significativamente dos obtidos para os saprólitos e águas (carga dissolvida), de forma que os autores destacam o tempo e a superfície de contato água-rocha como os principais fatores controladores do comportamento geoquímico dos elementos presentes na área estudada.

Em trabalho desenvolvido em parte da região estudada na presente tese, Campos e Enzweiler (2016) caracterizaram o comportamento e distribuição dos ETR dissolvidos nas águas (<0,22 μm) e no material particulado em suspensão do rio Atibaia e do ribeirão Anhumas, ambos situados em áreas antropizadas nas circunvizinhanças do município de Campinas (SP). Os resultados apontaram a presença de anomalias positivas de Gd nos dois cursos d'água investigados, sobretudo no ribeirão Anhumas. Fortes correlações entre o Gd e alguns constituintes e parâmetros associados à efluentes confirmaram a origem antrópica dessas anomalias. A ausência de correlação significativa entre o Gd antrópico e o restante dos ETR analisados, reforçaram o *input* de fontes antrópicas nas águas analisadas. Os padrões de distribuição de ETR dissolvidos, normalizados ao PAAS, mostraram um enriquecimento de ETR leves nas amostras de águas do rio Atibaia enquanto que o ribeirão Anhumas apresentou padrões enriquecidos em ETR pesados. Adicionalmente, anomalias positivas de Ce foram reportadas em algumas amostras do rio Atibaia. Os autores ressaltam que os padrões enriquecidos em ETR leves do rio Atibaia advêm em parte da presença de partículas coloidais de origem terrígena (fortes correlações entre os ETR, exceto Gd, e elementos terrígenos).

A Tabela 3.1 apresenta uma compilação das somatórias de ETR dissolvidos e das razões de fracionamento La/Yb (normalizadas pelo PAAS) para diversos rios do mundo, classificados por continentes e obtidos através de filtração com diferentes tamanhos de poros. A normalização pelo PAAS foi escolhida por melhor refletir a composição da crosta superior em relação aos ETR durante processos supérgenos, conforme Taylor e McLennan (1985).

Quanto à Tabela 3.1, cabem algumas observações:

- Os rios com mais de uma amostra não necessariamente se referem ao mesmo estudo, exceto quando especificado na coluna de referências (Ref.);
- Múltiplas amostras de um dado rio não implicam em coletas no mesmo local e/ou período, de modo que alguns estudos carecem de informações mais detalhadas acerca de seus respectivos pontos de coleta;
- Qualquer tentativa de comparação entre concentrações absolutas de ETR (como por exemplo suas somatórias) não é recomendada frente as distintas condições hidrodinâmicas entre os pontos de amostragem.

Frente ao exposto serão discutidas nos próximos parágrafos as respectivas razões La/Yb, normalizadas ao PAAS, bem como os padrões de fracionamento inerentes a essas razões. Na Tabela 3.1 há resultados de 48 amostras (quatro continentes) oriundas de 12 artigos científicos cobrindo um período de 46 anos (1970-2016). Uma das principais características do conjunto de dados compilado é que os resultados das Σ ETR nos ambientes fluviais estão estritamente ligados às condições de filtração das amostras.

A filtração com membranas de tamanhos de poro sucessivamente menores resulta em baixas concentrações totais de ETR nos filtrados, conforme pode ser verificado para os rios Caroni, Connecticut, Negro e Orinoco (Tabela 3.1). Essa feição é amplamente reportada na literatura (Sholkovitz e Elderfield, 1988; Dupré et al., 1999; Gaillardet et al., 2014) e é fruto da progressiva partição das partículas coloidais, cuja afinidade pelos ETR acaba desencadeando a diminuição das concentrações desses elementos nos filtrados, conforme já abordado anteriormente. Deberdt et al. (2002) em estudo com emprego de técnicas de ultrafiltração em águas fluviais de diversas localidades (Brasil, Camarões e Venezuela) apontou que cerca de 60% do total de ETR dissolvidos nos rios estudados estão associados à coloides inorgânicos.

Tabela 3.1 - Compilação de razões de fracionamento (La/Yb), normalizadas pelo PAAS, e totais de ETR (ng·L⁻¹) para águas de diversos rios mundiais filtradas em membranas de diferentes tamanhos de poros.

Continentes	Rio	Área da bacia (10 ³ km ²)	Ref.	Filtração	ΣETR (ng·L ⁻¹)	(La/Yb) _{PAAS}
África	Congo	3500 ^A	1	0,2 μm	1690	0,81
	Kasai	900 ^A	1	0,2 μm	1144	0,73
	Mengong	<0,001 ^C	2	0,22 μm	1950	0,82
	Nyong	28 ^B	2	0,22 μm	2217	0,48
	Oubangui	475 ^A	1	0,2 μm	1334	0,77
Américas	Amazonas	5900 ^D	3	0,45 μm	0,52	0,36
	Amazonas	5900 ^D	4	0,45 μm	347	0,40
	Amazonas	5900 ^D	7	0,2 μm	0,20	0,46
	Atibaia	3 ^Q	11	0,22 μm	392 ^Y	1,34
	Caroni	92 ^O	7	0,2 μm	0,37	0,92
	Caroni	92 ^O	7	10 kDa	0,11	0,69
	Columbia	660 ^W	8	0,45 μm	180	0,49
	Connecticut	28 ^P	5**	0,45 μm	101	0,32
	Connecticut	28 ^P	5*	0,45 μm	120	0,42
	Connecticut	28 ^P	5*	0,22 μm	51	0,21
	Connecticut	28 ^P	5**	0,22 μm	99	0,30
	Connecticut	28 ^P	6	0,22 μm	89	0,33
	Connecticut	28 ^P	5*	0,025 μm	32	0,11
	Connecticut	28 ^P	5**	0,025 μm	68	0,22
	Delaware	13 ^J	4	0,45 μm	159	0,32
	Great Whale	43 ^E	3	0,2 μm	0,78	2,91
	Jaguari	3 ^R	11	0,22 μm	175	1,05
	Madeira	1380 ^S	7	0,2 μm	0,03	0,57
	Madeira	1380 ^S	9	0,2 μm	440	0,43
	Mississippi	3220 ^F	3	0,2 μm	0,08	0,24
	Mullica	1 ^K	4	0,45 μm	1707	0,75
	Negro	690 ^T	9	0,2 μm	928	1,11
	Negro	690 ^T	7	0,2 μm	1,23	0,91
	Negro	690 ^T	7	10 kDa	0,79	0,75
	Ohio	200 ^G	3	0,2 μm	0,05	0,13
	Orinoco	1100 ^F	7	0,2 μm	1,35	0,46
	Orinoco	1100 ^F	7	10 kDa	0,44	0,32
	Solimões	2148 ^U	9	0,2 μm	1041	0,58
	Solimões	2148 ^U	7	10 kDa	0,07	0,57
	Tapajós	764 ^V	7	0,2 μm	0,08	0,63
Trombetas	136 ^X	9	0,2 μm	1804	0,74	
Trombetas	136 ^X	7	0,2 μm	0,28	0,75	
Ásia	Indo	970 ^F	3	0,2 μm	0,01	0,23
	Pampanganga	10 ^H	3	0,2 μm	0,04	0,12
	Shinano	12 ^I	3	0,2 μm	0,21	0,39
Europa	Conwy	0,3 ^L	4	0,45 μm	172	0,19
	Dove	0,1 ^L	4	0,45 μm	449	0,36
	Garonne	55 ^N	12	0,45 μm	202	0,97
	Reno	185 ^M	10	0,45 μm	28	0,16
	Swale	1 ^L	4	0,45 μm	1975	0,75
	Tamar	0,9 ^L	4	0,45 μm	357	0,30
	Vosges	<0,001 ^Z	10	0,45 μm	315	0,28
	Wharfe	0,8 ^L	4	0,45 μm	430	1,04

PAAS (McLennan, 1989); A - Olivry et al., 1989; B - Viers et al., 1997; C - Viers et al., 2000; D - Warne et al., 2002; E - Bhiry et al., 2011; F - Meade, 2007; G - Ray, 1974; H - Nagumo e Sawano, 2016; I - Tsuchiya e Fukuoka, 2003; J - Parker et al., 1964; K - Zampella et al., 2007; L - National River Flow Archive, 2017 (nrfa.ceh.ac.uk); M - Uehlinger et al., 2009; N - Lambs et al., 2009; O - Guevara-Pérez e Márquez, 2007; P - Parr e Wang, 2014; Q - Sabaris e Bonotto, 2011; R - CBH-PCJ, 2016; S - Barthem et al., 2004; T - Silva et al., 2009; U - Seyler e Boaventura, 2003; V - Fearnside, 2015; X - Mans, 2012; Z - Ladouche et al., 2001; Y - Campos, 2014; W - Keasler e Loveland, 1982; 1 - Dupré et al., 1996; 2 - Viers et al., 1997; 3 - Goldstein e Jacobsen, 1988; 4 - Elderfield et al., 1990; 5* - Sholkovitz, 1992 (17/06/1991); 5** - Sholkovitz, 1992 (22/09/1991); 6 - Sholkovitz, 1995 (20/07/1992); 7 - Deberdt et al., 2002; 8 - Keasler e Loveland, 1982; 9 - Gaillardet et al., 1997; 10 - Tricca et al., 1999; 11 - Campos e Enzweiler, 2016; 12 - Høgdahl, 1970.

Analisando as razões de fracionamento La/Yb apresentadas na Tabela 3.1, três distintos padrões de distribuição de ETR puderam ser verificados:

- Enriquecidos em ETR pesados, ou seja, amostras com valores de fracionamento $La/Yb \leq 0,80$, representando cerca de 79% dos dados compilados;
- Sem enriquecimento de ETR leves ou pesados, ou seja, amostras cujos padrões de distribuição são similares ao Folhelho Australiano Pós-Arqueano (McLennan, 1989), com valores de fracionamento La/Yb no intervalo de 0,80-1,20, correspondendo ao redor de 17% dos dados compilados;
- Enriquecidos em ETR leves, ou seja, amostras com valores de fracionamento $La/Yb \geq 1,20$, totalizando aproximadamente 4% dos dados compilados.

A grande maioria dos trabalhos da literatura apresenta padrões de ETR invariavelmente enriquecidos em ETR pesados em detrimento dos leves. Elderfield et al. (1990) apontam uma variedade de trabalhos (Keasler e Loveland, 1982; Hoyle et al., 1984; Goldstein e Jacobsen, 1988; Sholkovitz e Elderfield, 1988) cujos resultados dos padrões de ETR (normalizados ao NASC) das águas fluviais analisadas apontaram um enriquecimento dos terras raras pesados em relação aos leves, além destes vários outros trabalhos também apresentaram essa feição característica (Bau e Dulski, 1996; Tricca et al., 1999; Négrel, 2006; Kulaksiz e Bau, 2007; Xu e Han, 2009). Com base em Gaillardet et al. (1997) uma das possíveis explicações para os padrões enriquecidos em ETR pesados estaria nos altos valores de pH das águas de alguns desses rios, como alguns potenciais exemplos podemos listar os rios Mississippi (pH ≈ 8 e $La/Yb = 0,24$), Ohio (pH ≈ 8 e $La/Yb = 0,13$) e Pampangá (pH ≈ 8 e $La/Yb = 0,12$), todos obtidos no estudo de Goldstein e Jacobsen (1988). Nessas condições de pH, há mais carbonato dissolvido na água e complexos formados de íons de carbonato e ETR pesados são mais estáveis em relação aos complexos de carbonato e ETR leves.

Em contrapartida, Elderfield et al. (1990) ressalta que alguns rios exibem padrões planos, muito semelhantes aos respectivos folhelhos utilizados como referência, e por vezes discretamente enriquecidos em ETR leves. Alguns desses padrões com predominância de terras raras leves encontram-se entre os dados compilados, como os rios Atibaia ($La/Yb = 1,34$) e Great Whale ($La/Yb = 2,91$). Os padrões de fracionamento ricos em ETR leves para o rio Atibaia foram atribuídos a presença de partículas coloidais de origem terrígena nos filtrados (Campos e Enzweiler, 2016), enquanto que Goldstein e Jacobsen (1988) associam os padrões de ETR ricos em leves aos baixos valores de pH e aos litotipos que compõem o embasamento do rio canadense Great Whale (gnaisse e metassedimentos do Arqueano).

Outros estudos também reportaram padrões de ETR enriquecidos em leves (Tricca et al., 1999; Lawrence et al., 2006; Steinmann e Stille, 2008).

Diversos trabalhos também reportaram a presença de anomalias de Ce (Goldstein e Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1992; Tricca et al., 1999; Campos e Enzweiler, 2016). De acordo com o estudo de Goldstein e Jacobsen (1988), pronunciadas anomalias negativas de Ce foram encontradas nos rios com altos valores de pH (Indo e Mississippi). Segundo os autores, tais padrões empobrecidos em Ce refletem a remoção preferencial do Ce^{4+} pelas crostas de óxidos de Fe e Mn que revestem as partículas nas soluções desses rios. Discretas anomalias positivas de Ce também foram encontradas na carga dissolvida do rio Amazonas ($< 0,45 \mu m$) e Isua-F ($< 0,2 \mu m$).

Sholkovitz (1992) também encontrou anomalias negativas de Ce na carga dissolvida de amostras de água do rio Connecticut (Estados Unidos). O autor relaciona os amplos intervalos de anomalias de Ce (0,3-0,8) com as amostras de águas que apresentaram os maiores valores de pH (7,5-8,2). Essas amostras ainda exibiram as menores concentrações de ETR e também os padrões mais fracionados.

O rio Reno, bem como os rios de planície e as águas subterrâneas da região dos Vosges (França) investigadas por Tricca et al. (1999) também apresentaram anomalias negativas de Ce ($Ce/Ce^* = 0,1-0,6$) na fração dissolvida ($< 0,45 \mu m$). As anomalias negativas de Ce se mostraram controladas pelos altos valores de pH de alguns rios e não apresentaram qualquer controle litológico, os autores indicam que a precipitação do Ce como cerianita (CeO_2) em valores de pH alcalinos é o principal mecanismo de remoção do Ce.

Na região englobada pelo presente estudo, Campos e Enzweiler (2016) relataram a presença de anomalias positivas de Ce ($Ce/Ce^* = 1,29-1,59$) para amostras da fração particulada e dissolvida ($< 0,22 \mu m$) das águas do rio Atibaia (São Paulo, Brasil). Os autores sugerem, que devido à forte correlação apresentada entre Ce e Fe ($r = 0,9$ e $p < 0,05$), partículas de oxihidróxidos de Fe podem estar associadas aos padrões com anomalias positivas de Ce.

Os estudos acerca dos *inputs* antrópicos de ETR em ambientes naturais foram impulsionados nas duas últimas décadas em razão do crescente uso desses elementos numa série de aplicações nos mais diversos ramos (agricultura, eletrônica, medicina, petroquímica, dentre outros). Bau e Dulski (1996), Kulaksiz e Bau (2007), Kulaksiz e Bau (2011a), Kulaksiz e Bau (2011b), Klaver et al. (2014), Hissler et al. (2014), Merschel et al. (2015) e Campos e Enzweiler (2016) são apenas alguns dos trabalhos que reportaram a presença de ETR de origem antrópica em sistemas fluviais.

Kulaksiz e Bau (2007) exibiram resultados sobre o comportamento do Gd e demais ETR no estuário junto à foz do rio Weser, na região noroeste da Alemanha. Foi possível verificar que os principais rios que drenam para o Mar do Norte apresentaram padrões de distribuição de ETR com intensas anomalias positivas de Gd, indicando a presença antrópica desse elemento, derivado principalmente das soluções de contraste aplicadas em pacientes que realizam exames de ressonância magnética. Esse micropoluinte não é removido após o tratamento dos efluentes, podendo alcançar os cursos d'água onde não são agregados aos coloides fluviais e marinhos de baixa salinidade. A presença de Gd antrópico nas águas potáveis foi também reportada pelos mesmos autores.

A utilização dos ETR como traçadores hidrológicos em sistemas fluviais altamente poluídos foi implementada ao nível de bacia de drenagem por Hissler et al. (2014) no rio Alzette em Luxemburgo. Enriquecimentos em Gd foram observados nas frações particulada e dissolvida durante o período seco, com anomalias positivas variando de 8 a 380. As anomalias de Gd mostraram ser oriundas dos efluentes da estação de tratamento de esgotos da cidade, associadas às fases residuais ricas em fosfato e matéria orgânica. Durante o período de cheia, as concentrações de Gd sofreram diluição e ficaram próximas dos valores naturais ($Gd/Gd^* < 1,4$).

Klaver et al. (2014) reportaram a presença de ETR de origem antrópica, principalmente Gd e La, nas fases dissolvidas e particuladas da bacia do rio Reno (Alemanha). O Gd antropogênico indicou origem difusa ao longo da bacia (resultado do lançamento de efluentes da rede de esgotos municipais), sobretudo no período de águas baixas, enquanto o La se mostrou de origem pontual (fluídos de craqueamento das fábricas de catalisadores). Os resultados ainda apontaram que as anomalias de La para a carga fluvial total (fase dissolvida + particulada) foram 10 vezes superiores às observadas para a carga dissolvida. O Gd antrópico encontrou-se associado a fase dissolvida, enquanto o La, além de presente na fase dissolvida, apresentou elevados fluxos na fase particulada.

4. LITOGEOQUÍMICA DAS SUB-BACIAS DOS RIOS ATIBAIA E JAGUARI

Artigo 1 “Rare earth element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers’ subbasins (Southeast Brazil)”

Publicado no Journal of South American Earth Sciences

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.01.017>

Abstract

In this study, we investigated the mineral and geochemical compositions of the main lithotypes constituting the Atibaia and Jaguari rivers’ subbasins (Southeast Brazil), with the aims of characterizing the distribution of rare earth elements (REE) in that diversified geological framework and identifying their source bearing minerals to the environment at the catchment scale. Samples from six geological units comprising granitoids of monzogabbroic to granitic compositions, orthogneisses (dioritic to granitic compositions), paragneisses and local occurrences of quartzites were studied. In estimates of mineral proportions in each analyzed lithotype, we identified plagioclase, K-feldspar, and Ca-amphibole followed by minor amounts of apatite, titanite, allanite and rarely monazite as the potential light REE hosting phases, while the dominant heavy REE carriers were Na-amphibole, garnet, and zircon. The Σ REE contents in the rocks ranged between 59 and 791 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, with a significant surplus of light over heavy REE [(La/Yb)_{CN} = 11-197]. The whole-rock negative Eu anomalies of most samples result from the combined Eu budget of the individual minerals. Metamorphic lithotypes dominate at the Atibaia subbasin, whereas the main lithology of the Jaguari subbasin are granitoids. Comparatively, the first rocks contain slightly more Σ REE and are more enriched in light REE. These features and the relative weathering susceptibility of the REE hosting minerals constitute the initial step to explain the behavior of these elements in the environment.

Keywords: Rare earth elements; REE-bearing minerals; Atibaia river; Jaguari river; Piracicaba basin; MINSQ.

4.1. Introduction

The abundances of the rare earth elements (REE) and their relative fractionation serve as geochemical tracers for several geological processes. Igneous petrogenesis, rock weathering and pedogenesis, water-rock interactions and source signatures are fields that extensively make use of REE data (Nesbitt, 1979; Henderson, 1984; Taylor and McLennan, 1985; Goldstein and Jacobsen, 1988; Taylor and McLennan, 1995; Tricca et al., 1999; Aubert et al., 2001; Négrel, 2006; Steinmann and Stille, 2008; Hagedorn et al., 2011; Gaillardet et al., 2014; Armstrong-Altrin et al., 2015; Armstrong-Altrin et al., 2017; Smith and Liu, 2018).

The REE form a coherent group concerning chemical and physical properties. The trivalent oxidation state and lanthanide contraction along the series primarily control the distribution of REE in igneous systems (Goldschmidt, 1937). Additionally, Ce and Eu also occur naturally in tetravalent and bivalent states, respectively, which may result in the so-called anomalies in the normalized distribution patterns of the REE concentrations plotted against their respective atomic numbers. The normalizing reference can be a chondritic meteorite, a sedimentary “average rock” or an estimate of Earth’s crust abundances (Henderson, 1984) or some other, depending on the sample matrix. Other useful practice consists in comparing the fractionation of the lighter elements of the group (LREE = La-Gd) to that of the heavier ones (HREE = Tb-Lu).

Typically, the REE are trace constituents in geological matrices. Their relative abundances in igneous rocks depend on the composition of the source magma and physicochemical parameters that control the crystallization of minerals that can host the REE as trace elements or, less frequently, phases where these elements are essential constituents. During the rock cycle and, more specifically, chemical weathering, the REE behave as nonmobile elements (Gaillardet et al., 2014).

The dissolved chemical species in pristine riverine waters depend strongly on the composition and weathering of the basement rocks together with runoff rates (Millot et al., 2002; Hartmann, 2009) and dry and wet deposition. In large watersheds such as the Amazon ($5,900 \times 10^3 \text{ km}^2$ according to Warne et al., 2002), the extensive lithological variety results in diffuse inputs (Tardy et al., 2005) leading to a wide range of trace element concentrations in rivers (Gaillardet et al., 2014), including the REE. In stream waters from small catchments, the REE contents result from the local bedrock lithologies (Tricca et al., 1999). Therefore, the hosting minerals and their weathering susceptibility constitute primary controls for the transference of the REE to the hydrosphere.

In Brazil, except for the Amazon basin, the systematic study of the REE in surface waters is still limited. Campos and Enzweiler (2016) investigated the REE distributions in the Atibaia river waters (São Paulo State) and observed LREE enriched fractionation ratios, the opposite of that occurring for most of the world's rivers (Keasler and Loveland, 1982; Hoyle et al., 1984; Goldstein and Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Tricca et al., 1999; Xu and Han, 2009). The increasing technological use of REE can also affect their concentrations in waterbodies of urbanized areas. One recurrent example is positive Gd anomaly, also detected in Atibaia watershed water (Campos and Enzweiler, 2016).

Atibaia river forms by the confluence of Cachoeira and Atibainha, after these watercourses leave their respective reservoirs. The latter two also receive water from the Jaguari-Jacaréí dam, which is fed by the corresponding rivers. These interconnected reservoirs form the core of the Cantareira System that supplies water for approximately nine million inhabitants of the São Paulo metropolitan region (Sabesp, 2017). The reservoirs' interconnection implies that Atibaia's river water composition is influenced by its watershed lithologies and by rocks of the Jaguari subbasin. Consequently, the understanding of the REE budget in its riverine waters requires a mineral and geochemical characterization of the lithotypes of the two subbasins. Previous studies (Campos Neto et al., 1984; Vlach, 1985; Artur et al., 1993; Juliani and Beljavskis, 1995; Iwata, 1995; Wernick et al., 1997; Ragatky, 1998; Janasi, 1999; Braga, 2002; Gengo, 2014) carried out for distinct purposes investigated geological aspects of areas within Atibaia and Jaguari subbasins.

This study aimed to overview the geological framework of the two subbasins to distinguish them according to their lithological signatures by doing a comprehensive petrographic and chemical analysis of representative samples. In addition to assigning the relative REE distributions and fractionation patterns in the rocks of the area, we estimate the main hosting mineral proportions of these elements, departing from the thin section identified mineral assemblages together with major and selected trace elements data.

4.2. Study Area

The Atibaia and Jaguari subbasins constitute the northeastern portion of São Paulo State, aside from a small segment in the southwestern part of Minas Gerais State, both in Brazil. The two catchments cover an area of approximately 6,000 km² and are part of the Piracicaba drainage basin (11,403 km²) (CBH-PCJ, 2016). The principal watercourses of the Atibaia subbasin include the Atibaia, Cachoeira and Atibainha rivers, where the last two form

the Atibaia river. In the Jaguari subbasin, the Jaguari river along with its tributaries Camanducaia and Jacareí constitute the major water bodies (Fig. 4.1). The Jaguari, Jacareí, Cachoeira and Atibainha rivers feed four of the six reservoirs that form the Cantareira System, which is one of the most extensive water supply systems in the world, providing approximately $33 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ of water to the São Paulo metropolitan region (Sabesp, 2017).

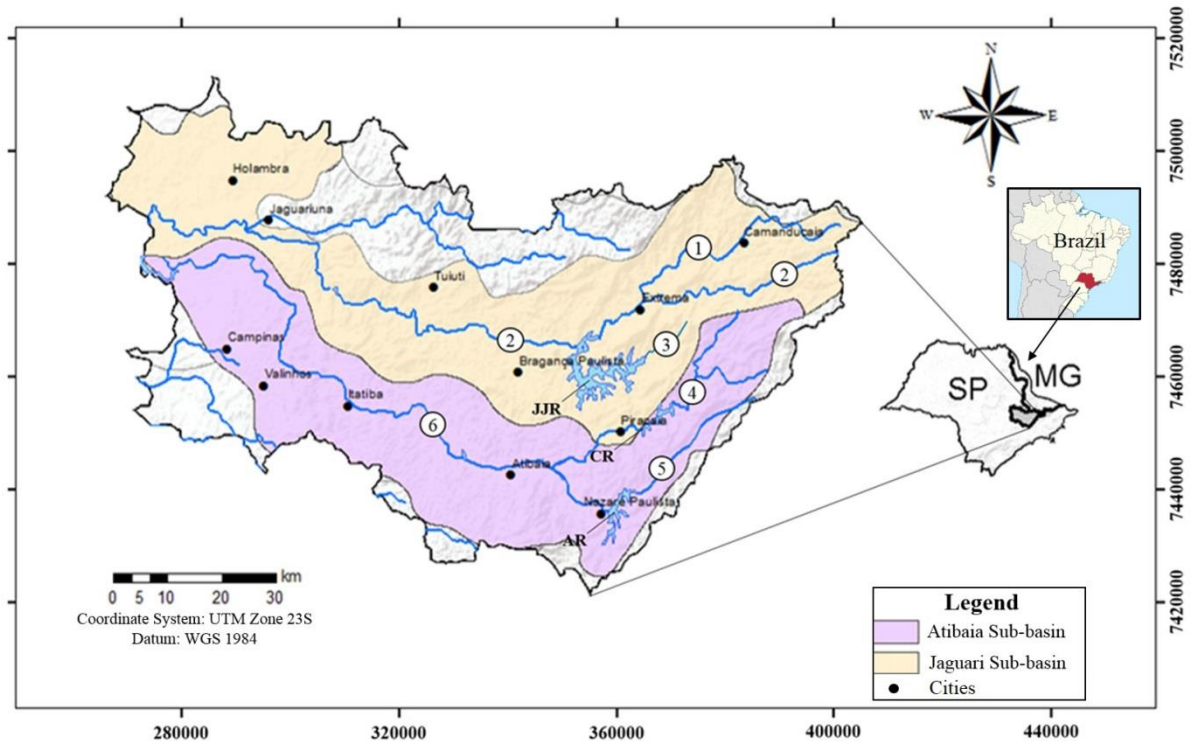


Figure 4.1 - Limits of the Atibaia and Jaguari subbasins in the São Paulo (SP) and Minas Gerais (MG) states. 1 = Camanducaia river, 2 = Jaguari river, 3 = Jacareí river, 4 = Cachoeira river, 5 = Atibainha river, 6 = Atibaia river. JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir, CR = Cachoeira Reservoir, AR = Atibainha Reservoir. Modified from CBH-PCJ (2016).

4.2.1. Geological Setting

The study area is in the central sector of the Mantiqueira Province, a Neoproterozoic orogenic system in Southeast Brazil. The central portion of this province includes the Ribeira Orogen, the interference zone between Brasília and Ribeira orogens and Apiaí, São Roque and Embú terranes (Heilbron et al., 2004). Orogenic collapse events (590-550 Ma) during the Brasiliano Cycle structured the Ribeira Orogen (Machado et al., 1996; Heilbron and Machado, 2003) forming the Ribeira and Alto Rio Grande belts as well as the Socorro-Guaxupé Nappe (Fig. 4.2).

The Ribeira Belt comprises mainly Mesoproterozoic to Neoproterozoic supracrustal rocks of low metamorphic grade (Basei et al., 2008) reworked during the

amalgamation of the Gondwana Supercontinent (700-470 Ma) (Tassinari et al., 2001). Three tectonic domains (São Roque, Embú and Costeiro) characterize its central segment (Tassinari et al., 2004). The São Roque Domain, represented by Serra do Itaberaba and São Roque groups, contains metasedimentary and metavolcanosedimentary rocks (Juliani and Beljavskis, 1995) intruded by syenogranitic, granodioritic and tonalitic granitoids of the Serra do Barro Branco Suite (Hackspacher et al., 1994; Sachs, 1999). Primarily comprising highly deformed and recrystallized supracrustal units of the Andrelândia and Itapira complexes (Ulbrich et al., 2005), the Alto Rio Grande Belt also comprehends migmatitic and orthogneissic rocks of the Amparo Complex (Peloggia, 1990). To the west, Paleozoic and Mesozoic sedimentary sequences of the Paraná Basin overlap those geotectonic compartments (Fig. 4.2).

The area's largest geotectonic compartment is the Socorro-Guaxupé Nappe southern domain, which consists of granitic and metamorphic complexes (Vlach, 1985). The pluriserial Socorro Granitic Complex includes the Bragança Paulista, Salmão, Piracaia and Nazaré Paulista suites (Artur et al., 1993), whereas granulitic and gneissic rocks, mostly migmatized, form the majority of the metamorphic complexes (Paraisópolis, Piracaia, and Varginha) (Morais, 1999a).

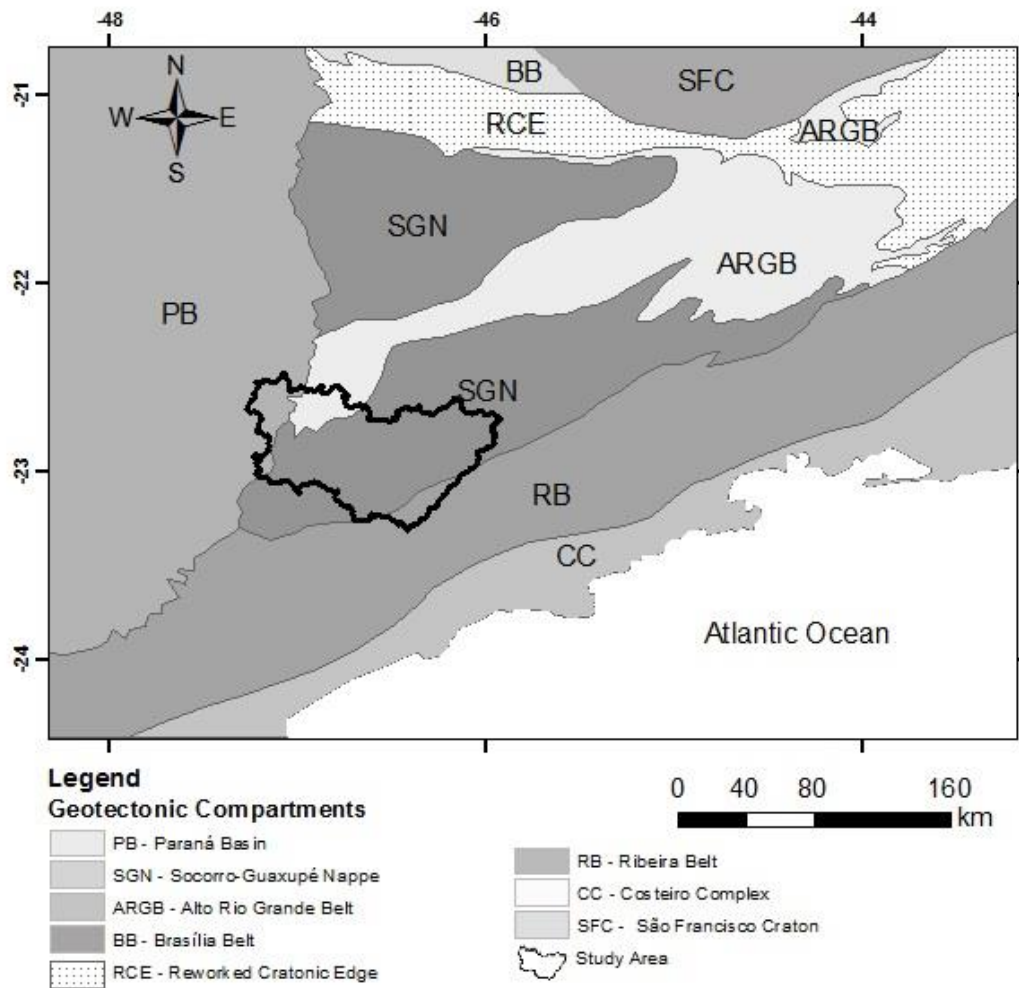


Figure 4.2 - Major geotectonic compartments in the studied region (modified from Morais, 1999a).

The Bragança Paulista Suite includes granitoids of monzodioritic, monzonitic, syenitic, granodioritic and granitic compositions (Campos Neto et al., 1984; Iwata, 1995) ranging from medium to high-K calc-alkaline series (Artur et al., 1993). Intruding the Bragança Paulista Suite, the Salmão Suite consists of high-K calc-alkaline granitoids (Artur et al., 1993) with syenitic and granitic compositions (Campos Neto et al., 1984). The Piracaia Suite exhibits subalkaline affinity expressed by its quartz monzodiorites, hornblende-biotite quartz monzonites, monzodiorites and diorites (Gengo, 2014). According to the same author, granitoids and garnet-biotite granites with migmatitic features mainly form the Nazaré Paulista Suite.

In the studied area, the Socorro Metamorphic Complex covers the Paraisópolis and the Piracaia complexes formed, respectively, by migmatites and charnockites (Braga, 2002) and schists, marbles, muscovite quartzites, gneisses with sillimanite, garnet and cordierite, hornblende-biotite gneisses, granitic and granodioritic gneisses, calc-silicate rocks and gondites (Morais, 1999b).

Figure 4.3 shows the lithological domains map of the Atibaia and Jaguari subbasins. The map displays the rock sampling sites identified by the herein adopted acronyms. Detailed information about the sampling points location are given in Table A1 (Appendix A1).

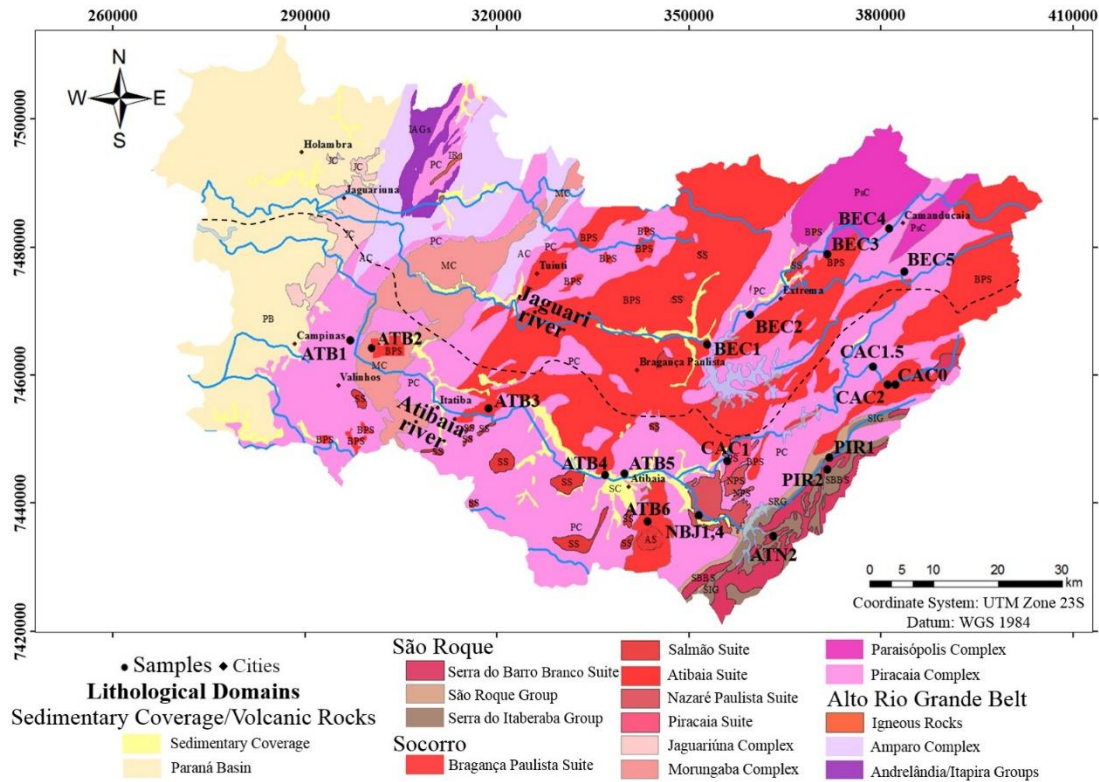


Figure 4.3 - Lithological domains map of the studied area (modified from Morais, 1999a; 1999b; 1999c; Sachs, 1999; CBH-PCJ, 2016) with the rock sampling sites as identified in Tables 4.1 and 4.2. Acronyms: SC = Sedimentary Coverage, PB = Paraná Basin, SBBS = Serra do Barro Branco Suite, SRG = São Roque Group, SIG = Serra do Itaberaba Group, BPS = Bragança Paulista Suite, SS = Salmão Suite, AS = Atibaia Suite, NPS = Nazaré Paulista Suite, PS = Piracaia Suite, JC = Jaguariúna Complex, MC = Morungaba Complex, PsC = Paraisópolis Complex, PC = Piracaia Complex, IR = Igneous Rocks, AC = Amparo Complex, IAGs = Andrelândia/Itapira Groups. The black dotted line represents the subbasins limits.

4.3. Materials and Methods

To select the representative lithologies' sampling sites from the Atibaia and Jaguari subbasins (Fig. 4.3), we used the CPRM (Brazilian Geological Survey) outcropping database allied to field observations. The twenty studied rock samples were collected from non-weathered outcrops preferentially at the vicinities of the major watercourses. Tables 4.1 and 4.2 list the sample identifications, the corresponding geological units, and subbasins as well as their respective field coordinates.

Petrographic thin sections of the samples were used to describe the mineral composition with a microscope (*ZEISS AxioPhot*). For chemical analysis, representative rock subsamples were comminuted (< 75 µm) using a jaw crusher (*Pulverisette 2 - Fritsch*) and

planetary and vibratory mills (respectively, *Pulverisette 5 and 7 - Fritsch*) with agate grinding devices. Major and minor element mass fractions were determined by X-ray fluorescence spectrometry (*PW2404 - Philips*) on glass discs obtained by fusion of pre-ignited powder test-portions (1.0 g) with lithium metaborate and tetraborate (6.0 g), using a method similar to that described by Vendemiatto and Enzweiler (2001). For the determination of the mass fractions of trace elements, test-portions (50 mg) were dissolved using a multi-acid digestion procedure in pressurized vessels, followed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, *XSeries II - Thermo Fisher Scientific*) analysis (Cotta and Enzweiler, 2012).

The FeO mass fractions were determined using the method proposed by Amonette and Templeton (1998). Briefly, 50 mg test-portions were digested in acid-cleaned amber plastic bottles with 15 mL of an acid mixture containing 12 mL 10% (v/v) H₂SO₄, 2 mL 10% (m/v) 1,10-phenanthroline monohydrate solution and 1 mL 48% HF at 100°C for 30 minutes under agitation. The digest was neutralized with 10 mL of 5% H₃BO₃ (m/v) and brought up to 100 mL with ultrapure water. Aliquots of 1 mL mixed with 10 mL of a 1% sodium citrate solution were used to measure the absorbance at 510 nm on a spectrophotometer (*UV-Vis B382, Micronal*), after calibration with appropriate standard solutions of ferrous ethylenediammonium sulfate.

For analytical quality control purposes, duplicates of selected samples and rock reference materials (GS-N, AC-E, and BRP-1 for XRF and GS-N and BRP-1 for ICP-MS) were analyzed. The measurement uncertainties for major and minor elements vary from 1.5% (SiO₂) to 7% (P₂O₅) (Enzweiler and Vendemiatto, 2013), and, for trace elements, they ranged between 8 and 16%, all at the 95% confidence interval. The measurement bias obtained for the FeO mass fractions in granite reference materials AC-E and GS-N was less than 7%.

In situ mineral composition data obtained on separate plagioclase and garnet grains of two samples were prepared as polished resin mounts and analyzed by laser ablation (*Excite 193, Photon Machines*) and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (*Element XR, Thermo Fisher Scientific*) (LA-SF-ICP-MS). The laser spot diameter was 85 μm, and the remaining conditions followed Navarro et al. (2015), including data processing (*Iolite*, version 2.4). The LA-ICP-MS was calibrated using NIST SRM 612 reference values (Jochum et al., 2011), and for analytical quality control, we used BRP-1G, a glass of the basalt reference material BRP-1 (Cotta and Enzweiler, 2008). The average measurement bias for the REE values in BRP-1 was less than 15%.

The relative proportions of constituent minerals of each sample were quantified using a least squares spreadsheet (MINSQ) that was developed by Herrmann and Berry

(2002) and employs the *Solver* tool from *Microsoft Excel*. To start, for each sample, we inserted the results of whole-rock analysis and the mineral assemblages recognized from petrographic descriptions. After several sequential steps, which consisted of including relevant trace element data and adding selected minerals into the MINSQ database, we arrived at a close approximation of the mineral composition of each lithotype, particularly concerning their potential REE-bearing phases.

For the mineral data insertion, as reference criteria, we adopted the mineral formulas as they appear in the Webmineral database (www.webmineral.com). The intermediary members of some mineral groups such as eastonite (mica group - biotite subgroup), riebeckite (amphibole group), and almandine (garnet group) and continuous solid solution series such as plagioclase (albite-anorthite) were used in the MINSQ calculations, always supported by petrographic and chemical data.

4.4. Results

4.4.1. Rock Mineral Composition

Tables 4.1 and 4.2 present the mineral compositions of the metamorphic and igneous rock samples, respectively. For each sample, the third columns contain the mineral assemblages identified from petrographic thin sections (numerator) and those calculated with the MINSQ spreadsheet (denominator). The residual sum of squares (RSSQ) expresses the difference between the actual (analyzed) and estimated (calculated) percent mass fractions of principal constituents and selected trace elements of each rock sample according to Herrmann and Berry (2002), who proposed that an RSSQ value of less than 0.5 is usually adequate. The last columns of Tables 4.1 and 4.2 provide the lithotype denomination.

Table 4.1 - Metamorphic rock samples identification (ID), geological unit (GU), subbasin (SB), field coordinates, mineral assemblages determined from petrographic analysis and estimated by MINSQ with their relative difference (RSSQ) and respective classification.

<u>Sample ID</u> ^a GU/ ^b SB	UTM X UTM Y	<u>Minerals in thin section</u> ^c MINSQ calculated mineral proportions (wt.%) [RSSQ = Residual Sum of Squares]	Rock classification
<u>ATB1</u> PC/ASB	297097 E 7465481 S	<u>Qz + Ms ± Opq (Gr)</u> Qz (75) + Ms (21) + Phl (1) + Mag (1) + Gr (0.5) + Rt (0.2) [RSSQ = 0.3]	graphite-bearing muscovite quartzite
<u>ATB4</u> PC/ASB	336955 E 7444395 S	<u>Pl + Qz + Kfs + Bt ± Opq ± Grt ± Ap ± Zrn</u> Pl (42 ≈ Ab ₆₄ An ₃₆) + Qz (30) + Eas (9) + Kfs (9) + Alm (4) + Mag (2) + Ilm (2) + Ap (1) + Py (0.2) + Zrn (0.03) [RSSQ = 0.1]	garnet-bearing biotite orthogneiss
<u>ATB5</u> PC/ASB	339995 E 7444612 S	<u>Qz + Pl + Kfs + Crd + Cam + Bt ± Opq ± Grt ± Zrn</u> Qz (48) + Pl (15 ≈ Ab ₆₇ An ₃₃) + Crd (12) + Kfs (10) + Ann (7) + Mg-Hbl (4) + Mag (2) + Ilm (1) + Sps (0.4) + Py (0.05) + Zrn (0.02) [RSSQ = 0.0]	garnet-bearing biotite- hornblende-cordierite paragneiss
<u>BEC2</u> PC/JSB	359580 E 7469474 S	<u>Qz + Kfs + Pl + Ms + Bt + Cam + Cpx ± Grt ± Zrn</u> Pl (26 ≈ Ab ₈₁ An ₁₉) + Qz (24) + Kfs (23) + Ms (8) + Mg-Hbl (7) + Ann (6) + Aeg (4) + Rt (0.8) + Ap (0.7) + Sps (0.2) + Py (0.08) + Zrn (0.07) [RSSQ = 0.0]	garnet-bearing clinopyroxene- hornblende-biotite orthogneiss
<u>BEC4</u> PC/JSB	381343 E 7482944 S	<u>Pl + Qz + Bt + Kfs + Cam ± Opq ± Grt ± Zrn</u> Pl (56 ≈ Ab ₆₄ An ₃₆) + Qz (13) + Kfs (10) + Cum (8) + Ann (7) + Mag (3) + Rt (1) + Ap (0.6) + Sps (0.4) + Zrn (0.03) + Py (0.01) [RSSQ = 0.1]	garnet-bearing hornblende-biotite orthogneiss
<u>BEC5</u> PC/JSB	383801 E 7476163 S	<u>Kfs + Qz + Pl + Bt + Cam ± Opq ± Grt ± Rt ± Aln ± Zrn</u> Kfs (36) + Qz (31) + Pl (28 ≈ Ab ₈₂ An ₁₈) + Mag (3) + Eas (1) + Fe-Hbl (1) + Rt (0.4) + Ap (0.2) + Zrn (0.07) + Sps (0.05) + Aln (0.04) [RSSQ = 0.0]	allanite-garnet-bearing hornblende-biotite granitic gneiss
<u>CAC1.5</u> PC/ASB	378830 E 7461259 S	<u>Kfs + Qz + Pl + Bt + Ms ± Opq ± Ttn ± Ap ± Aln ± Zrn</u> Qz (27) + Kfs (25) + Pl (23 ≈ Ab ₈₃ An ₁₇) + Ann (9) + Eas (7) + Ttn (4) + aluminoceladonite (2) + Ap (2) + Mag (0.1) + Aln (0.1) + Zrn (0.06) [RSSQ = 0.1]	allanite-bearing muscovite-biotite paragneiss
<u>PIR1</u> SIG/ASB	372352 E 7446815 S	<u>Qz + Pl + Ms + Bt + Kfs ± Opq ± Zrn</u> Qz (72) + Pl (17 ≈ Ab ₈₈ An ₁₂) + Ms (4) + Eas (2) + Kfs (2) + Ann (1) + Mag (0.7) + Rt (0.2) + Lzl (0.1) + Zrn (0.03) [RSSQ = 0.0]	biotite-muscovite- plagioclase quartzite

^aGU = Geological Unit being NPS = Nazaré Paulista Suite, SBBS = Serra do Barro Branco Suite, BPS = Bragança Paulista Suite, and PS = Piracacia Suite. ^bSB = Subbasin being ASB = Atibaia Subbasin and JSB = Jaguari Subbasin. ^cEstimates obtained by MINSQ trial solution (see text). The used mineral symbols followed Whitney and Evans (2010) recommendations.

Table 4.2 - Igneous rock samples identification (ID), geological unit (GU), subbasin (SB), field coordinates, mineral assemblages determined from petrographic analysis and estimated by MINSQ with their relative difference (RSSQ) and respective classification.

<u>Sample ID</u> ^a GU/ ^b SB	UTM X UTM Y	<u>Minerals in thin section</u> ^c MINSQ calculated mineral proportions (wt.%) [RSSQ = Residual Sum of Squares]	^d Rock classification
		<u>Pl + Qz + Kfs + Cam + Bt ± Opq ± Sil ± Ap ± Ms ± Grt ± Zrn</u>	
<u>NBJ1</u> NPS/ASB	351636 E 7438088 S	Pl (36 ≈ Ab ₈₆ An ₁₄) + Qz (31) + Kfs (26) + Eas (2) + Ann (1) + Rbk (1) + Sil (1) + Ilm (0.3) + Ap (0.2) + Ms (0.06) + Sps (0.02) + Zrn (0.02) + Py (0.003) [RSSQ = 0.0]	garnet-muscovite-sillimanite-bearing biotite-hornblende monzogranite
<u>NBJ4</u> NPS/ASB	351636 E 7438088 S	<u>Pl + Qz + Kfs + Bt ± Opq ± Sil ± Grt ± Ms ± Zrn</u> Pl (38 ≈ Ab ₈₇ An ₁₃) + Qz (32) + Kfs (25) + Eas (1) + Sil (1) + Alm (1) + Mag (0.7) + Ap (0.2) + Rt (0.1) + Zrn (0.02) + Ms (0.01) [RSSQ = 0.0]	muscovite-garnet-sillimanite-bearing biotite monzogranite
<u>ATN2</u> SBBS/ASB	363222 E 7434831 S	<u>Pl + Qz + Kfs + Cam + Bt ± Opq ± Grt ± Zrn</u> Pl (42 ≈ Ab ₉₈ An ₂) + Qz (20) + Kfs (16) + Eas (9) + Fe-Hbl (8) + Adr (3) + Ap (0.6) + Mag (0.6) + Rt (0.6) + Zrn (0.04) + Py (0.04) [RSSQ = 0.0]	garnet-bearing biotite-hornblende granodiorite
<u>PIR2</u> SBBS/ASB	371762 E 7445170 S	<u>Kfs + Pl + Qz + Bt + Ms ± Opq ± Grt ± Zrn</u> Pl (32 ≈ Ab ₉₁ An ₉) + Kfs (30) + Qz (26) + Alm (4) + Eas (3) + Ms (3) + Mag (1) + Rt (0.5) + Ap (0.4) + Zrn (0.05) [RSSQ = 0.0]	garnet-bearing muscovite-biotite monzogranite
<u>ATB2</u> BPS/ASB	300462 E 7464231 S	<u>Qz + Pl + Kfs ± Ep ± Chl ± Ms ± Opq ± Mnz</u> Pl (37 ≈ Ab ₁₀₀ An ₀) + Qz (34) + Kfs (26) + Ep (0.7) + Mg-Chl (0.4) + Ms (0.4) + Ilm (0.3) + Mnz (0.04) [RSSQ = 0.0]	muscovite-bearing monzogranite
<u>ATB3</u> BPS/ASB	318665 E 7454827 S	<u>Qz + Pl + Kfs + Bt ± Grt ± Ep ± Opq</u> Pl (33 ≈ Ab ₇₃ An ₂₇) + Qz (31) + Kfs (26) + Eas (4) + Alm (3) + Ep (2) + Ilm (0.5) [RSSQ = 0.1]	garnet-bearing biotite monzogranite
<u>ATB6</u> BPS/ASB	343507 E 7437030 S	<u>Kfs + Qz + Pl + Bt + Ms + Cam ± Opq ± Ap ± Zrn</u> Kfs (34) + Qz (30) + Pl (28 ≈ Ab ₉₃ An ₇) + Ms (3) + Ann (2) + Mag (1) + Mg-Hbl (1) + Ilm (0.5) + Ap (0.1) + Zrn (0.05) [RSSQ = 0.0]	hornblende-muscovite-biotite monzogranite
<u>BEC1</u> BPS/JSB	352889 E 7464742 S	<u>Pl + Kfs + Qz + Bt + Cam ± Opq ± Ttn ± Ap ± Zrn</u> Pl (31 ≈ Ab ₈₄ An ₁₆) + Kfs (22) + Qz (22) + Eas (10) + Fe-Hbl (8) + Ttn (4) + Mag (2) + Ap (1) + Zrn (0.04) [RSSQ = 0.2]	hornblende-biotite granodiorite
<u>BEC3</u> BPS/JSB	371702 E 7478878 S	<u>Pl + Cam + Bt + Kfs + Qz ± Opq ± Ap ± Zrn</u> Pl (38 ≈ Ab ₄₇ An ₅₃) + Rbk (15) + Prg (14) + Eas (12) + Kfs (9) + Qz (6) + Mag (2) + Rt (2) + Ap (1) + Zrn (0.06) [RSSQ = 0.0]	biotite-hornblende quartz monzodiorite
<u>CAC0</u> BPS/ASB	382332 E 7458486 S	<u>Kfs + Pl + Qz + Bt + Cam ± Opq ± Ap ± Zrn</u> Pl (32 ≈ Ab ₇₈ An ₂₂) + Kfs (32) + Qz (23) + Mag (5) + Eas (5) + Ap (1) + Fe-Hbl (1) + Rt (0.9) + Zrn (0.08) [RSSQ = 0.1]	hornblende-biotite monzogranite
<u>CAC2</u> BPS/ASB	379720 E 7459679 S	<u>Kfs + Qz + Pl + Ms + Cam ± Opq ± Bt</u> Kfs (32) + Qz (32) + Pl (26 ≈ Ab ₉₂ An ₈) + Ms (5) + Mg-Hbl (2) + Mag (0.8) + Ann (0.3) + Ilm (0.3) [RSSQ = 0.1]	hornblende-muscovite monzogranite
<u>CAC1</u> PS/ASB	356076 E 7446549 S	<u>Pl + Kfs + Bt + Cam + Cpx + Qz ± Opq ± Tur ± Zrn</u> Pl (38 ≈ Ab ₉₅ An ₅) + Kfs (35) + siderophyllite (8) + Mg-Hbl (6) + Aeg (4) + Qz (3) + Srl (2) + Ilm (2) + Ap (0.5) + Zrn (0.08) + Py (0.03) [RSSQ = 0.1]	tourmaline-bearing clinopyroxene-hornblende-biotite monzonite

^aGU = Geological Unit being NPS = Nazaré Paulista Suite, SBBS = Serra do Barro Branco Suite, BPS = Bragança Paulista Suite, and PS = Piracéia Suite. ^bSB = Subbasin being ASB = Atibaia Subbasin and JSB = Jaguari Subbasin. ^cEstimates obtained by MINSQ trial solution (see text). ^dRocks were classified according to the normative QAPF diagram (Streckeisen, 1974). The used mineral symbols followed Whitney and Evans (2010) recommendations.

4.4.1.1. Major and Accessory Mineral Phases

The lithotypes of the six principal geological units of the ASB and JSB comprise granitoids of monzogabbroic to granitic compositions, orthogneisses (dioritic to granitic compositions), paragneisses and local occurrences of quartzites.

Samples of orthogneissic rocks of dioritic to granitic compositions, paragneisses, and a quartzite represent the Piracaia Complex (PC). Recurrent mineral phases include quartz, plagioclase, K-feldspar, biotite, and amphibole. Muscovite, cordierite, and pyroxene were also identified, but less frequently. Opaque minerals, zircon, garnet, apatite, allanite, titanite, rutile, and graphite, could be recognized among the accessory minerals (Table 4.1).

The Serra do Itaberaba Group (SIG) constitutes a restrict domain in the subbasins' southeastern area (Fig. 4.3) and is represented by the quartzite (PIR1), which contains plagioclase, muscovite, biotite, and K-feldspar, besides opaque minerals and zircon as accessories (Table 4.1).

The Nazaré Paulista Suite (NPS) samples are granites with biotite and amphibole. Minor amounts of sillimanite, garnet and muscovite were also described (Table 4.2), in agreement with previous works (Janasi, 1999; Gengo, 2014).

Samples ATN2 and PIR2 pertain to the Serra do Barro Branco Suite (SBBS) and comprise igneous rocks of granodioritic and granitic composition, respectively. Quartz, plagioclase, K-feldspar, biotite, amphibole and muscovite are the dominant minerals, followed by minor contents of opaque minerals, garnet, and zircon (Table 4.2). Studying the same suite, Campos Neto et al. (1984) described plagioclase, microcline, quartz, hornblende, and biotite as common minerals, whereas titanite, zircon, apatite and opaque minerals were the most frequent accessories.

The Bragança Paulista Suite (BPS) is represented mainly by granitoids (granodioritic to granitic compositions) and to a lesser degree quartz monzodioritic rocks. The samples exhibited K-feldspar, plagioclase, quartz, biotite, amphibole and, less recurrently, muscovite followed by minor amounts of opaque minerals, apatite, zircon, and rarely epidote, titanite, chlorite, garnet, and monazite (Table 4.2).

The Piracaia Suite (PS) rocks include (quartz) diorites, (quartz) monzodiorites, (quartz) monzonites, (quartz) syenites, alkali-syenites, and granites (Wernick et al., 1997). In our dataset, the monzonite sample CAC1 represents the PS. In thin sections, we identified plagioclase, K-feldspar, biotite, amphibole, pyroxene, and subordinate quartz, whereas opaque minerals, tourmaline, and zircon were the main accessories phases (Table 4.2). Artur et al.

(1993) described a similar mineral assemblage for rocks of the PS and included titanite and apatite as accessories.

4.4.2. Geochemical Characterization

The mass fractions of major, minor and selected trace elements, the rock samples and their respective molar ratios $[Al_2O_3/(Na_2O + K_2O)]$ (A/NK) and $[Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)]$ (A/CNK) or Shand indexes (Shand, 1943) are given in Table 4.3. The chemical classification of the total alkali vs. SiO_2 (Middlemost, 1994; Fig. 4.4A) shows that most of our igneous lithotypes fall within the granite field, fewer are quartz-monzonites, while only one sample pertains to the syenite and another to the monzogabbro fields. The diagram of K_2O vs. SiO_2 (Peccerillo and Taylor, 1976; Fig. 4.4B) indicates that same samples present a predominant shoshonitic to a high-K calc-alkaline composition. The Shand's diagram (Fig. 4.4C) of all the samples shows that they split almost in the same number within the metaluminous and peraluminous fields, attesting to the geochemical compositional variability of the area. Figures 4.4A to 4.4C show the diagrams used to classify igneous and, when appropriate, metamorphic rock samples (e.g., Shand's diagram in Fig. 4.4C).

Table 4.4 presents the REE and Y mass fractions, along with totals (ΣREE , $\Sigma LREE$, and $\Sigma HREE$), the LREE/HREE and $(La/Yb)_{CN}$ ratios, where CN stands for chondrite normalized (Sun and McDonough, 1989), as well as the Eu anomalies values (Eu/Eu^*), calculated according McLennan (1989). The REE_{CN} distribution patterns (Fig. 4.5A-4.5D) show that all samples are enriched in LREE compared to the HREE. In these diagrams, metamorphic rock samples are displayed in Figure 4.5A, while the igneous lithotypes are shown in Figures 4.5B-4.5D, mostly assembled by geological units.

Table 4.3 - Major, minor and selected trace element mass fractions (oxides in % and trace elements in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) for the analyzed rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins.

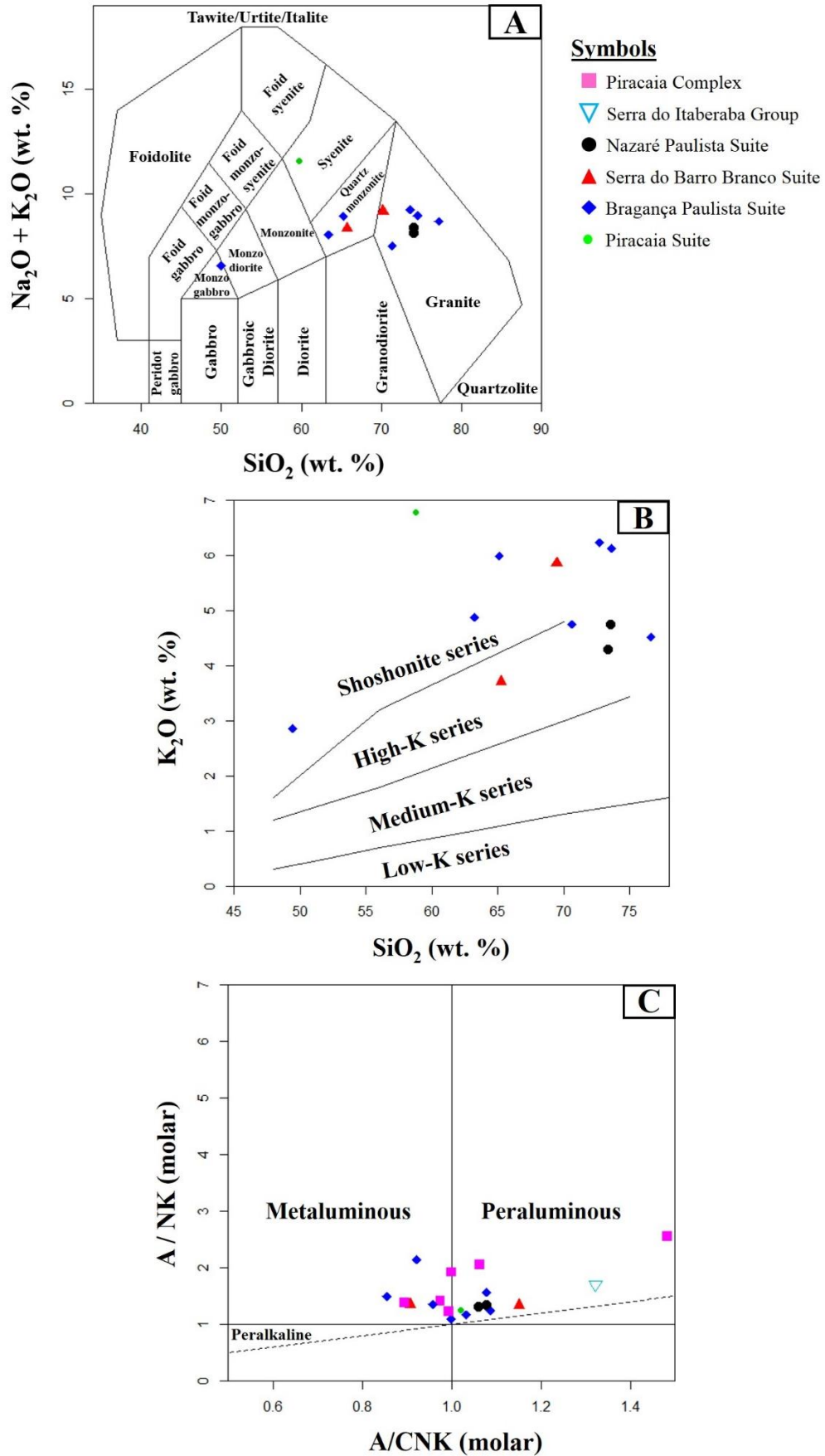
Sample Unit	ATB1	ATB4	ATB5	BEC2	BEC4	BEC5	CAC1.5	PIR1	NBJ1	NBJ4	ATN2	PIR2	ATB2	ATB3	ATB6	BEC1	BEC3	CAC0	CAC2	CAC1
	^a PC							^b SIG	^c NPS			^d SBBS		^e BPS					^f PS	
SiO ₂	85.31	64.41	74.19	66.43	59.48	72.31	65.99	86.80	73.57	73.35	65.24	69.46	76.62	70.63	72.71	63.23	49.44	65.11	73.62	58.78
TiO ₂	0.165	0.765	0.527	0.766	1.169	0.382	1.137	0.219	0.159	0.098	0.582	0.503	0.108	0.293	0.266	1.017	2.000	0.911	0.134	0.843
Al ₂ O ₃	7.95	16.60	11.05	14.82	17.23	13.24	13.95	6.83	14.40	14.49	15.57	15.53	12.59	14.91	13.41	15.52	19.44	15.26	13.78	18.53
Fe ₂ O ₃	0.91	1.37	1.39	1.42	2.36	2.00	0.16	0.50	0.20	0.51	1.65	0.51	0.33	0.75	0.79	1.84	4.06	3.53	0.58	1.43
FeO	0.34	3.27	3.91	2.47	3.99	1.15	4.12	0.80	0.85	0.70	2.60	1.87	0.25	1.49	1.27	3.13	5.23	1.85	0.50	3.86
MnO	0.008	0.113	0.170	0.078	0.144	0.025	0.063	0.021	0.010	0.019	0.071	0.024	0.051	0.071	0.037	0.076	0.139	0.078	0.012	0.124
MgO	0.27	1.84	2.46	1.28	2.76	0.19	1.50	0.47	0.34	0.23	1.65	0.64	0.08	0.73	0.18	1.97	4.34	1.04	0.37	1.11
CaO	0.01	4.14	1.72	2.57	4.54	1.34	2.99	0.63	1.40	1.44	3.09	1.02	0.53	2.35	0.79	4.24	6.61	2.55	0.86	1.78
Na ₂ O	0.11	3.24	1.12	2.90	4.01	2.56	2.10	1.68	3.59	3.76	4.57	3.22	4.10	2.68	2.92	3.13	3.63	2.92	2.72	4.62
K ₂ O	3.10	2.55	2.29	5.32	2.21	6.17	6.18	1.16	4.75	4.29	3.71	5.86	4.52	4.75	6.23	4.88	2.86	5.99	6.13	6.78
P ₂ O ₅	0.060	0.342	0.054	0.316	0.420	0.066	0.701	0.063	0.074	0.085	0.277	0.162	0.022	0.182	0.049	0.343	0.591	0.355	0.030	0.201
LOI*	1.37	0.84	0.94	1.06	1.23	0.25	1.08	0.77	0.48	0.35	0.70	0.99	0.29	0.57	0.61	0.62	1.05	0.62	0.51	0.57
Total	99.6	99.5	99.8	99.4	99.5	99.7	100.0	99.9	99.8	99.3	99.7	99.8	99.5	99.4	99.3	100.0	99.4	100.2	99.3	99.9
A/NK	2.25	2.10	2.58	1.45	1.97	1.24	1.42	1.70	1.30	1.30	1.40	1.36	1.15	1.58	1.15	1.52	2.15	1.39	1.24	1.24
A/CNK	2.24	1.06	1.48	0.98	1.00	0.99	0.89	1.32	1.02	1.08	0.91	1.15	1.00	1.08	1.03	0.86	0.93	0.94	1.09	1.02
Ba	696	733	629	2063	750	1136	2358	354	542	1047	1629	1835	157	1533	622	2315	1051	1628	2407	3102
Hf	2.81	6.21	3.68	9.09	4.03	10.3	9.56	5.25	3.37	3.81	7.09	7.92	2.76	4.34	5.96	6.04	8.04	11.1	1.50	11.2
Nb	2.34	12.5	7.44	20.8	21.7	6.67	26.6	4.92	7.33	5.02	11.9	5.01	11.7	11.6	17.6	20.7	38.0	24.0	9.79	37.3
Rb	104	125	108	208	84.7	129	319	24.3	140	128	131	156	112	197	184	104	160	195	240	145
Sr	59.2	457	118	598	485	130	382	81.2	200	273	933	646	36.4	486	70.5	942	756	279	373	479
Ta	0.42	0.77	0.45	0.85	0.61	0.10	1.98	0.27	0.28	0.17	0.82	0.14	0.80	1.29	0.92	1.03	2.65	1.12	0.59	1.70
Th	15.2	4.30	28.6	11.8	1.33	10.9	25.1	6.00	11.4	25.8	10.6	23.3	13.1	26.0	14.1	0.94	6.94	5.20	6.79	5.50
Zr	98.6	207	119	402	176	435	375	217	115	133	256	328	63.8	130	219	249	344	487	40.2	470

Legend: ^aPiracaia Complex, ^bSerra do Itaberaba Group, ^cNazaré Paulista Suite, ^dSerra do Barro Branco Suite, ^eBragança Paulista Suite, ^fPiracaia Suite, LOI* = Loss on ignition (1000 °C) corrected according to the following formula: $\text{LOI}^* = \text{LOI}_{\text{obtained}} + (\text{FeO}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \text{FeO})$, A/NK = molar ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, A/CNK = molar ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (Shand, 1943).

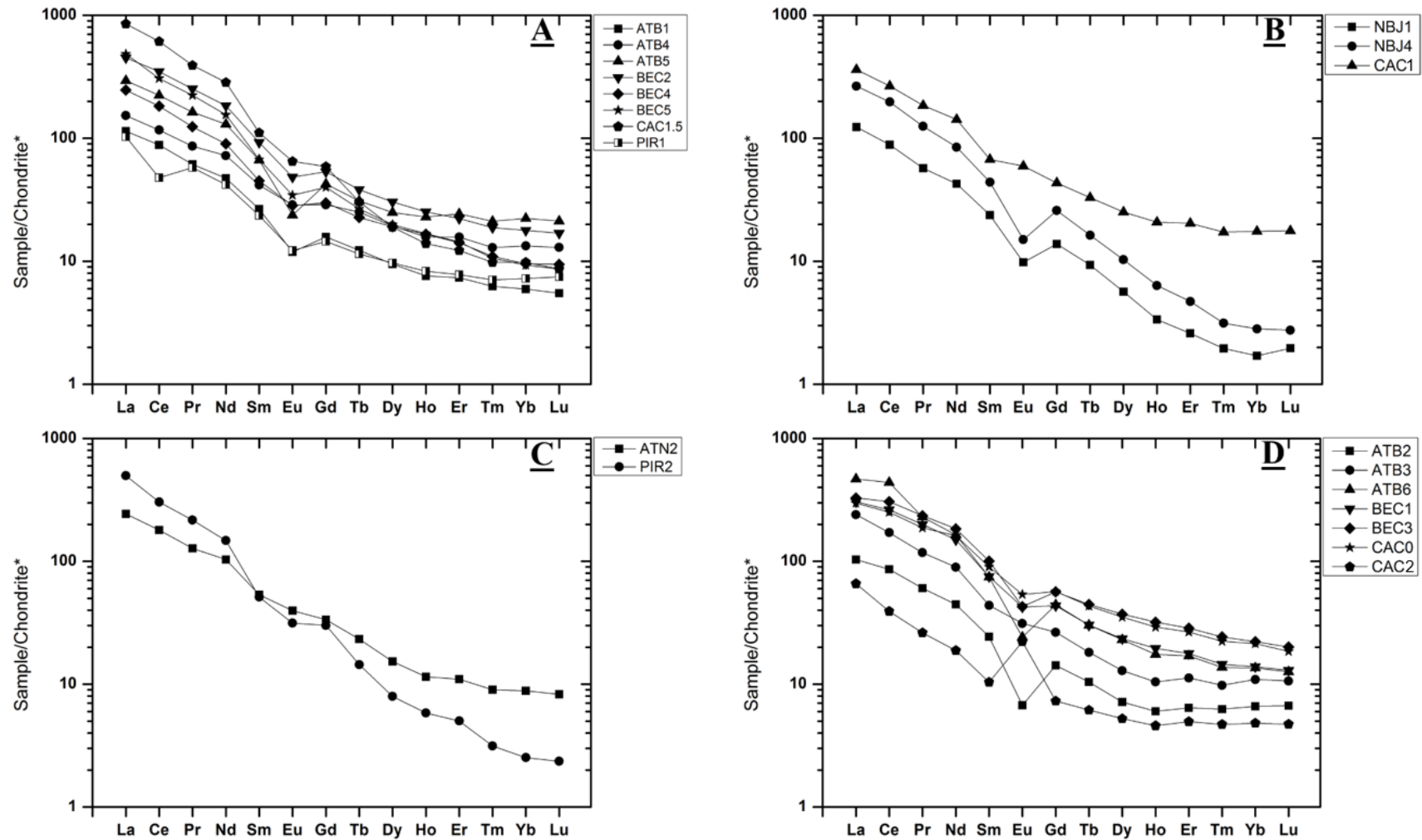
Table 4.4 - REEY mass fractions (mg·kg⁻¹) for the analyzed rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins.

Sample Unit	ATB1	ATB4	ATB5	BEC2	BEC4	BEC5	CAC1.5	PIR1 ^b SIG	NBJ1	NBJ4	ATN2	PIR2	ATB2	ATB3	ATB6	BEC1	BEC3	CAC0	CAC2	CAC1 ^f PS
	^a PC								^c NPS			^d SBBS		^e BPS						
Y	12.2	25.5	36.8	39.0	24.9	22.9	23.3	13.0	4.89	10.3	19.0	12.6	11.2	18.4	24.1	30.5	50.4	43.6	7.20	31.3
La	27.1	36.3	69.7	107	58.5	115	202	24.4	29.3	63.1	57.8	118	24.5	57.0	111	72.5	77.7	70.6	15.6	85.6
Ce	54.1	71.5	137	213	112	188	375	29.2	54.3	121	110	186	52.8	105	268	161	188	154	24.0	163
Pr	5.82	8.20	15.5	24.0	11.8	21.3	37.2	5.49	5.43	11.9	12.1	20.6	5.74	11.2	21.8	19.0	22.4	17.8	2.49	17.6
Nd	22.1	33.8	60.7	86.0	42.1	72.6	133	19.6	19.9	39.6	48.2	69.0	20.8	41.9	76.9	70.1	86.0	75.5	8.80	66.4
Sm	4.08	6.37	10.2	14.2	6.90	10.3	17.0	3.61	3.64	6.74	8.19	7.84	3.73	6.70	11.4	11.5	15.4	13.8	1.59	10.3
Eu	0.69	1.67	1.38	2.80	1.65	2.00	3.76	0.71	0.57	0.87	2.30	1.82	0.39	1.81	1.40	2.46	2.48	3.12	1.29	3.44
Gd	3.25	5.93	8.73	11.0	6.14	8.20	12.1	2.98	2.84	5.32	6.87	6.18	2.92	5.45	9.08	8.93	11.6	11.7	1.50	8.89
Tb	0.46	0.94	1.16	1.43	0.85	1.00	1.14	0.43	0.35	0.61	0.87	0.54	0.39	0.68	1.13	1.13	1.67	1.62	0.23	1.23
Dy	2.41	4.94	6.34	7.72	4.86	5.06	4.82	2.46	1.44	2.62	3.89	2.02	1.82	3.28	5.85	5.97	9.43	8.94	1.33	6.38
Ho	0.43	0.89	1.30	1.43	0.94	0.95	0.79	0.47	0.19	0.36	0.65	0.33	0.34	0.59	0.99	1.11	1.81	1.65	0.26	1.18
Er	1.22	2.61	4.03	3.69	2.35	2.38	2.03	1.29	0.43	0.78	1.82	0.83	1.06	1.86	2.81	2.94	4.74	4.40	0.82	3.38
Tm	0.16	0.33	0.54	0.48	0.28	0.27	0.25	0.18	0.05	0.08	0.23	0.08	0.16	0.25	0.35	0.37	0.62	0.57	0.12	0.44
Yb	1.01	2.27	3.81	3.03	1.62	1.58	1.67	1.23	0.29	0.48	1.50	0.43	1.12	1.86	2.30	2.36	3.78	3.64	0.82	2.98
Lu	0.14	0.33	0.54	0.43	0.24	0.22	0.22	0.19	0.05	0.07	0.21	0.06	0.17	0.27	0.32	0.33	0.51	0.47	0.12	0.45
∑REE	123	176	321	476	250	429	791	92	119	254	255	414	116	238	513	360	426	368	59	371
∑LREE	117	164	303	458	239	417	780	86	116	249	245	409	111	229	500	345	404	347	55	355
∑HREE	5.83	12.31	17.72	18.21	11.14	11.46	10.92	6.25	2.80	5.00	9.17	4.29	4.67	8.79	13.75	14.21	22.56	21.29	3.70	16.04
LREE/ HREE	20	13	17	25	21	36	71	14	41	50	27	95	24	26	36	24	18	16	15	22
(La/Yb) _{CN}	19	11	13	25	26	52	87	14	72	94	28	197	16	22	35	22	15	14	14	21
Eu/Eu*	0.6	0.8	0.4	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.5	0.4	0.9	0.8	0.4	0.9	0.4	0.7	0.6	0.8	2.6	1.1
∑REE**	286												307							
∑LREE**	271												297							
∑HREE**	11												9							

Legend: ^aPiracaia Complex, ^bSerra do Itaberaba Group, ^cNazaré Paulista Suite, ^dSerra do Barro Branco Suite, ^eBragança Paulista Suite, ^fPiracaia Suite, LREE = La to Gd and HREE = Tb to Lu (USGS, 2013), Eu/Eu* = Eu_{CN}/(Sm_{CN} × Gd_{CN})^{0.5} (McLennan, 1989), **Median values of metamorphic (left) and igneous (right) rocks, the subscript CN implies chondrite normalized (Sun and McDonough, 1989).



Figures 4.4A, 4.4B and 4.4C - Geochemical characteristics of the studied samples identified by their geological units. A) Na₂O + K₂O vs. SiO₂ classification diagram (Middlemost, 1994). B) K₂O vs. SiO₂ magmatic series composition diagram (Peccerillo and Taylor, 1976). C) A/NK vs. A/CNK Shand's diagram (Shand, 1943).



Figures 4.5A to 4.5D - Chondrite-normalized REE patterns shown by geological units. A) Piracia Complex and Serra do Itaberaba Group (PIR1). B) Nazaré Paulista Suite and Piracia Suite (CAC1). C) Serra do Barro Branco Suite. D) Bragança Paulista Suite. Rock types and their acronyms are found in Tables 4.1 and 4.2. *Sun and McDonough (1989).

4.4.2.1. Piracaia Complex

The metamorphic rock samples of PC contain relatively wide compositional ranges of SiO₂ (59.48 to 85.31 wt.%), Al₂O₃ (7.95 to 17.23 wt.%), Fe₂O₃ (0.16 to 2.36 wt.%) and FeO (0.34 to 4.12 wt.%) (Table 4.3), which correspond to gneisses (ortho and para) and one quartzite.

The REE content of these samples also showed a large interval (Σ REE = 123-791 mg·kg⁻¹), enrichment in LREE (LREE/HREE = 13-71) and moderate fractionation [(La/Yb)_{CN} = 11-87] (Table 4.4). The above REE totals are higher than those reported for similar rocks of the same complex (Σ REE = 89-313 mg·kg⁻¹, LREE/HREE = 19-36, [La/Yb]_{CN} = 16-50) (Ragatky, 1998), where the LREE/HREE were recalculated according to the lanthanides division adopted in this work (see Table 4.4 footnotes).

The LREE enrichment of PC lithotypes is noticeable in the chondrite-normalized REE diagram (Fig. 4.5A) and partially reflects the predominance of plagioclase as well as K-feldspar in the analyzed samples (Table 4.1), but not only. Two gneisses contain allanite, an LREE bearing phase, identified in thin sections and estimated by MINSQ (BEC5 = 0.04 wt.% and CAC1.5 = 0.1 wt.%). According to our calculated mineral compositions (Table 4.1), the granitic gneiss BEC5, the paragneiss (ATB5) and the orthogneiss (BEC2) also contain Ca-amphiboles, a phase slightly enriched in LREE compared to HREE (Bea, 1996).

The average HREE value in PC rock samples (13 mg·kg⁻¹) can be attributed to garnet and zircon, as also documented in other studies (Tapia-Fernandez et al., 2017; Armstrong-Altrin et al., 2018). We estimated 4 wt.% almandine in orthogneiss ATB4, whereas the orthogneiss BEC4 and the paragneiss ATB5 contain spessartine (both 0.4 wt.%) followed by lower contents of zircon (Table 4.1).

The REE mass fractions in separated plagioclase and garnet grains from orthogneiss ATB4 obtained by LA-SF-ICP-MS are listed in Table A3 (Appendix A1 - Supplementary Data), and the respective chondrite-normalized distribution patterns are displayed in Figures 4.6 and 4.7, respectively.

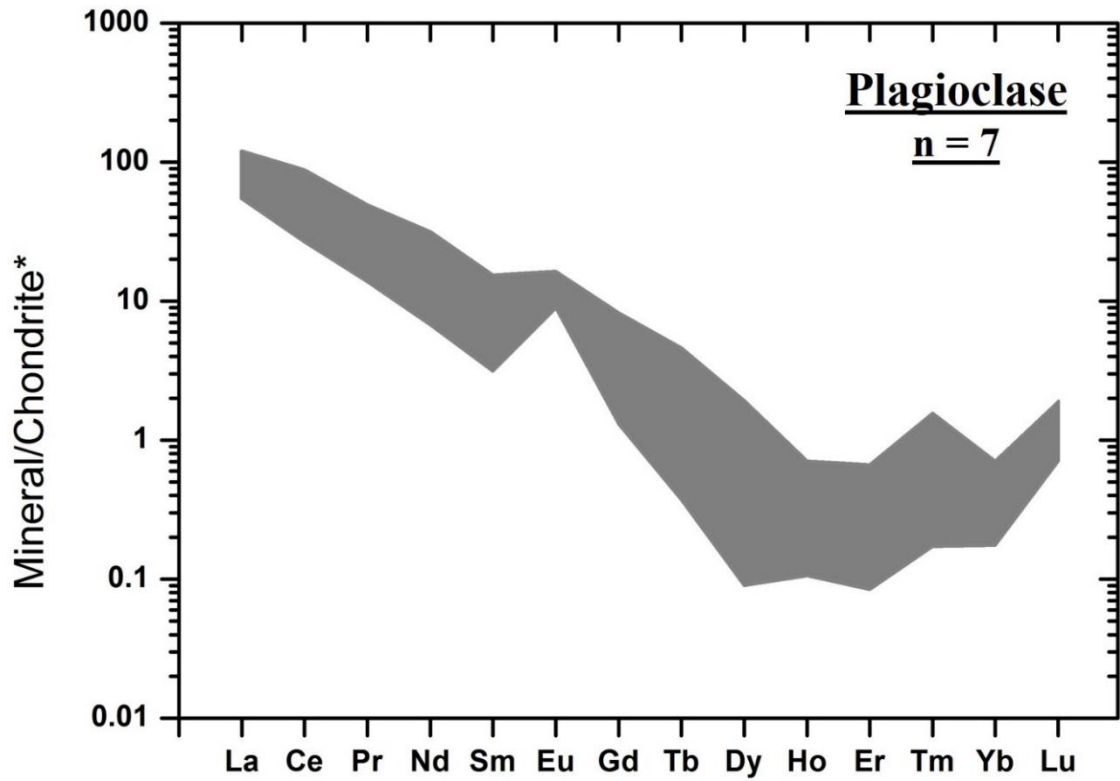


Figure 4.6 - Chondrite-normalized REE interval obtained for *in situ* plagioclase grains analysis from orthogneiss ATB4. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).

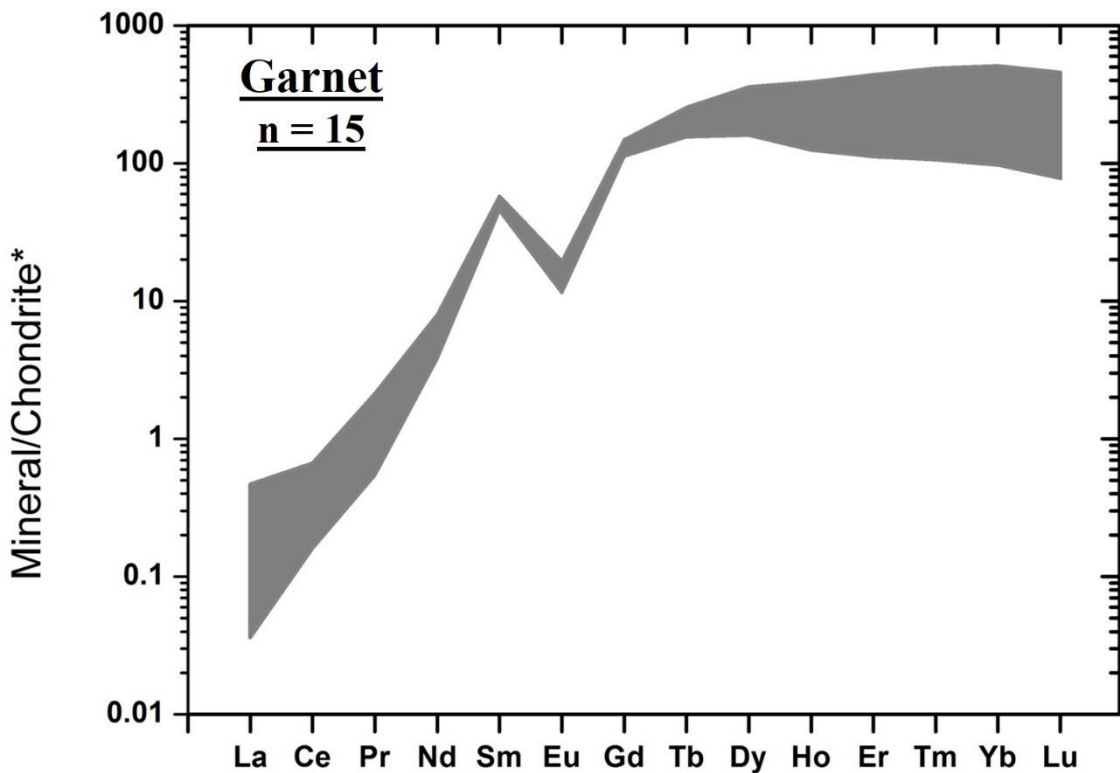


Figure 4.7 - Chondrite-normalized REE interval obtained for *in situ* garnet grains analysis from orthogneiss ATB4. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).

The chondrite-normalized REE distribution patterns of the analyzed plagioclase grains from orthogneiss ATB4 (Fig. 4.6) and the respective whole-rock (Fig. 4.5A) are similar, consistent with the lithotype's plagioclase content (> 40 wt.%) (Table 4.1). On the other hand, data from garnet grains of the same sample (Fig. 4.7) exhibited HREE enriched chondrite-normalized REE patterns and negative Eu anomaly (Table A3 in Appendix A1 for Eu/Eu^* values).

The rocks of this geological unit are characterized by negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.4\text{-}0.8$; Table 4.4), which we attribute to the contribution of accessory minerals (garnet, zircon, and allanite, among others) to the analyzed rocks REE budget. Ragatky (1998) reported a similar range of negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.4\text{-}1.1$) for the PC rocks.

4.4.2.2. Serra do Itaberaba Group

The biotite-muscovite-plagioclase quartzite (PIR1) with its composition rich in SiO_2 (86.80 wt.%), low Al_2O_3 (6.83 wt.%) pertains to the peraluminous field based on its Shand's indexes (Fig. 4.4C). PIR1 has low REE content ($\sum\text{REE} = 92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Table 4.4) and small LREE enrichment ($\text{LREE}/\text{HREE} = 14$) and fractionation [$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}} = 14$] compared to most of this study's rock samples (Table 4.4). According to the petrographic description and MINSQ mineral proportion, the only significant HREE bearing phase in PIR1 is zircon (≈ 0.03 wt.%; Table 4.1). PIR1 presented negative Eu and Ce anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7$; Table 4.4 and Fig. 4.5A). This last feature may be a result of Ce oxidation and removal during early diagenetic processes (Pattan et al., 2005).

4.4.2.3. Nazaré Paulista Suite

The NPS monzogranite samples (NBJ1 and NBJ4; Fig. 4.4A and Table 4.3) exhibit predominant high-K calc-alkaline composition (Fig. 4.4B) and peraluminous characteristics (Fig. 4.4C) according to the Shand's indexes ($\text{A}/\text{NK} \approx 1.30$ and $\text{A}/\text{CNK} \approx 1.02$ and 1.08 , respectively) caused mainly by their garnet and sillimanite contents (Table 4.2).

NBJ1 and NBJ4 contain intermediary REE mass fractions of 119 and $254 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively and, at the same time, prominent LREE enrichment ($\text{LREE}/\text{HREE} = 41\text{-}50$) and high fractionation ratios [$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}} = 72\text{-}94$] (Table 4.4). Janasi (1999) observed similar fractionation in samples of the same geological unit. The REE_{CN} diagram (Fig. 4.5B) illustrates the distribution patterns of both samples, which are almost parallel, but with higher

REE mass fractions in NBJ4 compared to NBJ1. This feature may derive from distinct crust melting rates or larger differentiation during NBJ4 rock genesis compared to NBJ1 or even due to merely compositional heterogeneity between the analyzed samples. We were not able to associate the observed differences to any particular petrographic aspect given the estimated mineral assemblages; also, the relative proportion of main REE carriers are quite similar for both samples (Table 4.2).

The NPS granite samples exhibited negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5$ for NBJ1 and 0.4 for NBJ4) and a simultaneous Sr depletion in the chondrite-normalized multi-element diagram (Figure A1; Appendix A1), suggesting the fractional crystallization of plagioclase. Ragatky (1998) presented similar values ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.4$), while Janasi (1999) reports less prominent negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.6-0.8$) for samples of the NPS.

Figure 4.8 shows the chondrite-normalized pattern of the REE mass fractions in plagioclase grains from NBJ1 (Table A3 - Appendix A1). The plagioclase grains presented an expressive Eu positive anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 6.8$; Table A3), while the whole-rock has a negative one ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5$; Table 4.4). In this context, accessory phases such as apatite, garnet, and zircon, which are usually strongly depleted in Eu, seem to be dominating the observed whole-rock negative Eu anomaly.

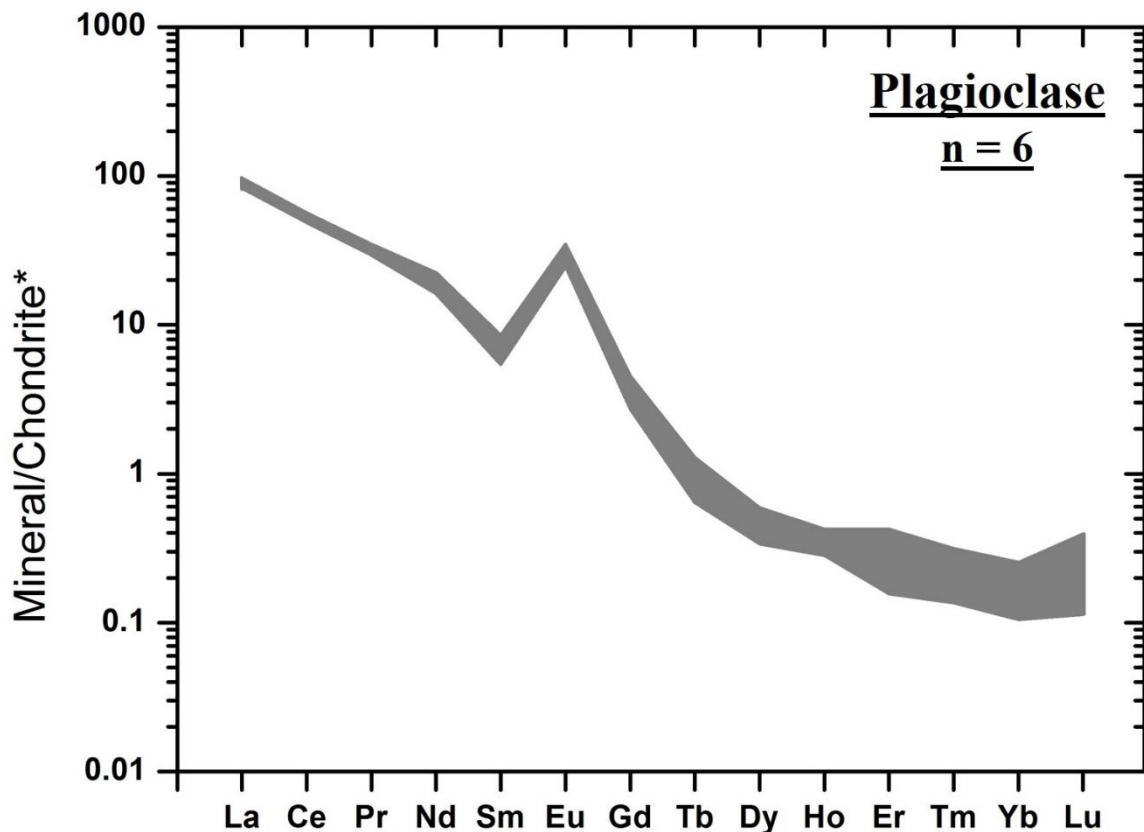


Figure 4.8 - Chondrite-normalized REE interval obtained for *in situ* plagioclase grains analysis from monzogranite NBJ1. *Chondrite values of Sun and McDonough (1989).

4.4.2.4. Serra do Barro Branco Suite

The granodiorite (ATN2) and monzogranite (PIR2) fell in the high-K calc-alkaline and shoshonitic compositional fields, respectively (Fig. 4.4B), while their Shand's indexes (Fig. 4.4C, Table 4.3) indicate metaluminous (ATN2) and peraluminous (PIR 2) characteristics.

ATN2 and PIR2 contain intermediate to high $\sum\text{REE}$ (255 and 414 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively), LREE enrichment ($\text{LREE}/\text{HREE} = 27$ and 95), moderate to large fractionation ratios [$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}} = 28$ and 197] and discrete Eu negative anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.9\text{-}0.8$; Table 4.4). The significant differences in the $\sum\text{REE}$ are noticeable in the chondrite-normalized REE patterns (Fig. 4.5C). ATN2 contains amphibole, garnet, and zircon (≈ 8 wt.% of Fe-hornblende, ≈ 3 wt.% of andradite and ≈ 0.04 wt.% of Zrn, respectively) (Table 4.2). The presence of amphibole in ATN2 could explain its less fractionated REE_{CN} pattern compared to that of PIR2 (≈ 4 wt.% of garnet and ≈ 0.05 wt.% of zircon). Despite the similarities in the LREE contents between amphiboles and feldspars, the chondrite-normalized REE patterns of Ca-amphiboles (like Fe-hornblende) are less fractionated (Bea, 1996).

Overall, the results of Ragatky (1998) for samples of the same suite shows similar totals ($\sum\text{REE} = 284\text{-}328$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), distribution patterns ($\text{LREE}/\text{HREE} = 40\text{-}108$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}} = 44\text{-}205$) and small Eu negative anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7\text{-}0.8$).

4.4.2.5. Bragança Paulista Suite

BPS samples comprise granitoids (ATB2, ATB3, ATB6, BEC1, CAC0, and CAC2) and one monzodiorite (BEC3) (Table 4.2). At the refinement step of the mineral assemblages with MINSQ, the BEC3 significant MgO (4.34 wt.%), Fe_2O_3 (4.06 wt.%) and FeO (5.23 wt.%) contents were associated with the presence of biotite (12 wt.% eastonite) and amphiboles (14 wt.% pargasite and 15 wt.% of riebeckite).

The $\sum\text{REE}$ content of BPS samples ranged from 59-513 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, with intermediary LREE enrichment ($\text{LREE}/\text{HREE} = 15\text{-}36$) and slightly fractionated patterns ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}} = 14\text{-}35$) (Table 4.4). The REE_{CN} distribution patterns (Fig. 4.5D) exhibit negative Eu anomalies for samples ATB2 and ATB6 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.4$), BEC3 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.6$) and BEC1 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7$). We associated the absence of an Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.9$) in monzogranite (ATB3) to its epidote content (Table 4.2). When in granites, this phase hosts Eu preferably to its neighboring REE (Bea, 1996), and its positive Eu anomaly becomes compensated by a

negative Eu/Eu^* of other minerals (e.g., garnet), resulting in the absence of an anomaly for the whole-rock. The low ΣREE ($59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) of granite CAC2 and its positive Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.6$) were associated with its mineral composition, dominated by feldspar, quartz, plagioclase, some muscovite and amphibole, and the absence of accessory phases (Table 4.2). CAC2 also presented relative depletion in Ti, Mg, Ca, and Zr and enrichment in Ba and Sr (Table 4.3 and Fig. A2 in Appendix A1).

4.4.2.6. Piracaia Suite

The total alkali vs. SiO_2 (Fig. 4.4A) of monzonite CAC1, which represents the PS (Table 4.3), plots in the syenite field and exhibits a well-delineated shoshonitic affinity (Fig. 4.4B) as well as peraluminous nature (Fig. 4.4C). The REE signature of CAC1 is intermediary ($\Sigma\text{REE} = 371 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{LREE}/\text{HREE} = 22$, $[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{CN}} = 21$) (Table 4.4) compared to other samples of the area, and there is an absence of an Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.1$).

4.5. Discussion

The lithological framework of the six geological units of the Atibaia and Jaguari river subbasins comprises granitoids of monzogabbroic to granitic compositions, orthogneisses (dioritic to granitic compositions), paragneisses and local occurrences of quartzites. In the area, the most representative rocks are ortho and paragneisses of the PC and granitoids of the BPS. Moreover, at the basin-scale, the Atibaia predominantly comprises gneisses from the PC, whereas the Jaguari bedrocks include mostly granitoids from the Bragança Paulista Suite (Fig. 4.3).

As rock groups, the igneous and metamorphic samples have similar median ΣREE (307 and $286 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively) (Table 4.4) and ΣLREE (297 and $271 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively). The median ΣHREE values are slightly higher in the metamorphic rocks compared to the igneous ones. All lithotypes of this study presented LREE enrichment relative to the HREE. To evaluate the role of the different rocks as REE carriers, the chondrite-normalized values of La vs. La/Yb, shown in Figure 4.9, suggest discrete preferential LREE enrichment of the metamorphic (blue symbols) in comparison to the igneous (red symbols) rock groups. The monzogranites PIR2 (SBBS), NBJ4 and NBJ1 (NPS) and the gneisses CAC1.5 and BEC5 (PC) presented the highest REE fractionation (Table 4.4

and Fig. 4.9). Additionally, less evolved rocks such as the orthogneisses of dioritic (BEC4) and granodioritic (ATB4) compositions contain less ΣREE (and consequently LREE) than the gneisses derived from granites (e.g., BEC5) (Table 4.4 and Fig. 4.9).

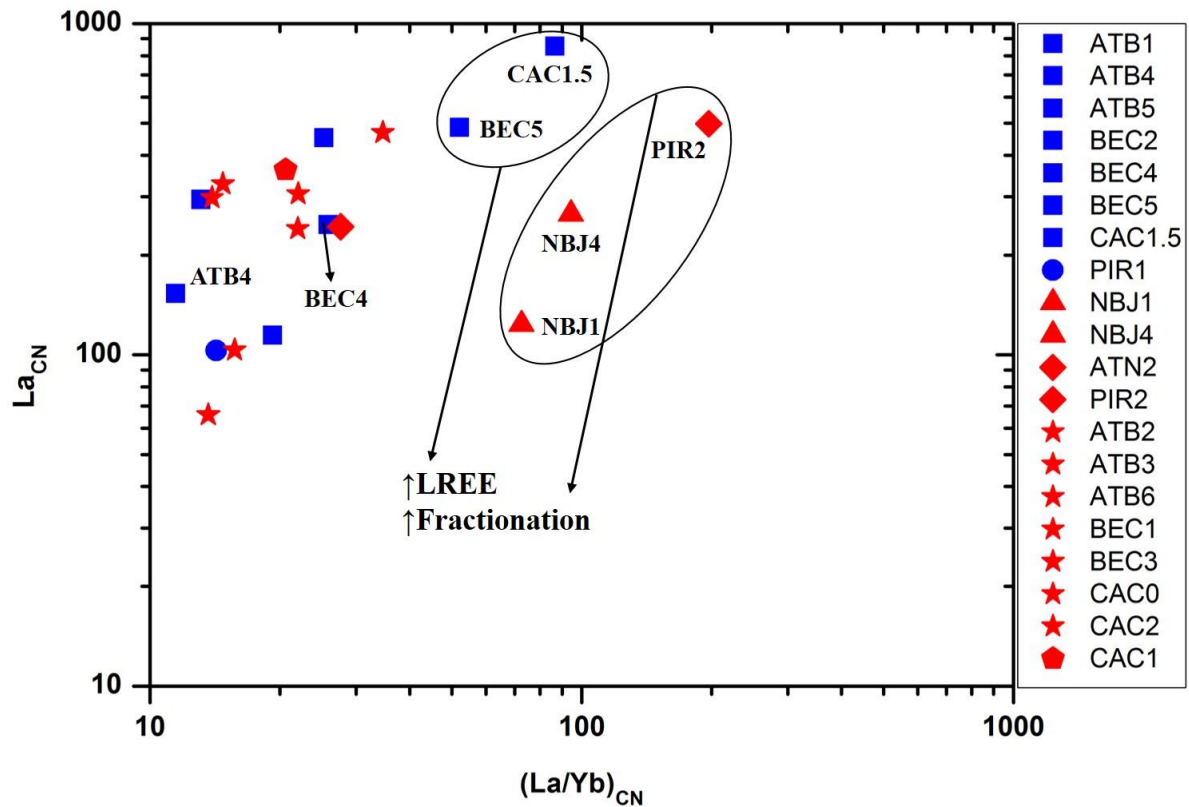


Figure 4.9 - Relative REE enrichments expressed as La_{CN} vs. $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ for metamorphic (blue symbols) and igneous (red symbols) rock samples of the Atibaia and Jaguari subbasins. Symbols: Square = Piracaia Complex, Circle = Serra do Itaberaba Group, Triangle = Nazaré Paulista Suite, Diamond = Serra do Barro Branco Suite, Star = Bragança Paulista Suite and Pentagon = Piracaia Suite.

The average ΣREE ($308 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) content of our samples is twice that value for the Upper Continental Crust (UCC $\sim 148 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Rudnick and Gao, 2003). The REE chondrite-normalized distributions (Fig. 4.10) demonstrates the LREE enrichment trend of our samples compared with the UCC, while the HREE split almost equally in the number of samples more enriched/depleted relatively to the UCC normalized values. Figure 4.10 highlights the wide REE composition range of our rock samples and the area's lithological heterogeneity.

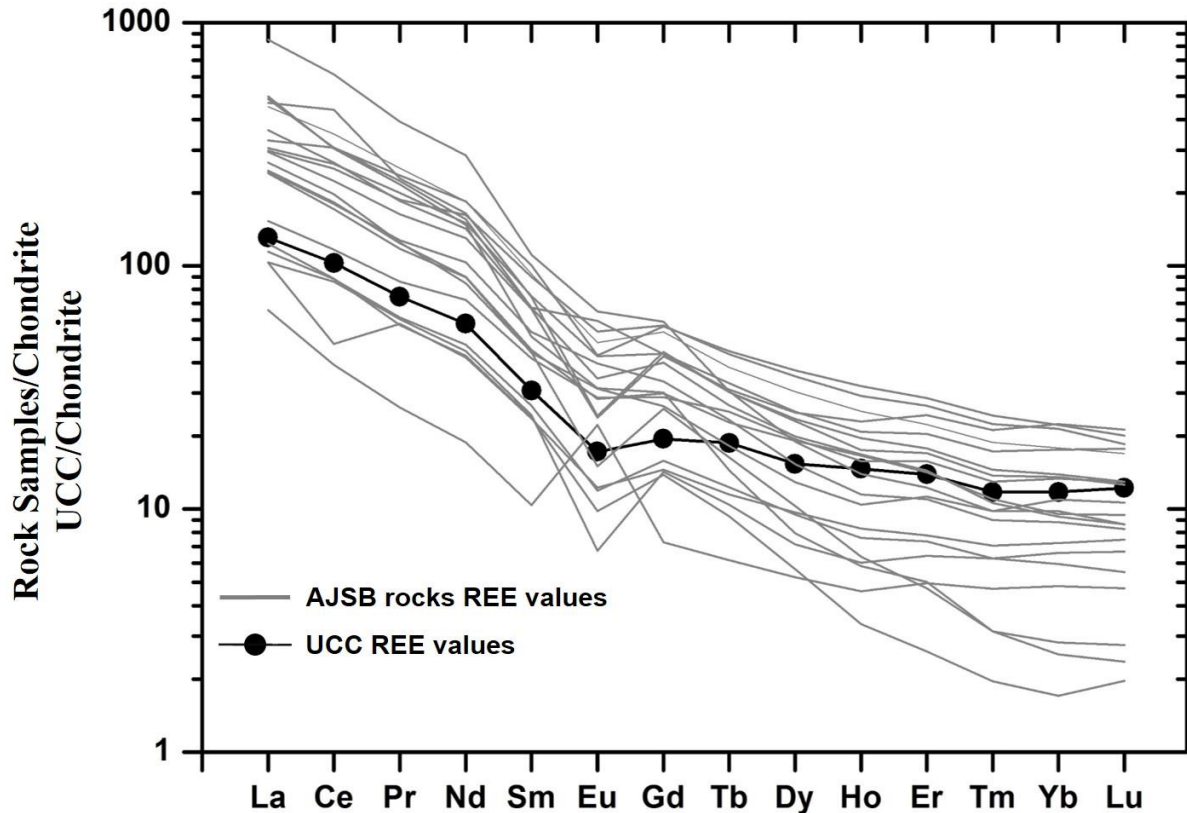


Figure 4.10 - REE chondrite-normalized distribution patterns of the Atibaia and Jaguari subbasins (AJSB) rock samples and the UCC values (Rudnick and Gao, 2003).

Rock type, coexisting minerals and aluminum-saturation index (ASI), among other parameters, control the incorporation of REE in feldspars, the LREE contents of which are typically moderate to low, while those of HREE are low to very low (Bea, 1996). Moreover, feldspars of highly fractionated peraluminous granites contain relatively low REE totals (Bea et al., 1994), as found in samples NBJ1 ($[La/Yb]_{CN} = 72$; $\sum REE = 119 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and NBJ4 ($[La/Yb]_{CN} = 94$; $\sum REE = 254 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Table 4.4 and Fig. 4.4C).

The LREE enrichment, the strong LREE-HREE fractionation and the positive Eu anomalies were confirmed by *in situ* analysis of individual plagioclase grains of orthogneiss ATB4 and monzogranite NBJ1 (Figs. 4.6 and 4.8, respectively). The comparison of Figure 4.8 with the plot of the whole-rock sample (Fig. 4.5B) shows that the plagioclase REE content in sample NBJ1 contributes significantly to the relative LREE enrichment seen for the NPS granitic rocks. The REE signatures of these particular plagioclase grains are also expected to occur in the remaining samples of similar genesis (Bea, 1996) and accordingly produce the observed whole-rock REE patterns.

Ultimately, minerals more enriched in REE than feldspars control the total contents of these elements in a specific rock. Among the major minerals, amphibole is more enriched in REE than feldspar, and Ca-amphiboles contain less REE totals than its sodic

variety, but both are slightly enriched in LREE over the HREE and marked by the absence of or a small Eu negative anomaly (Bea, 1996).

According to our MINSQ estimates, Ca-amphiboles dominate over the sodic type in our samples. Two granitoids (ATN2 and BEC1) and one orthogneiss (BEC2) contain the higher proportion of Ca-amphiboles (≈ 8 wt.% of Fe-hornblende for the first two and ≈ 7 wt.% of Mg-hornblende in the later). These samples also have small negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7\text{-}0.9$).

Na-amphiboles occur in monzogranite (NBJ1) and monzodiorite (BEC3) (Table 4.2). With MINSQ, we estimated riebeckite (≈ 1 wt.% in NBJ1 and ≈ 15 wt.% in BEC3) and pargasite (≈ 14 wt.% in BEC3). Na-amphiboles present concave chondrite-normalized REE patterns from La to Dy followed by an increase from Er to Lu (Bea, 1996). The REE normalized pattern of sample BEC3 somehow fits into such a description and exhibits the highest ΣHREE ($\approx 23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) among all the samples, probably because of its large proportion of Na-amphiboles.

Accessory minerals contain a significant proportion of the overall REE budget of felsic rocks, either as REE phases (monazite, xenotime, and allanite) or as minor and trace elements (apatite, titanite, garnet, and zircon), only to cite some typical examples.

Allanite occurs in gneisses BEC5 (≈ 0.04 wt.%) and CAC1.5 (≈ 0.1 wt.%) (Table 4.1). Among all samples, CAC 1.5 has the highest ΣREE ($791 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), and allanite probably hosts part of this budget, besides titanite (≈ 4 wt.%). Allanite was only identified in metamorphic rocks of the PC, which composes the area's dominant geological unit (Table A2 - Appendix A1), as seen principally for the Atibaia subbasin (Fig. 4.3).

Apatite may contain a variable proportion of REE (Roeder et al., 1987), while the fractionation of the REE and the Eu anomaly in this mineral depend on the rock's aluminosity. According to Bea (1996), apatites from peraluminous and metaluminous lithotypes differ in the REE totals and Eu anomalies. The first group contains more REE than metaluminous apatite and presents pronounced negative Eu anomaly (e.g., $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 0.1$), while the last carry proportionally more HREE and presents less intense Eu anomaly (e.g., $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 0.7$). Apatite was identified in samples of three geological units (PC, NPS, and granitoids of BPS). The granitoids NBJ1, ATB6, BEC1, BEC3, and CAC0 have 0.1 to 1 wt.% of apatite, based on MINSQ estimates (Table 4.2). The first two, NBJ1 and ATB6, are peraluminous granites and display significantly fractionated REE patterns, as already discussed, and negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5$ and 0.4 , respectively). On their turn, the metaluminous granitoids BEC1, BEC3 and CAC0 contain ≈ 1 wt.% of apatite, are less

fractionated ($[La/Yb]_{CN} = 14-22$) and presented smaller Eu negative anomalies ($Eu/Eu^* = 0.7, 0.6$ and 0.8 , respectively).

Garnet was frequently identified both in metamorphic and igneous rock samples. This mineral concentrates HREE (Hönig et al., 2014 and references therein), reaching up to ≈ 4 wt.% in igneous (Wang et al., 2003) and ≈ 13 wt.% in metamorphic garnets (Grew et al., 2010). Our MINSQ estimates of garnet contents in the metamorphic and igneous rocks showed a close association with the HREE totals in the respective samples. Despite the relative lower abundances of garnets in the metamorphic rock samples (ATB4, ATB5, BEC2, BEC4 and BEC5 with approximately 4, 0.4, 0.2, 0.4 and 0.05 wt.%, respectively) compared to the igneous ones (NBJ1, NBJ4, ATN2, PIR2 and ATB3 with approximately 0.02, 1, 3, 4 and 3 wt.%, respectively), the first exhibited higher HREE contents ($\sum HREE \approx 12, 18, 18, 11$ and $11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively; Table 4.4).

The chondrite-normalized patterns of orthogneiss ATB4 garnet grains (Fig. 4.7) confirm the HREE content, and the contribution of this phase to the whole-rock negative Eu anomaly observed for this sample ($Eu/Eu^* = 0.8$) (Table 4.4). All metamorphic garnet-bearing rocks of this study presented Eu anomalies ($Eu/Eu^* = 0.4$ to 0.8 ; see Table 4.4), suggesting that despite the relatively low abundance of garnet in these samples, this mineral influences the respective rocks' REE patterns.

Zircon is a recurrent accessory phase identified in our rock samples. Zircon crystals can incorporate a significant amount of REE depending on growth conditions (pressure, temperature and melt/fluid composition) (Hanchar and van Westrenen, 2007). The HREE smaller ionic sizes have higher affinity with the crystallographic sites in zircon, and, as a result, the REE_{CN} patterns of this mineral are progressively enriched from Gd to Yb and display a moderate negative Eu anomaly (Bea, 1996).

We also suggest zircon as a potential host phase for the HREE in selected samples. Despite the low zircon content (0.03 wt.% estimated using MINSQ) in quartzite PIR1, we suggest this phase bears most of the $\sum HREE$ ($\approx 6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Table 4.4) measured for this sample and contributes to its whole-rock Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.7$). Similarly, from the amounts of Zrn ($\approx 0.07, 0.07$ and 0.06 wt.%, respectively; Table 4.1), negative Eu anomalies ($Eu/Eu^* = 0.7, 0.7$ and 0.8 , respectively; Table 4.4) and little or absent garnet in metamorphic rocks BEC2, BEC5, and CAC1.5, we infer that zircon has a crucial role in the REE signatures of these samples.

To extend the results of this study and preview how the mineral and chemical composition of the geological framework will influence the hydrogeochemistry of the REE,

we should consider many different agents. In addition to the REE distributions in the lithotypes, their distinct hosting minerals and weathering susceptibility under the area's chemical, physical and biological processes comprehend the primary mechanisms behind the REE mobility. Climatic conditions, anthropogenic inputs, and tectonic dynamics compose additional forces that affect the processes of the “weathering engine” (Anderson et al., 2004).

Here, we focus on the general REE trends of the rock samples, their most significant budget of hosting minerals and their weathering susceptibility. The rocks of the area have REE signatures typical of the evolved lithosphere, both in REE total content and LREE enrichment. Above, we established some plausible relationships between these features and their respective principal and accessory minerals.

A significant fraction of the whole-rock REE content associates to some of the most abundant minerals (e.g., feldspar and plagioclase), and some samples contain Ca-amphibole and minor contents of apatite, allanite and limited titanite. These minerals are all enriched in LREE compared to HREE (Bea, 1996) and are among the more susceptible to weathering (Schott et al., 1981; Banfield and Eggleton, 1989; Velbel, 1999; Price et al., 2005a; White and Buss, 2014). As a result, we could expect weathering products enriched in the LREE. However, at least some fractionation of the REE will occur as a consequence of the different affinities along the series regarding incorporation by secondary minerals and complexation by solution ligands.

Among the HREE enriched minerals (Bea, 1996) the more recurrently present in our samples were Na-amphibole, garnet, and zircon. The first two are known for their low resistance during weathering reactions (Velbel, 1985; Price et al., 2005b; Velbel and Price, 2007), while zircon is recognized for its stability during the rock cycle (Balan et al., 2001; Hanchar and van Westrenen, 2007; Sanematsu et al., 2015; 2016).

Published REE data obtained of fourteen water samples from Atibaia and Jaguari rivers (Campos and Enzweiler, 2016), show (La/Yb) shale-normalized (McLennan, 1989) values between 0.94 and 1.82, with 64% of samples having LREE enriched patterns. The shale-normalized La/Yb ratios of the rock samples of this study fall within 1.2 and 20.3, with a median value of 2.3, showing a reasonable agreement between rock and water samples, despite the low solubility of the REE under the circumneutral pH and low salinity local prevailing conditions. During the water-rock interaction, newly formed phases or secondary minerals tend to retain most of the released REE budget. The REE behavior as nonmobile elements (Gaillardet et al., 2014) and their fractionation between solid and liquid phases, according to media composition and specific complexation affinity to ligands, can result in

complex scenarios. Besides, punctual and diffuse anthropogenic inputs may also affect the dissolved REE measured values.

4.6. Conclusions

Gneisses of the Piracaia Complex and granitoids of the Bragança Paulista Suite are the dominant lithotypes among the six principal geological units of the Atibaia and Jaguari subbasins, respectively.

The REE distribution patterns of all the samples presented enrichment in the LREE compared to the HREE. Locally, the metamorphic rocks of the Atibaia subbasin contain higher REE totals and show distribution patterns relatively more enriched and fractionated between LREE than HREE in comparison with the igneous rocks of the Jaguari subbasin. Negative Eu anomalies, observed for many samples, probably reflect some more prominent Eu/Eu* signatures of individual minerals.

The main REE hosting phases, estimated on the basis of their abundance in the rock samples and as potential REE carriers, are Ca-amphibole, plagioclase, K-feldspar and minor amounts of apatite, allanite, and titanite for the LREE and Na-amphibole, garnet and zircon for the HREE.

Considering only the REE budget of the two subbasins and the weathering susceptibility of the minerals retaining these elements, the metamorphic rocks of the Piracaia Complex should contribute with a more LREE-enriched signature to the Atibaia river water in comparison to that of the Jaguari river, which watershed is influenced by the Bragança Paulista granitoids.

Acknowledgments

BCM acknowledges a doctorate scholarship from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES). JE acknowledges the support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, grant number 312507/2013-5) and São Paulo Research Foundation (FAPESP, grant number 2012/05024-2). The authors are grateful to J.S. Armstrong-Altrin and two anonymous reviewers for their constructive comments.

References

- Amonette, J.E. and Templeton, J.C., 1998. Improvements to the quantitative assay of nonrefractory minerals for Fe(II) and total Fe using 1,10-Phenanthroline. *Clays and Clay Minerals*, 46(1), 51-62.
- Anderson, S.P., Blum, J., Brantley, S.L., Chadwick, O., Chorover, J., Derry, L.A., Drever, J.I., Hering, J.G., Kirchner, J.W., Kump, L.R., 2004. Proposed initiative would study Earth's weathering engine. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 85(28), 265-272.
- Armstrong-Altrin, J.S., Machain-Castillo, M.L., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanchez-Cabeza, J-A., Ruíz-Fernández, A.C., 2015. Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. *Continental Shelf Research*, 95, 15-26.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Kasper-Zubillaga, J.J., Trejo-Ramírez, E., 2017. Mineralogy and geochemistry of sands along the Manzanillo and El Carrizal beach areas, southern Mexico: implications for palaeoweathering, provenance and tectonic setting. *Geological Journal*, 52, 559-582.
- Armstrong-Altrin, J.S., Ramos-Vázquez, M.A., Zavala-León, A.C., Montiel-García, P.C., 2018. Provenance discrimination between Atasta and Alvarado beach sands, western Gulf of Mexico, Mexico: Constraints from detrital zircon chemistry and U-Pb geochronology. *Geological Journal*, 1-25.
- Artur, A.C., Wernick, E., Hôrmann, P.K., Weber-Diefenbach, K., 1993. Associações Plutônicas do Complexo Granitóide Socorro (Estados de São Paulo e Minas Gerais, SE Brasil) (in Portuguese). *Brazilian Journal of Geology*, 23(3), 265-273.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), 387-406.
- Balan, E., Trocellier, P., Jupille, J., Fritsch, E., Muller, J-P., Calas, G., 2001. Surface chemistry of weathered zircons. *Chemical Geology*, 181, 13-22.
- Banfield, J.F. and Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays and Clay Minerals*, 37(2), 113-127.
- Basei, M.A.S., Frimmel, H.E., Nutman, A.P., Preciozzi, F., 2008. West Gondwana amalgamation based on detrital zircon ages from Neoproterozoic Ribeira and Dom Feliciano belts of South America and comparison with coeval sequences from SW Africa. *Geological Society of London Special Publications*, 294, 239-256.
- Bea, F., Pereira, M.D., Corretgé, L.G., Fershtater, G.B., 1994. Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorus granites. The Pedrobernardo pluton, central Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), 2609-2627.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology*, 37(3), 521-552.

- Braga, I.F., 2002. Análise Deformacional de Rochas Infracrustais da Região de Cristina e Itajubá-MG (in Portuguese). PhD thesis, Geosciences Institute, UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, Brazil, 216 p.
- Campos, F.F. and Enzweiler, J., 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188:281.
- Campos Neto, M.C., Figueiredo, M.C.H., Basei, M.A.S., Alves, F.R., 1984. Os granitóides da região de Bragança Paulista (SP) (in Portuguese). In: *Proceedings of the XXXIII Brazilian Geological Congress*, Rio de Janeiro, Brazil, 1809-1822.
- CBH-PCJ - Committee of Hydrographic Basins of Piracicaba, Capivari and Jundiáí rivers, 2016. Available at: www.agenciapcj.org.br/docs/relatorios/relatorio-situacao-2015.pdf (in Portuguese). Accessed in: 12/02/2017.
- Cotta, A.J.B. and Enzweiler, J., 2008. Certificate of Analysis of the Reference Material BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2), 231-235.
- Cotta, A.J.B. and Enzweiler, J., 2012. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(1), 27-50.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Enzweiler, J. and Vendemiatto, M.A., 2013. Estimativa da incerteza de medição na determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios X com resultados de controle de qualidade (in Portuguese). *Geochimica Brasiliensis*, 27(2), 152-160.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace Elements in River Waters. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 195-232. ISBN: 9780080983004.
- Gengo, R.M., 2014. Petrologia de Ortognaisses e Granitóides do Domínio Socorro, Nappe Socorro-Guaxupé, seção Extrema-Camanducaia (in Portuguese). Master's dissertation, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 110 p.
- Goldschmidt, V.M., 1937. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. *Journal of the Chemical Society*, 655-673.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.

- Grew, E.S., Marsh, J.H., Yates, M.G., Lazic, B., Armbruster, T., Locock, A., Bell, S.W., Dyar, M.D., Bernhardt, H.-J., Medenbach, O., 2010. Menzerite-(Y), a new species, $\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})_2\}[(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)](Si_3)O_{12}$, from a felsic granulite, Parry Sound, Ontario, and a new garnet end-member, $\{Y_2Ca\}[Mg_2](Si_3)O_{12}$. *The Canadian Mineralogist*, 48(5), 1171-1193.
- Hackspacher, P.C., Godoy, A.M., Oliveira, M.A.F., 1994. Geologia da Folha Cabreúva - SP, escala 1:50000 (in Portuguese). In: *Proceedings of the XXXVIII Brazilian Geological Congress, Balneário Camboriú, Brazil*, 79-81.
- 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.
- Hanchar, J.M. and van Westrenen, W., 2007. Rare Earth Element Behavior in Zircon-Melt Systems. *Elements*, 3, 37-42.
- Hartmann, J., 2009. Bicarbonate-fluxes and CO₂-consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago - Application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology*, 265, 237-271.
- Heilbron, M. and Machado, N., 2003. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). *Precambrian Research*, 125, 87-112.
- Heilbron, M., Soares, A.C.P., Campos Neto, M.C., Silva, L.C., Trouw, R.A.J., Janasi, V.A., 2004. Mantiqueira Province. In: Neto, V.M., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Neves, B.B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida* (in Portuguese). Beca, São Paulo, 203-234. ISBN: 8587256459.
- Henderson, P., 1984. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: Henderson, P. (Ed.), *Developments in Geochemistry 2: Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 1-32. ISBN: 9781483289779.
- Herrmann, W. and Berry, R.F., 2002. MINSQ - a least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(4), 361-368.
- Hönig, S., Čopjaková, R., Škoda, R., Novák, M., Dolejš, D., Leichmann, J., Galiová, M.V., 2014. Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99, 1922-1941.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., Greaves, M., 1984. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and seawaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 143-149.
- Iwata, S.A., 1995. Pegmatitos Graníticos da região de Socorro-SP (in Portuguese). Master's dissertation, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 122 p.

- Janasi, V.A., 1999. Petrogênese de granitos crustais na Nappe de empurrão Socorro-Guaxupé (SP-MG): Uma contribuição da geoquímica elemental e isotópica (in Portuguese). Habilitation thesis, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 304 p.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., Enzweiler, J., 2011. Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(4), 397-429.
- Juliani, C. and Beljavskis, P., 1995. Revisão da litoestratigrafia da Faixa São Roque/Serra do Itaberaba - SP (in Portuguese). *Revista do Instituto Geológico*, 16, 33-58.
- Keasler, K.M. and Loveland, W.D., 1982. Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 68-72.
- Machado, N., Valladares, C., Heilbron, M., Valeriano, C., 1996. U-Pb geochronology of the central Ribeira belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny. *Precambrian Research*, 79(3-4), 347-361.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineralogy*, 21(1), 169-200.
- Middlemost, E.A.K., 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-Science Reviews*, 37(3-4), 215-224.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 83-98.
- Morais, S.M., 1999a. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Campinas (SF.23-Y-A), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 40 p.
- Morais, S.M., 1999b. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Guaratinguetá (SF.23-Y-B), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 41 p.
- Morais, S.M., 1999c. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Santos (SF.23-Y-D), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 47 p.
- Navarro, M.S., Tonetto, E.M., Oliveira, E.P., 2015. LA-SF-ICP-MS U-Pb zircon dating at University of Campinas, Brazil. In: *Proceedings of the IX International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (Geoanalysis 2015)*, Leoben, Austria, 86.
- Négre, P., 2006. Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21, 1432-1454.

- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- Pattan, J.N., Pearce, N.J.G., Mislankar, P.G., 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology*, 221, 260-278.
- Peccerillo, A. and Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58(1), 63-81.
- Peloggia, A.U.G., 1990. A Faixa Alto Rio Grande na região de Amparo (SP) (in Portuguese). Master's dissertation, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 124 p.
- Price, J.R., Velbel, M.A., Patino, L.C., 2005a. Allanite and epidote weathering at the Coweeta Hydrologic Laboratory, western North Carolina, U.S.A. *American Mineralogist*, 90, 101-114.
- Price, J.R., Velbel, M.A., Patino, L.C., 2005b. Rates and timescales of clay-mineral formation by weathering in saprolitic regoliths of the southern Appalachians from geochemical mass balance. *Geological Society of America Bulletin*, 117, 783-794.
- Ragatky, C.D., 1998. Contribuição à geoquímica e geocronologia do Domínio São Roque e da Nappe de empurrão Socorro-Guaxupé na região de Igaratá e Piracaia, SP (in Portuguese). PhD thesis, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 130 p.
- Roeder, P.L., MacArthur, D., Ma, X-P., Palmer, G.R., 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72, 801-811.
- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- Sabesp - Company of Basic Sanitation of the State of São Paulo, 2017. Available at: <http://www.sabesp.com.br> (in Portuguese). Accessed in: 03/15/2017.
- Sachs, L.L.B., 1999. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha São Paulo (SF.23-Y-C), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 36 p.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., 2015. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111, 14-30.
- Sanematsu, K., Ejima, T., Kon, Y., Manaka, T., Zaw, K., Morita, S., Seo, Y., 2016. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. *Mineralogical Magazine*, 80(1), 77-102.

- Schott, J., Berner, R.A., Sjöberg, E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2133-2135.
- Shand, J.S., 1943. *Eruptive Rocks*. Thomas Murby & Co., London, 444 p.
- Smith, C. and Liu, X-M., 2018. Spatial and temporal distribution of rare earth elements in the Neuse River, North Carolina. *Chemical Geology*, 488, 34-43.
- Steinmann, M. and Stille, P., 2008. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chemical Geology*, 254, 1-18.
- Streckeisen, A.L., 1974. Classification and Nomenclature of Plutonic Rocks: Recommendations of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geologische Rundschau*, 63(2), 773-786.
- Sun, S-s. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society of London Special Publications*, 42, 313-345.
- Tapia-Fernandez, H.J., Armstrong-Altrin, J.S., Selvaraj, K., 2017. Geochemistry and U-Pb geochronology of detrital zircons in the Brujas beach sands, Campeche, Southwestern Gulf of Mexico, Mexico. *Journal of South American Earth Sciences*, 76, 346-361.
- Tardy, Y., Bustillo, V., Roquin, C., Mortatti, J., Victoria, R., 2005. The Amazon. Biogeochemistry applied to river basin management. Part I - Hydro-climatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. *Applied Geochemistry*, 20, 1746-1829.
- Tassinari, C.C.G., Munhá, J.M.U., Ribeiro, A., Correia, C.T., 2001. Neoproterozoic oceans in the Ribeira Belt (southeastern Brazil): The Pirapora do Bom Jesus ophiolitic complex. *Episodes*, 24(4), 245-251.
- Tassinari, C.C.G., Babinski, M., Nutman, A.P., 2004. A idade e a natureza da Fonte do Granito do Moinho, Faixa Ribeira, Sudeste do Estado de São Paulo (in Portuguese). *Geologia USP - Série Científica*, 4(1), 91-100.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 p. ISBN: 978-0632011483.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1995. The Geochemical Evolution of the Continental Crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology*, 160, 139-158.

- Ulbrich, H.H., Vlach, S.R.F., Demaiffe, D., Ulbrich, M.N.C., 2005. Structure and origin of the Poços de Caldas alkaline massif, SE Brazil. In: Comin-Chiaramonti, P. and Gomes, C.B. (Eds.), *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. Publisher: FAPESP, São Paulo, 367-418. ISBN: 85-314-0903-9.
- USGS - U.S. Geological Survey, 2013. 2011 Minerals Yearbook - Rare Earths (Advance Release). U.S. Geological Survey, Reston, 13 p. Available at: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2011-raree.pdf. Accessed in: 04/03/2017.
- Velbel, M.A., 1985. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. *American Journal of Science*, 285, 904-930.
- Velbel, M.A., 1999. Bond strength and the relative weathering rates of simple orthosilicates. *American Journal of Science*, 299(7), 679-696.
- Velbel, M.A. and Price, J.R., 2007. Solute geochemical mass-balances and mineral weathering rates in small watersheds: Methodology, recent advances, and future directions. *Applied Geochemistry*, 22, 1682-1700.
- Vendemiatto, M.A. and Enzweiler, J., 2001. Routine Control of Accuracy in Silicate Rock Analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25(2-3), 283-291.
- Vlach, S.R.F., 1985. *Geologia, Petrografia e Geocronologia das regiões meridional e oriental do Complexo de Morungaba, SP*. Master's dissertation, Geosciences Institute, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 253 p.
- Wang, R.C., Fontan, F., Chen, X.M., Hu, H., Liu, C.S., Xu, S.J., Parseval, P., 2003. Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granitic complex, southern China: A record of magmatic and hydrothermal stages of evolution. *The Canadian Mineralogist*, 41, 727-748.
- Warne, A.G., Meade, R.H., White, W.A., Guevara, E.H., Gibeaut, J., Smyth, R.C., Aslan, A., Tremblay, T., 2002. Regional controls on geomorphology, hydrology, and ecosystem integrity in the Orinoco Delta, Venezuela. *Geomorphology*, 44, 273-307.
- Webmineral database - Available at: <https://www.webmineral.com>. Accessed in: 11/06/2017.
- Wernick, E., Artur, A.C., Hörmann, P.K., Weber-Diefenbach, K., Fahl, F.C., 1997. O magmatismo alcalino potássico Piracaia, SP (SE Brasil): Aspectos composicionais e evolutivos (in Portuguese). *Brazilian Journal of Geology*, 27(1), 53-66.
- White, A.F. and Buss, H.L., 2014. Natural Weathering Rates of Silicate Minerals. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 195-232. ISBN: 9780080983004.
- Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.

Xu, Z. and Han, G., 2009. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, 24, 1803-1816.

5. HIDROGEOQUÍMICA DAS SUB-BACIAS DOS RIOS ATIBAIA E JAGUARI

Artigo 2 “Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil)”

Abstract

The Atibaia and Jaguari medium sized subbasins comprise four rivers, which through their interconnected dams (Cantareira System), provide drinking water for about one-third of São Paulo's State population. Native vegetation covers about 30% of the territory, and the remaining comprises small-scale farming, reforestation, industries, and urban agglomerations. The study aimed to find at which extent the silicate rock lithologies, land uses, and the reservoirs influence the rivers water composition. Forty-seven river water samples, collected before and after the dams during a rainy and a dry period, presented circumneutral pH values, while electric conductivity, major ions and dissolved organic carbon concentrations increased in the downstream direction, controlled by silicate weathering, diffuse anthropogenic inputs and negligible influence due to precipitation. River water turbidity was higher during the rainy season and positively correlated with the $\sum\text{REE}$ measured in the $<0.22 \mu\text{m}$ pore filtered samples because of the dispersion of sediments (eroded soil) in the water bodies. We show that the soil dispersion in water contributes both to $\sum\text{REE}$ and to positive Ce anomalies (present in almost all samples), indicating their affinity with the colloids of filtered water samples. Compared to the Jaguari subbasin, more water samples of the Atibaia subbasin presented enriched light REE distributions (normalized La/Yb ratios), which we associated with the correspondent REE fractionation of surrounding rocks. Most samples also presented positive Eu anomalies that source are the rocks of the area. Some relatively high Y/Ho ratios suggest inputs attributed to the application of fertilizers. The more urbanized stretches of the rivers recurrently exhibited small anthropogenic Gd anomalies. The results of this study demonstrate increasing signatures from human activities in the water bodies that demand attention to environmental and drinking water supply purposes.

Keywords: Hydrogeochemistry, Rare earth elements, dissolved load, Atibaia river, Jaguari river, anthropogenic inputs.

5.1. Introduction

A drainage basin is a dynamic system that continuously exchanges matter and energy with its surrounding compartments (atmosphere, lithosphere, pedosphere, biosphere, hydrosphere, and anthroposphere) (Zăvoianu, 1985). The composition of riverine water in a given watershed is a result of those distinct interactions. The investigation of geogenic and anthropogenic inputs into fluvial environments, by determining major ions and silica levels, can provide valuable clues about the origin of these chemical species as well as the processes controlling them (Meybeck, 2003). In recent years, many pristine and human-affected watersheds have been studied addressing their water composition at local and global scale and potential implications (Chetelat et al. 2008, Barnes and Raymond, 2009; Connor et al. 2014; Moore et al. 2017; Shin et al. 2017; Jiang et al. 2018; Qin, 2018).

The levels of trace elements in river water exhibit concentrations of several orders of magnitude, depending mostly on their respective biogeochemical behavior in the medium and secondarily on their crustal abundance. Among them, the rare earth elements (REE) present in riverine water at the sub-ppb level and classified as nonmobile elements by Gaillardet et al. (2014) are useful geochemical tracers of water-rock interaction (Tricca et al., 1999; Aubert et al., 2001; Négrel, 2006; Steinmann and Stille, 2008; Hagedorn et al., 2011).

The REE coherent behavior results from their common trivalent oxidation state. The increasing electrostatic potential with the REE atomic number can induce the fractionation between light REE (LREE = La to Gd) and heavy REE (HREE = Tb to Lu). Under specific conditions, Ce and Eu also occur in tetravalent and divalent oxidation states, respectively, and decouple from the group showing anomalies in comparison with their neighbors, in reference normalized plots of the REE concentrations in a given matrix. In natural waters, the REE levels and fractionation depend on the interaction with solid media, pH, type and amount of other dissolved constituents in the liquid phase (Gaillardet et al., 2014 and references therein).

The REE systematic study in surface waters began decades ago (Martin et al., 1976) and since then their distribution controls in large rivers became relatively well understood (Goldstein and Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1995; Dupré et al., 1996; Gaillardet et al., 1997; Deberdt et al., 2002; Xu and Han, 2009).

The normalized REE distribution patterns of the dissolved load in several rivers exhibit fractionation, with HREE enrichment over the LREE (Keasler and Loveland, 1982; Goldstein and Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Bau and Dulski, 1996; Viers et al.,

1997; Tricca et al., 1999; Smith and Liu, 2018). Such feature is explained by relatively higher stability of the soluble HREE complexes compared to the LREE, particularly with carbonate, fluoride, hydroxide, phosphate or sulfate anions (Liu et al., 1997; Klungness and Byrne, 2000; Luo and Byrne, 2000; Luo and Byrne, 2004; Schijf and Byrne, 2004).

Several attempts have been made to associate the river water REE patterns with local lithologies REE signatures at the catchment-scale. Dupré et al. (1996), Gaillardet et al. (1997) and Sholkovitz et al. (1999) studying large drainage basins showed that their dissolved load REE distributions exhibited little or no correspondence with the REE patterns of the rocks in the watershed area. On the other hand, in small/medium size river basins such association can be observed (e.g., Tricca et al., 1999; Steinmann and Stille, 2008).

The interactions between water-rock at the drainage basin context are complex due to the distinct variables influencing such system (e.g., climate, atmospheric deposition, topography, geology, soil, hydrologic conditions, among others). Under these circumstances, the increasing use of agricultural inputs (fertilizers) and more recently, numerous high-tech REE containing products, results in the anthropogenic addition of these elements to the natural pool. One example is the anomalous concentrations of Gd reported in waters around the world (Bau and Dulski, 1996; Tricca et al., 1999; Lawrence et al., 2006; Kulaksiz and Bau, 2007; Merschel et al., 2015; Campos and Enzweiler, 2016). Anthropogenic La and Sm (Kulaksiz and Bau, 2011; Kulaksiz and Bau, 2013) were also registered. Consequently, the REE distribution in natural waters is being changed without the knowledge of their background levels (Kulaksiz and Bau, 2013).

In their study of Atibaia watercourse (Southeast Brazil) Campos and Enzweiler (2016) found REE distribution patterns enriched in LREE over HREE from the middle to the lower reaches of the river, positive Ce anomalies only in its upper segment and anthropogenic Gd anomalies along the more intensely urbanized stretch of the river. This study aims to understand Atibaia's upstream sector hydrogeochemistry which forming rivers (Atibainha and Cachoeira) water flows are artificially controlled by the state water authority because they are part of the six interconnected dams of the Cantareira Supply System, in São Paulo State, Brazil. One open question is at which extent the water composition (major ions and REE) of the Atibaia river is influenced by all the upstream water bodies, the respective geological setting, land uses and processes occurring in the reservoirs.

5.2. Study Area

The area covered by the Atibaia and Jaguari subbasins (6159 km²; CBH-PCJ, 2016) pertains to São Paulo (≈ 84%), and Minas Gerais states. The two subbasins are part of the Piracicaba river basin (11403 km²; CBH-PCJ, 2016), as can be seen in Figure 5.1.

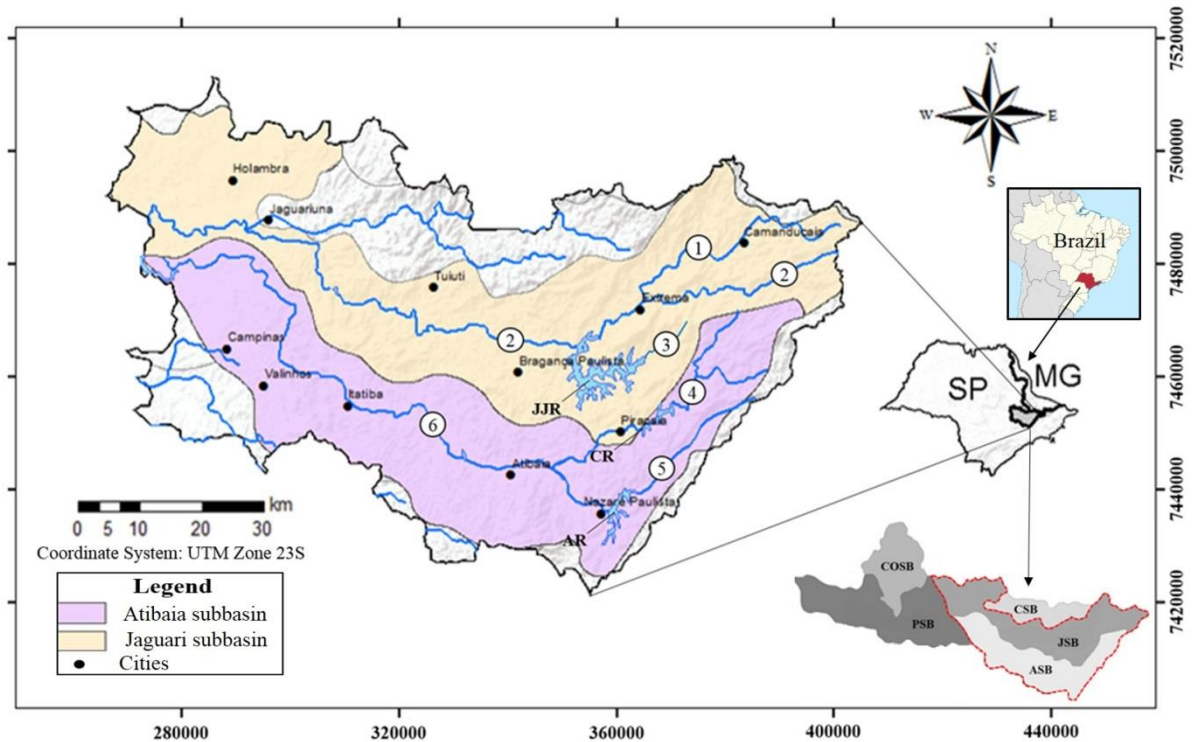


Figure 5.1 - Atibaia and Jaguari subbasins location in the São Paulo and Minas Gerais states. Numbers 1 to 6 indicate the following rivers: 1 = Camanducaia, 2 = Jaguari, 3 = Jacareí, 4 = Cachoeira, 5 = Atibainha and 6 = Atibaia. Acronyms: JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir, CR = Cachoeira Reservoir, AR = Atibainha Reservoir, SP = São Paulo State, MG = Minas Gerais State, COSB = Corumbatá subbasin, PSB = Piracicaba subbasin, ASB = Atibaia subbasin, JSB = Jaguari subbasin and CSB = Camanducaia subbasin. Water flows in E-W and the NE-NW direction. Modified from CBH-PCJ (2016).

The Atibaia subbasin (ASB) encompasses 21 municipalities in about 2900 km² (CBH-PCJ, 2016). Atibaia river forms after the confluence of Cachoeira and Atibainha watercourses at approximately 8 km eastwards from the Atibaia city (Fig. 5.1). The ASB is part of the Atlantic Plateau, a geomorphological unit which relief of interspersed hills and mountains ranges from 800 to 1450 m (Sabaris and Bonotto, 2011). Concerning the distribution of land use, about half of the ASB area (≈ 51%) has agricultural activities, while native forestation covers almost 28% and nearly 12% is composed of urbanized areas. Pastures, reforestation, and reservoirs complete the remaining surface land (Demanboro et al., 2013). Similar land use distributions were also reported by other authors (Traldi, 2010; Lanza, 2010), as can be seen in Figure 5.2. The latter also presents our river water sampling point's locations for further comparisons.

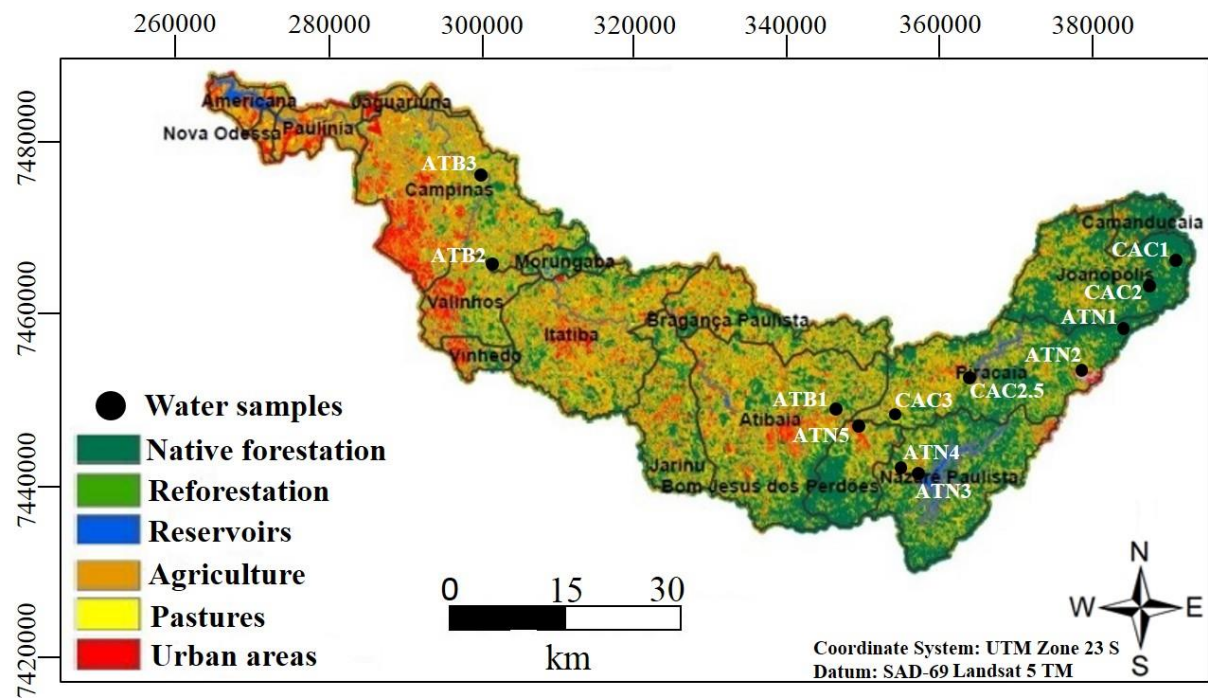


Figure 5.2 - Land uses spatial distribution in the ASB territory (Traldi, 2010; Lanza, 2010) with the river water sampling sites (black circles) identified by the following acronyms: CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river, and ATB = Atibaia river.

The Jaguari subbasin (JSB) extends over an area of 3290 km² flowing through 27 municipalities (CBH-PCJ, 2016). In Extrema (Minas Gerais State) the Jaguari river receives the Camanducaia, its main right bank tributary (Fig. 5.1). The JSB, also situated on the Atlantic Plateau, has variable relief with mountains and deeply reworked plateau sections, besides linear hills and recent alluvial plains (Silva et al., 2012). The JSB land use comprises pasture and agriculture ($\approx 56\%$), native vegetation ($\approx 31\%$), urbanized areas ($\approx 10\%$) and reforestation ($\approx 2\%$) for economic purposes (Silva, 2012). Figure 5.3 shows the land uses for the JSB medium segment (Silva, 2012).

The climate of the area is humid subtropical with an average annual rainfall of 1337 ± 428 mm and 1302 ± 318 mm (according to DAEE 1996-2016 historical series), respectively for the ASB and the JSB. During the sampling year of 2016, average annual rainfall was 1799 ± 113 mm (ASB) and 1561 ± 90 mm (JSB) (DAEE, 2019). The wet season generally corresponds to the October-April period, while the remaining months of the year tend to have low rainfall.

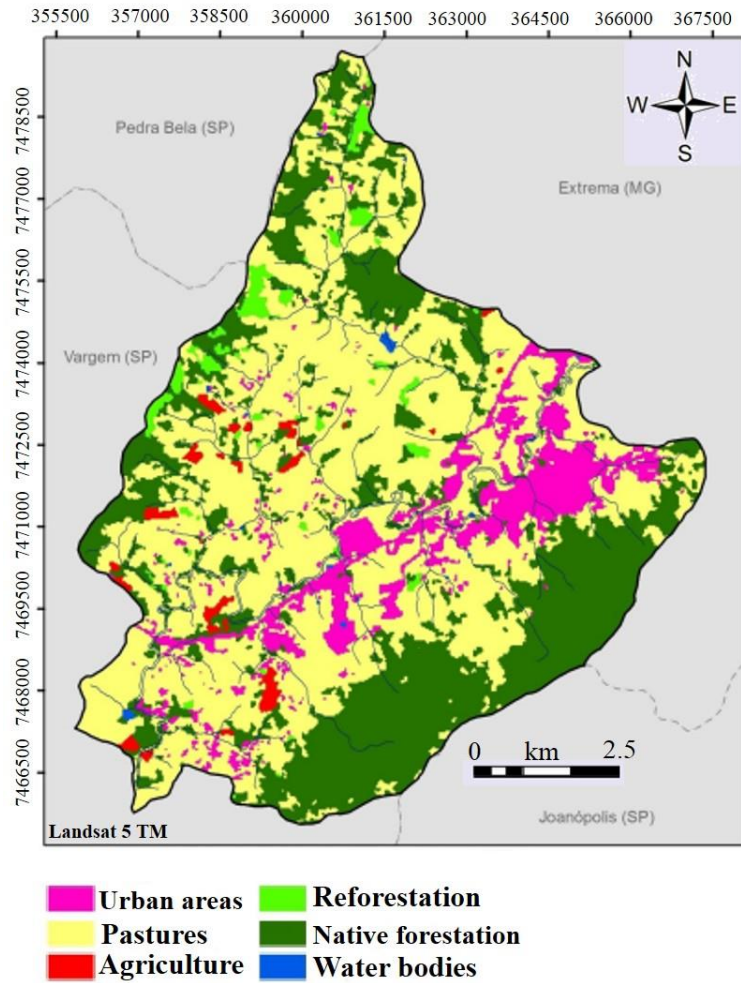


Figure 5.3 - Land uses spatial distribution in the JSB medium segment (Silva, 2012).

The ASB and JSB watercourses feed the main four reservoirs of the Cantareira System (Fig. 5.4), which supplies drinking water ($\approx 33 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) to the São Paulo metropolitan area (Sabesp, 2017). The sequence of interconnected reservoirs of the Cantareira System (Figs. 5.4A and 5.4B) implies that the hydrogeochemistry of the Atibaia river, which receives water from Cachoeira and Atibainha reservoirs, has a contribution from all water bodies of the ASB and JSB.

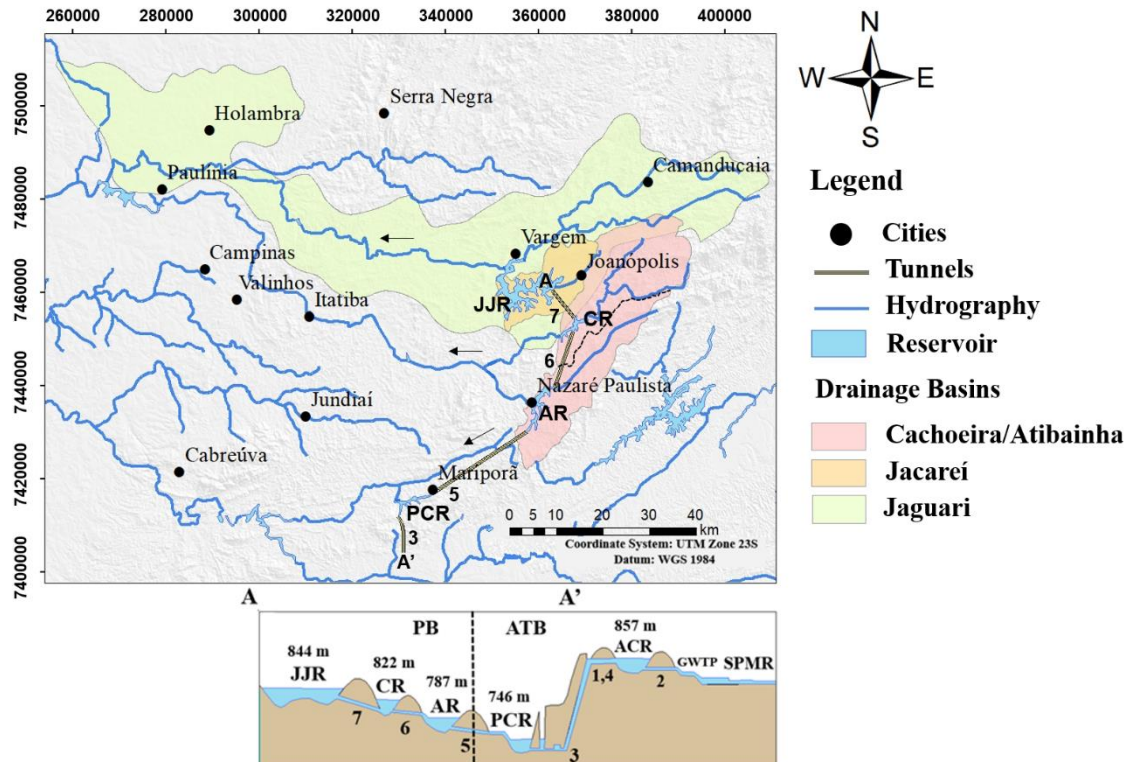


Figure 5.4 - Cantareira water supply system and water transposition schematic profile (A-A'). The arrows in Figure 5.4 upper part indicate the river flow direction. Acronyms: JJR = Jaguari-Jacareí Reservoir (1230 km²), CR = Cachoeira Reservoir (392 km²), and AR = Atibainha Reservoir (312 km²), all located in the Piracicaba River Basin (PB). PCR = Paiva Castro Reservoir (369 km²) and ACR = Águas Claras Reservoir (26 km²) in the Alto Tietê River Basin (ATB). GWTP = Guarapiranga Water Treatment Plant and SPMR = São Paulo Metropolitan Region. Numbers 1 to 7 symbolize the tunnels used to transpose water. The figure was prepared based on Whately and Cunha (2007); Sabesp (2017).

The lithological domains map of the Atibaia and Jaguari subbasins is shown in Figure 5.5. The area's geological framework is mainly composed by the Socorro Domain and comprises metamorphic rocks of the Piracaia Complex and granitoids of the Bragança Paulista Suite. In the ASB area, the metamorphic rocks of the Piracaia Complex are predominant, whereas the JSB is majorly formed by the granitoids of the Bragança Paulista Suite (Mortatti et al., 2019). Figure 5.5 also exhibits the river water sampling sites (yellow circles) as well as the wastewater treatment plants (WTP) present in the studied area. More detailed information concerning the riverine sampling locations is given in Table A1 - Appendix A2.

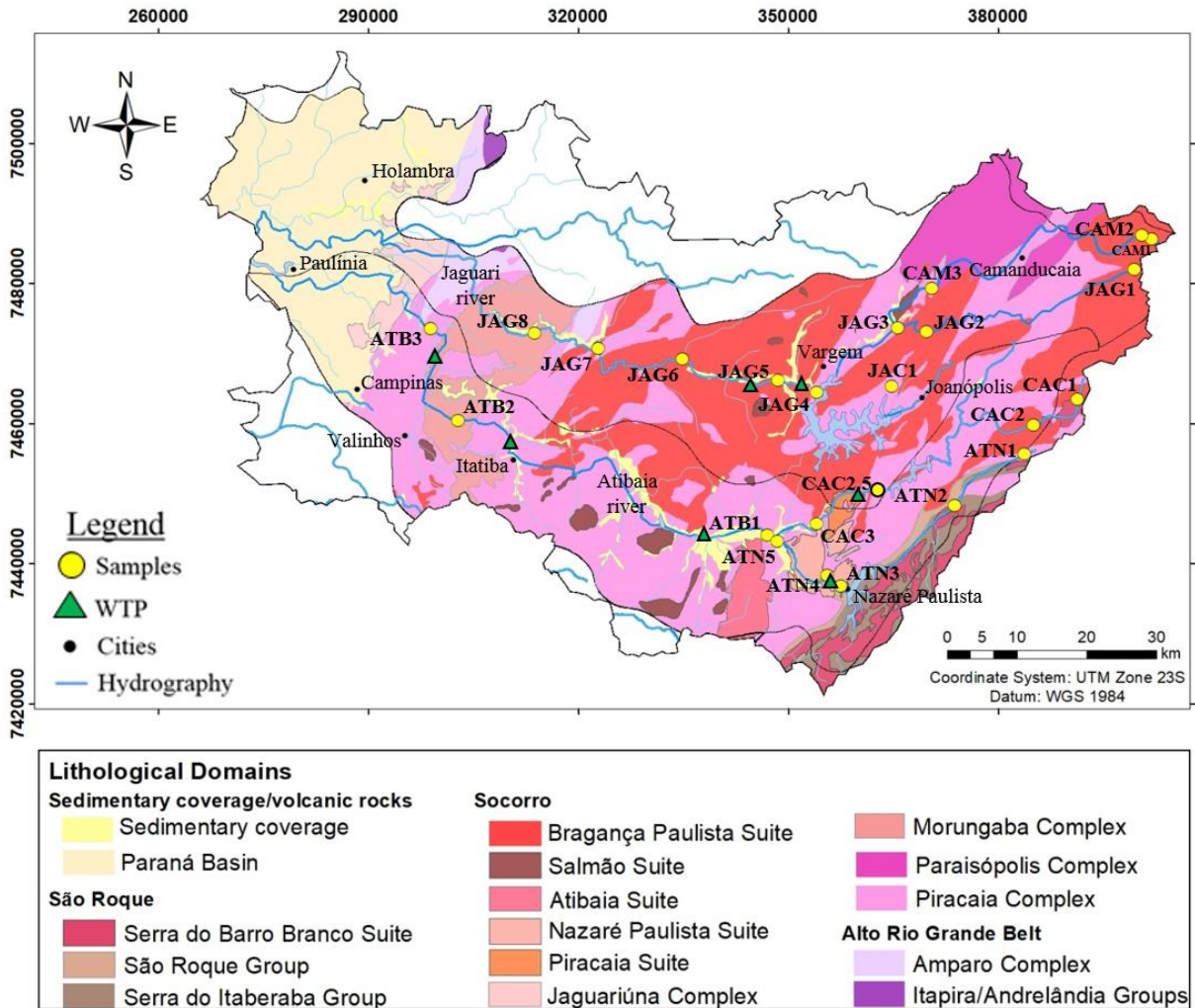


Figure 5.5 - Lithological domains map of the Atibaia and Jaguari subbasins (modified from Morais, 1999a; 1999b; 1999c; Sachs, 1999; CBH-PCJ, 2016) with the river water sampling sites (yellow circles) identified by the following acronyms: CAM = Camanducaia river, JAG = Jaguari river, JAC = Jacaré river, CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river, ATB = Atibaia river. WTP = Wastewater Treatment Plant.

5.3. Materials and Methods

5.3.1. Water sampling

Forty-seven surface water samples were collected at predefined sites along the main rivers of the ASB and JSB (Fig. 5.5). Forty-seven surface water samples were collected at predefined sites along the main rivers of the ASB and JSB, including its main tributaries (Fig. 5.5). The spatial allocation of river water sampling points represents the fluvial hierarchy, that is, tributaries and its main rivers were sampled before and after confluence, respectively. Sampling campaigns were carried out in 2016, more precisely during the months of January-April (wet period) and September (dry period).

The water sampling procedure, partially adapted from USGS (2005) guidelines, was similar to that described by Campos and Enzweiler (2016). The samples were collected at the central portion of the river channel, at approximately 0.5 m depth and to accomplish this requirement, almost all sampling sites were on bridges, at the water inflow side. The water was taken directly from the watercourse with a plastic bucket attached to a rope. The bucket was first rinsed with the river water, and after discarding it, a sample was taken to measure pH, temperature, electric conductivity, turbidity, and Eh with a multisensor (U-52, Horiba). A new portion of water was taken to fill the 250 mL and 1000 mL low-density polyethylene (LDPE, Nalgene) bottles, which had been previously acid cleaned and kept with deionized water protected before and after sampling with double plastic bags. At small streams, the physicochemical parameters were measured by immersing the multisensor directly in the watercourse and samples were collected in the same way. At a certain number of sampling sites, duplicates were taken, and field blanks were prepared. Samples were stored in cooled boxes until arrival to the laboratory.

5.3.2. Analytical methods

In the laboratory, the 250 mL water samples were used for alkalinity determination by acidimetric titration (G20S, Mettler Toledo) with $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl and results were expressed as HCO_3^- . The 1000 mL water samples were vacuum filtered across $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ cellulose acetate filters (Merck Millipore). Filtered aliquots (50 mL) were used to determine major ions (F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) by ion chromatography (ICS-2500, Dionex) and dissolved organic carbon as CO_2 after thermocatalytic oxidation by the non-purgeable organic carbon (NPOC) method (multi N/C[®] 2100/2100S, Analytik Jena). Another filtered sample aliquot ($\approx 25 \text{ mL}$) was acidified (1% v/v ultrapure HNO_3) for trace elements (including the REE) and Si determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, XSeries II - Thermo Fisher Scientific).

Because the quantitation limits ($0.45 - 20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) of the REE by Q-ICP-MS were insufficient to determine these elements in many of the water samples, the remaining filtered volume ($\sim 900 \text{ mL}$) was acidified to pH 2 with distilled $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl and used to preconcentrate the REE as described in Campos and Enzweiler (2016). The preconcentrated REE were solubilized with 1% (v/v) ultrapure HNO_3 and analyzed using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer (SF-ICP-MS, Element XR, Thermo Fisher

Scientific). Water samples of the dry period were also analyzed directly with the same instrument, without pre-concentration.

Field and laboratory blanks, field duplicates, and the river water reference material (SLRS-5) were analyzed to ensure the reliability of the results. The REE quantitation limits obtained by the analysis of seven preconcentrated blanks ranged from 0.012 to 1.4 ng·L⁻¹. The coefficient of variation calculated from all REE duplicate results was 8%. The obtained and compiled REE values for SLRS-5 (Yeghicheyan et al., 2013) are in acceptable agreement (Table A3 - Appendix A2).

5.3.3. Soil dispersion

In order to test the contribution of eroded weathered material transported by riverine flux to the REE dissolved pool, an altered sample taken from the surface of a rounded boulder resulting from spheroidal weathering was taken. In the laboratory, the sample was disaggregated, homogenized and grinded in agate jars of a planetary mill (Fritsch, Germany). Test-portions (0.1 g) of the powder were dissolved using a multi-acid digestion procedure (Cotta and Enzweiler, 2012) and analyzed by ICP-MS to obtain the REE content. Regarding the effect of dispersion of such material in river water, test-portions (1.0 g) of the pulverized sample were dispersed in 50 mL of tap water either using an ultrasonicator device for 12 h or a horizontal shaking table for 24 h at 220 rpm. After decanting, the dispersion was filtered with 0.22 µm cellulose acetate filters (Merck Millipore). The filtrates were acidified as water samples and analyzed by ICP-MS. A blank of tap water was prepared in the same way.

5.4. Results and Discussion

The analytical results obtained at each sampling station are presented in Tables 1 (wet season) and 2 (dry season). In these tables, the samples are ordered in downstream order, first for ASB and then for JSB, sampling date, measured physicochemical parameters and major ions plus silica data are presented. Calculated total dissolved solids (TDS) and dissolved organic carbon (DOC, only for samples of Table 2) are also included. Additional information, such as field coordinates, and compiled rainfall and discharge rates are reported in Tables A2.1 and A2.2 of Appendix A2.

As quality criteria for the evaluation of the major ions results, the electroneutrality parameter (%EN), given by the relative difference between positive and negative charges [$(\Sigma^+ - \Sigma^-)$ against their sum $(\Sigma^+ + \Sigma^-)$] (Freeze and Cherry, 1979), resulted in %EN = +1.6% to -9.8%, for 98% of analyzed water samples. Only one sample achieved in %EN = -10.9%. Such relative differences in charge balance are acceptable for diluted waters ($\text{TDS} < 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Katz and Collins, 1998).

5.4.1. Physicochemical and hydrogeochemical data

The pH values of ASB water samples were circumneutral and ranged from 6.4 to 7.3 (wet period) and 6.4 to 7.0 (dry period). Comparatively, the pH interval of the JSB samples was slightly wider for both the wet (6.5-8.1) and dry periods (6.3-7.4).

The electrical conductivity (EC) of the ASB samples exhibited values from 8 to $107 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median = $45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and $10\text{-}119 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median = $41 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) during the wet and dry periods, respectively. Again the EC intervals registered for the JSB were a little broader, with $12\text{-}131 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median = $34 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and $15\text{-}175 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median = $38 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) for samples of the wet and dry periods, in that order. Most samples (75%) of the dry season presented slightly higher conductivity compared to the raining period (Tables 5.1 and 5.2). Such a trend was not followed for all samples possibly due to short-term rainfall episodes before the sampling dates of the dry period (Tables A2.1 and A2.2 - Appendix A2), which could result in dilution.

The general trend of EC values indicates a pattern of downstream increase for both subbasins and periods. Among the ASB sampling sites, the highest EC values were measured at ATN5 and ATB2 (107 and $105 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ versus 119 and $111 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, for each sample in wet and dry periods, respectively). Concerning the JSB, the highest EC values were measured at JAG6, JAG7 and JAG8 both for the wet (131 , 95 and $94 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively) and dry seasons (175 , 111 and $105 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, in that order). Amongst all sampling sites of the study, these five are the most affected by anthropogenic activities (Figure 5.5).

The turbidity of water tended to higher values for samples of the wet period, compared to those of the dry one (Tables 5.1 and 5.2). During the rainy season, surface runoff contributes to soil and riverbank erosion, and the higher energy water regime also promotes particle dispersion. The effect of sedimentation in the reservoirs is noticeable by a steep drop in the turbidity values for samples taken just after the dams (e.g., CAC2.5 and JAG4; Fig. 5.5).

Table 5.1 - Physicochemical parameters, main chemical species and total dissolved solids (TDS) results for the ASB and JSB waters during the wet period. Dissolved major ions, silica and TDS contents are in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Atibaia and Jaguari subbasins - Wet period																		
Sample	SD	pH	Temp. (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidity (NTU)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	^a HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	^b SiO ₂	^c TDS
CAC1	01/26/16	6.8	19.1	12	30	0.02	0.48	nd	0.33	0.71	4.0	0.76	nd	0.63	0.21	0.67	5.0	13
CAC2	01/26/16	7.0	20.3	13	44	0.01	0.47	nd	0.33	0.49	5.7	0.74	nd	0.69	0.27	0.67	5.7	15
CAC2.5	04/07/16	6.8	23.3	33	13	0.04	1.08	nd	0.51	0.53	19	1.97	nd	2.12	0.76	1.98	10.7	39
CAC3	01/26/16	6.9	23.7	52	264	0.07	2.53	0.03	2.10	1.33	23	2.52	0.05	3.96	0.90	3.32	9.3	49
ATN1	02/04/16	7.1	19.8	8	5	nd	0.50	nd	0.33	0.49	3.0	1.05	nd	0.30	0.08	0.23	7.4	13
ATN2	02/04/16	6.6	22.3	16	18	0.02	0.59	nd	0.27	0.89	8.0	1.31	nd	0.79	0.33	0.80	8.8	22
ATN3	04/07/16	7.3	27.6	38	nm	0.05	1.48	nd	1.02	nd	20	2.40	nd	2.21	0.84	2.17	9.0	39
ATN4	04/07/16	6.8	22.5	65	nm	0.06	2.77	nd	0.96	1.46	36	4.69	0.03	2.65	1.33	4.51	12.8	67
ATN5	04/07/16	6.4	24.2	107	24	0.08	5.60	nd	2.04	0.04	57	8.51	2.20	2.90	1.35	6.19	13.0	99
ATB1	04/28/16	7.1	19.9	94	13	0.07	7.04	0.07	2.37	2.35	36	8.18	0.97	2.72	1.24	5.33	13.3	80
ATB2	04/28/16	6.9	21.3	105	27	0.10	6.62	0.20	2.28	4.69	40	8.13	0.24	3.39	1.85	7.15	13.2	88
ATB3	04/28/16	6.6	21.5	97	72	0.12	10.9	0.56	3.66	6.73	45	10.9	1.20	4.71	2.26	8.84	15.1	110
Median		6.9	21.9	45	26	0.06	2.01	0.14	0.99	0.89	22	2.46	0.61	2.43	0.87	2.75	10.0	44
Min.		6.4	19.1	8	5	0.01	0.47	0.03	0.27	0.04	3.0	0.74	0.03	0.30	0.08	0.23	5.0	13
Max.		7.3	27.6	107	264	0.12	10.9	0.56	3.66	6.73	57	10.9	2.20	4.71	2.26	8.84	15.1	110
CAM1	01/21/16	7.6	16.3	12	14	nd	0.28	nd	0.18	0.40	6.2	0.76	nd	0.48	0.26	0.72	6.4	16
CAM2	01/21/16	8.1	17.0	15	17	nd	0.48	nd	0.24	1.11	6.0	0.74	nd	0.54	0.27	0.85	6.0	16
CAM3	01/19/16	7.2	21.2	46	154	0.05	1.80	nd	1.23	1.15	24	2.55	0.28	2.20	1.04	3.16	11.9	49
JAC1	04/07/16	6.9	22.1	22	nm	0.03	0.37	nd	0.18	0.35	15	1.83	nd	0.94	0.45	1.48	11.6	32
JAG1	01/21/16	7.1	17.2	13	36	0.02	0.32	nd	0.18	0.51	8.0	0.88	nd	0.74	0.34	0.87	8.4	20
JAG2	01/19/16	7.7	19.5	22	138	0.03	0.80	nd	0.45	0.89	11	1.26	0.19	1.29	0.46	1.32	10.1	28
JAG3	01/19/16	7.4	20.0	21	143	0.03	0.83	nd	0.51	0.93	11	1.29	0.04	1.43	0.48	1.42	10.3	28
JAG4	04/12/16	7.2	20.6	46	29	0.06	1.71	nd	1.05	1.24	20	2.43	0.15	2.64	0.76	2.91	10.9	44
JAG5	04/12/16	6.7	23.7	68	31	0.09	2.08	nd	0.81	1.37	35	3.92	0.19	2.58	1.22	5.13	12.4	65
JAG6	04/12/16	6.5	25.6	131	22	0.09	10.2	0.23	4.10	6.55	41	11.2	0.82	3.52	1.58	8.44	11.0	99
JAG7	04/12/16	6.6	25.6	95	9	0.17	6.78	0.16	2.79	6.91	32	7.57	0.05	3.17	1.44	6.35	10.8	78
JAG8	04/12/16	6.8	26.0	94	8	0.08	6.33	0.07	2.31	5.80	33	6.91	nd	3.27	1.59	6.49	12.1	78
Median		7.2	20.9	34	29	0.06	1.27	0.16	0.66	1.13	18	2.13	0.19	1.82	0.62	2.20	10.9	38
Min.		6.5	16.3	12	8	0.02	0.28	0.07	0.18	0.35	6.0	0.74	0.04	0.48	0.26	0.72	6.0	16
Max.		8.1	26.0	131	154	0.17	10.2	0.23	4.10	6.91	41	11.2	0.82	3.52	1.59	8.44	12.4	99

SD = Sampling Date; Temp. = Temperature; EC = Electrical Conductivity; ^aHCO₃⁻ contents were determined by acidimetric titration; ^bsilicon contents obtained via ICP-MS were recalculated to SiO₂; ^cTDS = $\sum_{\text{cations}} + \sum_{\text{anions}} + \text{SiO}_2$; CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river and ATB = Atibaia river (ASB); CAM = Camanducaia river, JAC = Jacaré river and JAG = Jaguari river (JSB); nm = not measured; nd = not detected; Min. = minimum value and Max. = maximum value. Br⁻, PO₄³⁻ and Li⁺ concentrations were mostly below the equipment detection limit.

Table 5.2 - Physicochemical parameters, main chemical species, total dissolved solids (TDS) and dissolved organic carbon (DOC) results for the ASB and JSB waters during the dry period. Dissolved major ions, silica, TDS and DOC contents are in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Atibaia and Jaguari subbasins - Dry period																			
Sample	SD	pH	Temp. (°C)	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidity (NTU)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	^a HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	^b SiO ₂	^c TDS	DOC
CAC1	09/27/16	6.8	15.0	13	3	0.02	0.47	nd	0.12	0.49	6.6	1.12	nd	1.03	0.23	0.70	9.8	21	2.0
CAC2	09/27/16	6.6	17.0	14	4	0.01	0.48	nd	0.18	0.58	6.9	1.03	0.03	0.82	0.26	0.68	10.2	21	2.2
CAC2.5	09/29/16	6.7	21.3	41	9	0.06	1.56	nd	0.75	0.31	19	2.42	nd	2.52	0.79	2.66	10.2	40	2.7
CAC3	09/27/16	6.4	21.2	57	9	0.08	2.88	0.10	1.56	3.63	22	4.54	0.08	2.80	1.03	3.66	12.8	55	3.8
ATN1	09/29/16	6.9	18.4	10	nm	nd	0.41	nd	0.27	0.84	3.5	1.11	nd	0.60	0.09	0.30	9.3	16	1.0
ATN2	09/29/16	6.6	19.4	15	nm	0.02	0.54	nd	0.27	1.46	5.8	1.20	0.04	0.90	0.23	0.75	9.7	21	1.8
ATN3	09/29/16	7.0	19.9	36	nm	0.05	1.46	nd	0.81	0.97	17	2.28	0.06	2.16	0.75	2.40	10.5	39	2.3
ATN4	09/29/16	6.7	19.9	46	nm	0.05	2.21	nd	1.08	1.42	20	3.46	nd	2.57	0.88	3.00	11.0	46	3.9
ATN5	09/27/16	6.4	20.8	119	33	0.08	8.64	nd	5.06	0.09	50	11.0	2.93	3.46	1.16	7.23	13.7	103	5.9
ATB1	09/27/16	6.5	20.7	74	12	0.08	4.35	0.07	2.25	2.17	33	6.55	0.66	2.69	1.14	5.13	12.7	71	4.0
ATB2	09/29/16	6.7	22.7	111	4	0.12	9.52	0.43	3.18	5.98	37	9.85	0.66	4.51	1.82	6.69	10.3	90	3.5
Median		6.7	19.9	41	9	0.06	1.56	0.10	0.81	0.97	19	2.42	0.08	2.52	0.79	2.66	10.3	40	2.7
Min.		6.4	15.0	10	3	0.01	0.41	0.07	0.12	0.09	3.5	1.03	0.03	0.60	0.09	0.30	9.3	16	1.0
Max.		7.0	22.7	119	33	0.12	9.52	0.43	5.06	5.98	50	11.0	2.93	4.51	1.82	7.23	13.7	103	5.9
CAM1	09/01/16	6.6	13.8	15	6	0.02	0.27	nd	0.18	0.44	8.2	1.05	nd	0.82	0.28	0.88	10.0	22	2.1
CAM2	09/01/16	7.1	14.1	18	19	nd	0.53	nd	0.24	1.02	7.8	1.07	nd	0.99	0.30	1.06	9.5	23	2.7
CAM3	09/01/16	6.7	18.7	59	44	0.07	2.33	0.07	2.19	1.86	24	4.41	0.15	2.88	1.08	3.44	14.6	57	3.8
JAC1	09/27/16	6.6	20.3	25	4	0.04	0.52	nd	0.15	0.44	14	2.24	nd	1.36	0.46	1.69	14.0	35	1.6
JAG1	09/01/16	6.9	15.3	17	25	0.02	0.39	nd	0.15	0.40	8.6	1.10	nd	1.48	0.34	0.93	10.9	24	3.1
JAG2	09/13/16	7.4	19.4	30	18	0.03	0.94	nd	0.48	1.68	14	2.15	nd	1.35	0.54	2.08	13.5	37	2.8
JAG3	09/13/16	7.3	18.9	35	17	0.04	2.15	nd	0.30	1.46	15	2.52	nd	1.53	0.64	2.41	13.2	39	2.8
JAG4	09/13/16	7.1	16.2	40	7	0.04	1.60	nd	0.93	2.35	17	2.71	nd	1.96	0.75	2.77	13.3	43	2.8
JAG5	09/22/16	6.6	18.9	52	16	0.06	1.96	nd	0.87	2.21	23	3.48	0.06	2.68	0.98	3.76	12.8	52	2.8
JAG6	09/22/16	6.3	22.1	175	16	0.14	16.7	0.30	9.56	8.50	49	15.6	3.79	4.18	1.59	9.87	11.6	131	5.7
JAG7	09/22/16	6.5	21.6	111	1	0.10	10.6	0.36	5.69	10.7	25	10.6	0.12	3.47	1.42	6.64	11.0	86	4.0
JAG8	09/22/16	6.6	22.0	105	2	0.09	9.20	0.10	4.28	8.77	28	9.93	nd	3.90	1.47	6.28	9.7	82	3.7
Median		6.7	18.9	38	16	0.04	1.78	0.20	0.68	1.77	16	2.62	0.14	1.75	0.70	2.59	12.2	41	2.8
Min.		6.3	13.8	15	1	0.02	0.27	0.07	0.15	0.40	7.8	1.05	0.06	0.82	0.28	0.88	9.5	22	1.6
Max.		7.4	22.1	175	44	0.14	16.7	0.36	9.56	10.7	49	15.6	3.79	4.18	1.59	9.87	14.6	131	5.7

SD = Sampling Date; Temp. = Temperature; EC = Electrical Conductivity; ^aHCO₃⁻ contents were determined by acidimetric titration; ^bsilicon contents obtained via ICP-MS were recalculated to SiO₂; ^cTDS = $\sum_{\text{cations}} + \sum_{\text{anions}} + \text{SiO}_2$; CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river and ATB = Atibaia river (ASB); CAM = Camanducaia river, JAC = Jacaré river and JAG = Jaguari river (JSB); nm = not measured; nd = not detected; Min. = minimum value and Max. = maximum value. Br⁻, PO₄³⁻ and Li⁺ concentrations were mostly below the equipment detection limit.

Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations were only determined in samples of the dry period and exhibited similar median values of 2.7 and 2.8 mg·L⁻¹, respectively, for the ASB and JSB (Table 5.2). Figure 5.6A shows the DOC concentrations along the ASB considering Atibainha river, its reservoir and Atibaia river. After the Atibainha river reservoir, from ATN3 to ATN5, the DOC concentration rises abruptly (2.3 to 5.9 mg·L⁻¹; Table 5.2). Between ATN3 and ATN4 (Fig. 5.6A) Atibainha river receives the effluents of a wastewater treatment plant (Nazaré Paulista), and the further increase in DOC concentration at ATN5 is attributed to the discharge of untreated sewage in the watercourse by municipalities that still are implanting WTP, such as Bom Jesus dos Perdões. Detailed information concerning basic sanitation data (e.g., sewage collection and treatment percentages) in several cities within the ASB and JSB territory are compiled in Table A4 - Appendix A2.

Figure 5.6B also shows DOC concentrations of ASB, but now along the Cachoeira watercourse and again the Atibaia river. After the Cachoeira reservoir, the increment in DOC from sampling points CAC2.5 to CAC3 was attributed to the discharge of Piracaia wastewater treatment plant effluents. In this municipality, about 49% of sewage is collected and treated, while the remaining is discarded in the Cachoeira river (Table A4 - Appendix A2). After this point, the confluence of Cachoeira and Atibainha rivers forms the Atibaia river, which first sampling point (ATB1) presented a DOC value that reflects that mixture. Between ATB1 until ATB2, Atibaia river receives the effluents of two more wastewater treatment plants (Fig. 5.6B).

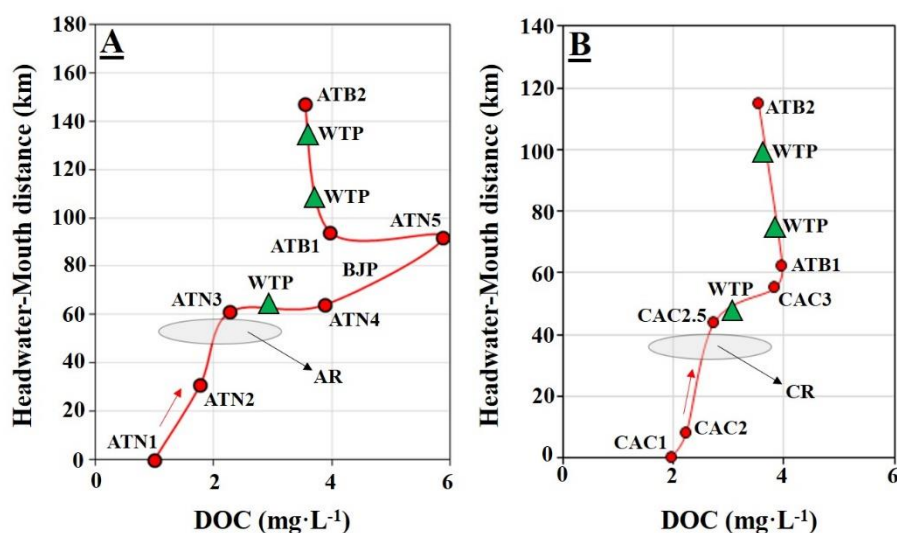


Figure 5.6 - DOC concentration values in water along the ASB, showing its increase in Atibainha (A) and Cachoeira (B) rivers after their respective reservoirs as a result of the raw and treated effluents discharge. The red arrows indicate the river flow direction and the black ones the reservoir location. AR = Atibainha reservoir, CR = Cachoeira reservoir, WTP = Wastewater Treatment Plant and BJP = Bom Jesus dos Perdões municipality.

The DOC concentrations in water samples of the JSB (Table 5.2 and Fig. 5.7) before and after Jaguari-Jacareí, and until JAG5, varied between 2.8 and 3.1 mg·L⁻¹. At the next sampling station, JAG6, it achieved a maximum value (5.7 mg·L⁻¹; Table 5.2). Such an increase in DOC between JAG5 and JAG6 occurs after the input of a small tributary (Araras creek), in which the effluents are released without any treatment (Gameiro and Suguio, 2008). Figure 5.7 also includes the DOC values obtained for samples of Camanducaia river (blue line) until it joins the Jaguari river, just after sampling site JAG3. Sampling point CAM3 of Camanducaia river, which has higher DOC concentration than previous samples of the same stream, is located after two municipalities and an industrial park.

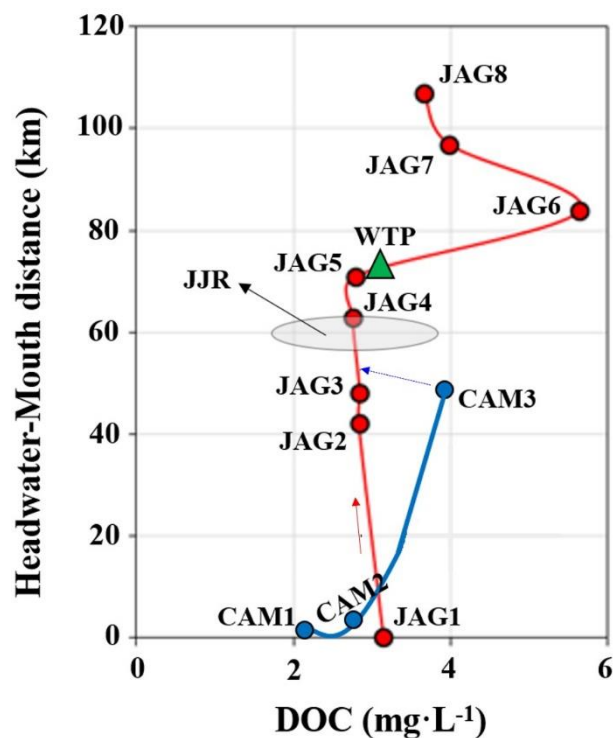


Figure 5.7 - DOC concentration values in water along the JSB, including its main tributary Camanducaia river (blue line). The red arrow, next to the Jaguari watercourse, indicates its flow direction. The blue arrow, after the sampling site JAG3, indicates the inflow of Camanducaia in the Jaguari river. The black arrow indicates the reservoir location. JJR = Jaguari-Jacareí reservoir and WTP = Wastewater Treatment Plant.

River water DOC concentrations are affected by the release of treated effluents because part of the DOC is not biodegradable (Katsoyiannis and Samara, 2007). Significant linear positive correlations ($p < 0.001$) between the EC and DOC values were observed for the ASB and JSB water samples (Fig. 5.8). Vercellino et al. (2015) found a similar relation for the Piracicamirim creek, a small watercourse of the same hydrographic basin, in which DOC concentrations and EC values in the river water after a wastewater treatment plant were higher than before it, especially during the dry season.

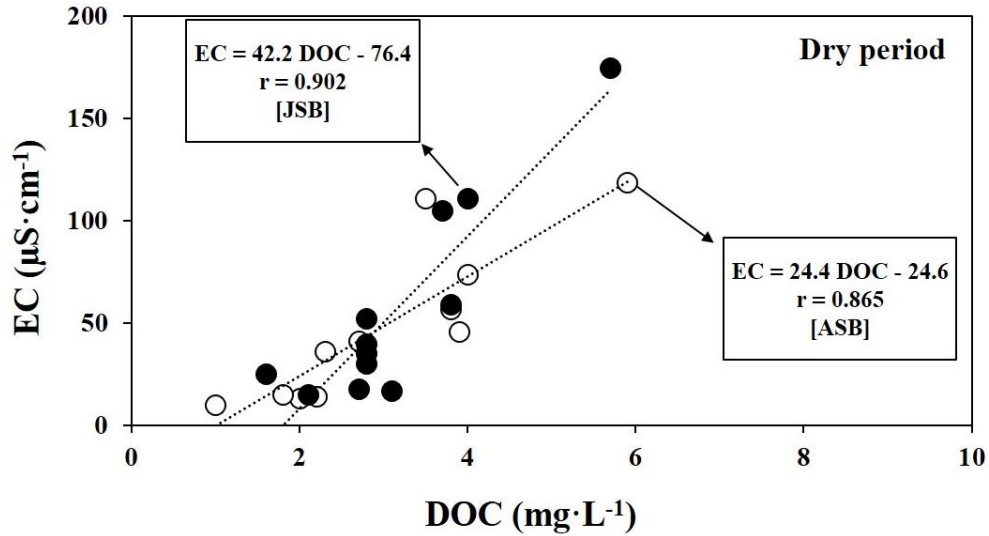


Figure 5.8 - Positive linear correlations between EC and DOC values for the ASB and JSB water samples during the dry period.

As shown in Table 5.1, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} are the dominant anions in the ASB (median values of 22, 2.01, 0.89 and 0.99 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and JSB (18, 1.27, 1.13 and 0.66 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) during the wet period. The same anions prevailed over the dry period with median values of 19, 1.56, 0.97 and 0.81 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the ASB and 16, 1.78, 1.77 and 0.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the JSB, respectively for HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} (Table 5.2). Dissolved inorganic carbon (DIC), expressed as HCO_3^- , varied between 3 (upper reaches) and 57 (lower reaches) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Such interval corresponds to the mixed land uses found in the area (Figs. 5.2 and 5.3), including forests, agriculture and urban sprawl (Barnes and Raymond, 2009).

Among the cations, Ca^{2+} , Na^+ , and K^+ presented the higher concentrations with median values of respectively 2.75, 2.46 and 2.43 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the ASB, and 2.20, 2.13 and 1.82 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the JSB, during the wet period (Table 5.1). For the dry season samples, the median values of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ were, respectively, 2.66, 2.42 and 2.52 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the ASB, whereas the water samples of the JSB had median values of 2.59, 2.62 and 1.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, in that order (Table 5.2).

The higher Cl^- and SO_4^{2-} concentrations at sampling sites ATN5 (8.64 and 5.06 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ATB2 (9.52 and 3.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and JAG6 (16.7 and 9.56 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) during the dry period, probably result from anthropogenic inputs, because these samples also have elevated DOC values (Table 5.2), besides high NO_3^- concentrations in ATB2 and JAG6. Moreover, the positive linear correlations observed between DOC and Na^+ ($r = 0.835$, $p < 0.01$), DOC and Cl^- ($r = 0.781$, $p < 0.01$) and DOC and B^- ($r = 0.711$, $p < 0.01$) during the dry period for both subbasins reinforces such anthropic influence in the studied area.

The calculated total of dissolved solids ($TDS = \sum \text{cations} + \sum \text{anions} + \text{SiO}_2$) of the whole set of samples, ranged from 13 to 131 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ while median values were close to 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tables 5.1 and 5.2). The dominant contributing species to the TDS are HCO_3^- (ca. 41%) and SiO_2 (ca. 29%). These species are expected to dominate the dissolved pool of pristine water draining granites and gneisses (Meybeck, 2003).

5.4.2. Major ions and hydrogeochemical processes

Based on the pioneering works of Gibbs (1970) and Garrels and Mackenzie (1971), several authors (Tardy, 1971; Stallard and Edmond, 1983; Bluth and Kump, 1994; Gaillardet et al., 1999; Smolders et al., 2004; Hagedorn et al., 2011; among others) applied river chemistry data associated to rock and mineral weathering products in order to trace the hydrogeochemical processes occurring at the drainage basins. In this context, the use of geochemical ratios between major ions is a valuable tool to establish potential sources for a given riverine water composition.

Gibbs (1970) proposed to decompose riverine chemistry into major natural processes by displaying TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) against the cationic $[\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})]$ and anionic $[\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)]$ concentration ratios. According to Gibbs (1970), water with composition resulting from rock weathering is in the TDS interval between 10 and 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Gibbs (1970) diagrams can describe approximately 80% of the observed river water compositions (Meybeck, 2003).

The diagrams of TDS contents versus $[\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})]$ and $[\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)]$ concentration ratios (Figs. 5.9 and 5.10) suggest water-rock interaction as the major process controlling the riverine compositions of ASB and JSB. Rainfall seems to contribute more significantly to the composition of some ASB samples collected upstream (ATN1, ATN2, CAC1, and CAC2) (Figs. 5.9A and 5.10A). As observed by Robson et al. (1993) for the headwaters of river Severn (Wales), rainfall events generating moderate/high flows have an immediate impact in the riverine compositions of small catchments. The group of samples ATN5, ATB2, ATB3, JAG6, JAG7, and JAG8 has higher TDS values and a right-side shift in the anionic diagrams (Figs. 5.9B and 5.10B) due to the Cl^- concentrations, possibly related to anthropogenic inputs, as already discussed above.

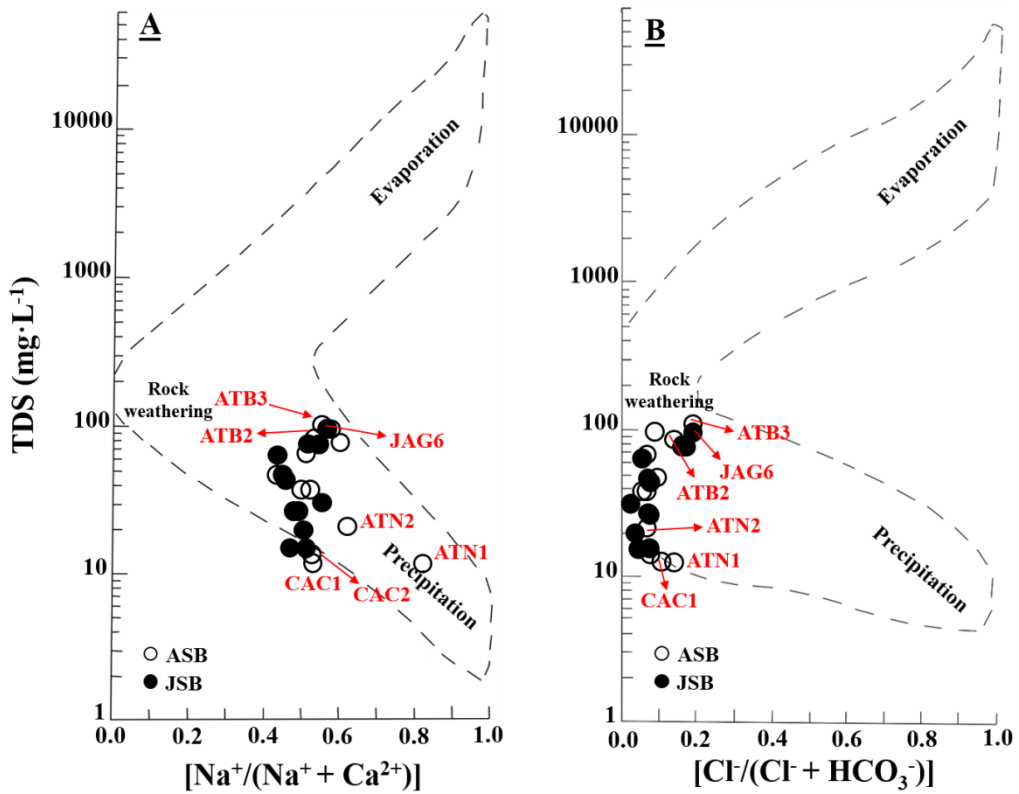


Figure 5.9 - Representation of Gibbs (1970) diagrams applying TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. $[\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})]$ concentration ratios (A) and TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. $[\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)]$ concentration ratios (B) for water samples of the ASB and JSB of the wet period.

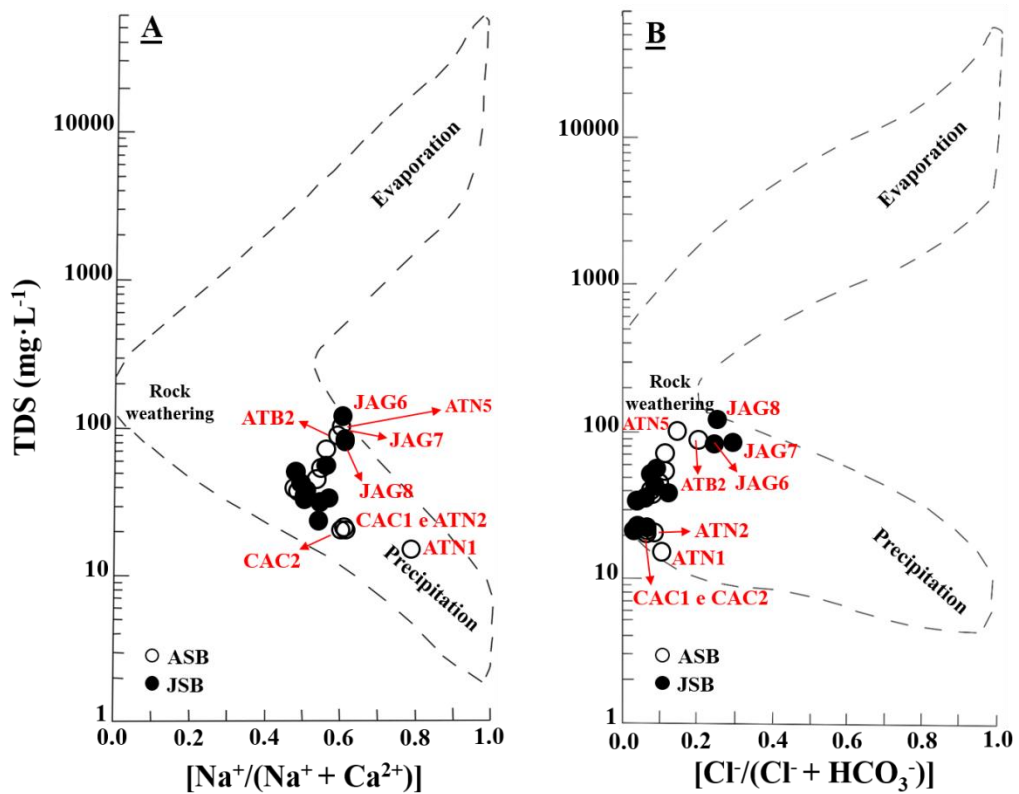


Figure 5.10 - Representation of Gibbs (1970) diagrams applying TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. $[\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})]$ concentration ratios (A) and TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. $[\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)]$ concentration ratios (B) for water samples of the ASB and JSB of the dry period.

Based on published data, Gaillardet et al. (1999) proposed a global mixing model involving erosion products and river chemistry. The mixing diagrams employ Na-normalized molar ratios ($\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ versus $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) to define “end member” reservoirs representing domains of carbonates, silicates, and evaporites. Such fields were estimated from geochemical data (Reeder et al., 1972; Meybeck, 1987; White and Blum, 1995; among others) encompassing several monolithologic rivers around the world.

Figures 5.11A and 5.11B show our data inserted in the mixing diagrams proposed by Gaillardet et al. (1999). We used only samples of the dry period to avoid possible dilution effects.

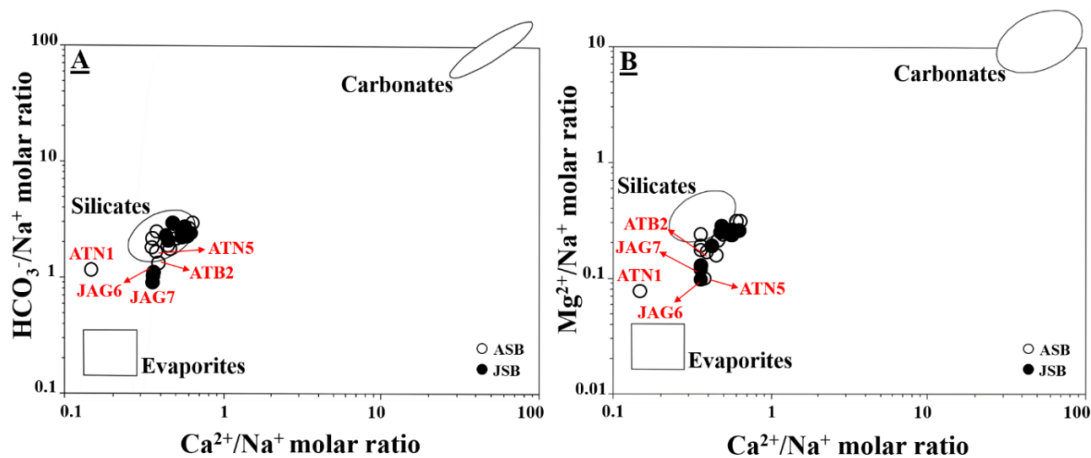


Figure 5.11 - Mixing diagrams of the Na-normalized molar ratios showing the ASB and JSB water samples compositions collected during the dry period.

Figure 5.11A shows that most of the ASB and JSB water sample compositions fall within the silicate end member reservoir, while in Figure 5.11B the samples fall mostly outside that field, suggesting lower Mg and higher Ca values than the limits of the single lithology field. That discordance could be associated with the area’s geological setting (Fig. 5.5), which is composed of igneous intermediate and felsic rocks and also metamorphic lithotypes (Mortatti et al., 2019). Low Ca/Na molar ratio values are relatively common in watersheds with predominant silicate lithology, because of the higher solubility of Na compared to Ca. According to Gaillardet et al. (1999), silicates draining waters have modal values of $\text{Ca}/\text{Na} = 0.35 \pm 0.15$, $\text{Mg}/\text{Na} = 0.24 \pm 0.12$ and $\text{HCO}_3^-/\text{Na} = 2 \pm 1$, and for our results we obtained ($\text{Ca}/\text{Na} = 0.36 \pm 0.11$, $\text{Mg}/\text{Na} = 0.24 \pm 0.07$ and $\text{HCO}_3^-/\text{Na} = 2 \pm 0.6$). However, the Mg/Na and Ca/Na of some samples (ATN5, ATB2, JAG6, and JAG7) are significantly lower and higher, respectively, than our modal values, due to the excess of Na^+ from anthropogenic sources. Among all samples, those four presented the highest TDS values ($86\text{--}131 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and Cl/Na molar ratios ranging from 0.51 to 0.69, probably related to urban

effluents and agricultural inputs (Chetelat et al. 2008). The river chemistry database used by Gaillardet et al. (1999) had approximately ten highly polluted rivers of Europe and North America, characterized by TDS levels greater than $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and Cl/Na molar ratios higher than sea salts (>1.16). The point location of such rivers in the mixing diagrams of Gaillardet et al. (1999) plot outside the lithological control fields.

The surface water chemical compositions can be used to identify the main silicate minerals affected by dissolution, according to the approach of Smolders et al. (2004), based on the classical silicate alteration reactions of Garrels and Mackenzie (1971). Figure 5.12 exhibits the principal relations between the dominant dissolved chemical species in water of the ASB and JSB.

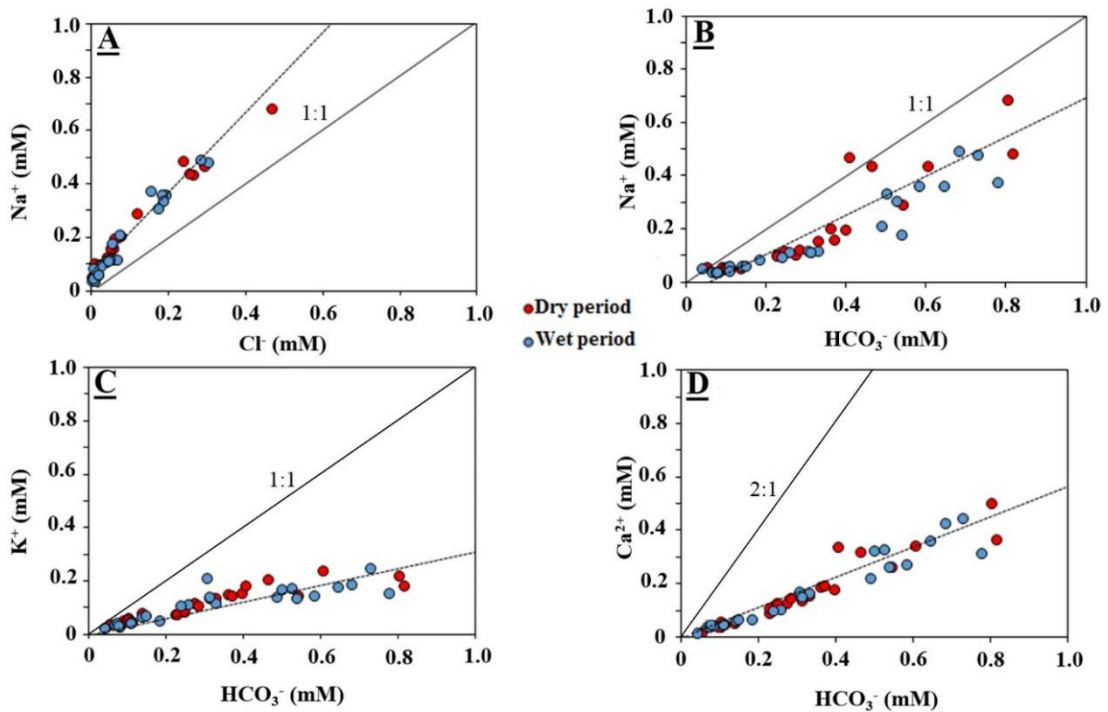
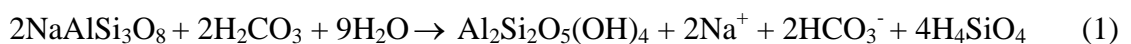
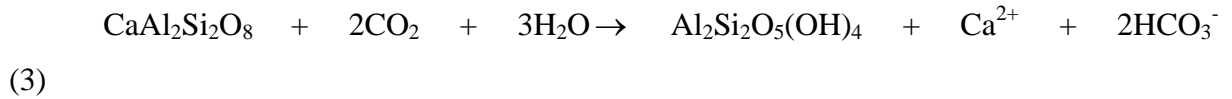
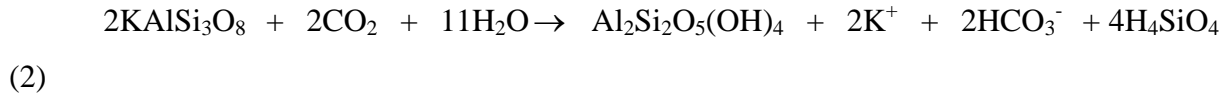


Figure 5.12 - Molar ratios between major ions for the ASB and JSB waters during the wet and dry periods. A - Na^+ vs. Cl^- ($r = 0.982$; dry period). B - Na^+ vs. HCO_3^- ($r = 0.913$; dry period). C - K^+ vs. HCO_3^- ($r = 0.984$; dry period). D - Ca^{2+} vs. HCO_3^- ($r = 0.959$; dry period).

Figure 5.12A indicates an excess of Na^+ in the analyzed water samples. The 1:1 line defines a scenario in which Na^+ is equally associated with Cl^- originating from the dissolution of soil salts (e.g., halite). As evaporitic rocks are absent in the studied area, the excess of Na^+ (compared to Cl^-) in our samples indicates silicate weathering (e.g., albite) or anthropogenic sources. According to Garrels and Mackenzie (1971), the hydrolysis of albite produces kaolinite and releases Na^+ , HCO_3^- and SiO_2 to the soil solution (Eq. 1):



The products of the above reaction HCO_3^- and Na^+ are correlated, as shown in Figure 5.12B, which also indicates an excess of HCO_3^- because this species is a byproduct of the hydrolysis of K-feldspar (Eq. 2) and anorthite (Eq. 3):



The linear relationship between both K^+ and HCO_3^- (Fig. 5.12C) and Ca^{2+} and HCO_3^- (Fig. 5.12D) also have significant correlation coefficients ($r > 0.9$).

In order to apply the method proposed by Garrels and Mackenzie (1971) that relates river dissolved chemical species and weathering of minerals, corrections were applied to the $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ ratios. To disconsider any Cl-salts, we subtracted the Cl^- molar concentration from that of Na^+ , and added K^+ and Ca^{2+} , in molar concentrations, according to the formula $\text{HCO}_3^-/[(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-) + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}]$. In Figures 5.13A and 5.13B, we show the results of such correction (black line) compared to the original data (red line) for the two main river courses of the ASB, while Figure 5.13C present a similar comparison for the JSB samples. The dotted line of the three figures represents the molar ratio of equilibrium for the $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ relation. As shown the expected theoretical balance (1:1) is only reached after applying the corrections that disconsider the excess of Cl^- and include K^+ and Ca^{2+} .

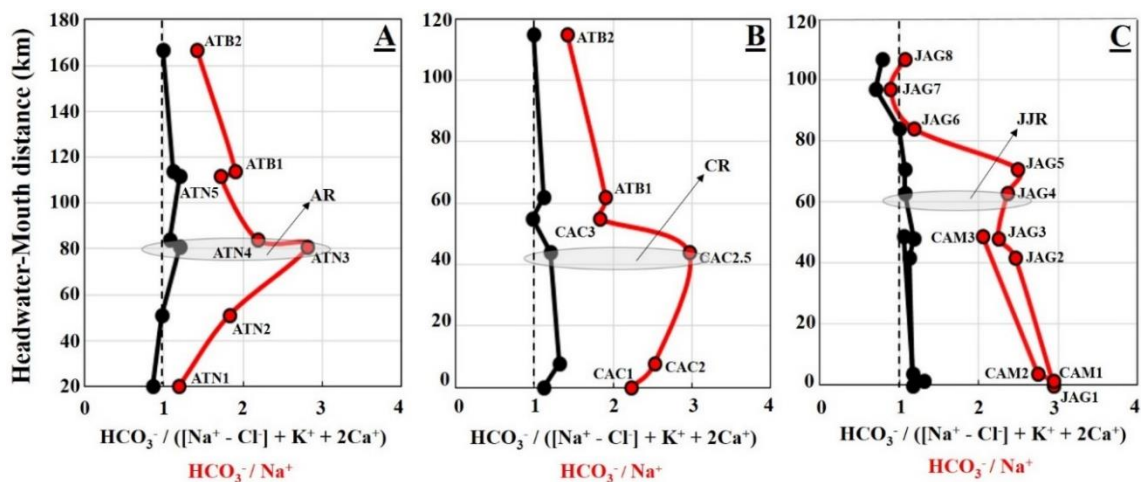


Figure 5.13 - Molar ionic ratios applied to water samples of ASB (A and B) and JSB (C) for the dry period. AR = Atibainha reservoir, CR = Cachoeira reservoir, and JJR = Jaguari-Jacareí reservoir. The black dotted line represents the molar ratio of equilibrium for the $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ as proposed by Garrels and Mackenzie (1971).

Rock weathering processes mainly control the ASB, and JSB water chemistry (Figs. 5.9 and 5.10) and most samples fall in the silicate field (Figs. 5.11), which is in accordance to the area's geological framework (Fig. 5.5). Applying molar ratio relations

among the predominant dissolved chemical species and by associating them to the primary silicates alteration reactions, we conclude that feldspars dissolution controls the natural riverine hydrochemistry. However, a group of samples (ATN5, ATB2, JAG6, JAG7, and JAG8) has a significant anthropogenic signature as evidenced in the hydrogeochemical diagrams (Figs. 5.9, 5.10 and 5.11).

5.4.3. Rare Earth Elements and Y

The REE and Y concentrations in the water samples indicate higher $\sum\text{REE}$ during the wet season (Table 5.3) compared to the dry period (Table 5.4). Some differences in $\sum\text{REE}$ were also observed between the two watersheds. For the wet period, the ASB contained a wider $\sum\text{REE}$ concentration interval (61 ng·L⁻¹ to 1846 ng·L⁻¹, with a median value of 407 ng·L⁻¹) than the JSB samples, which ranged from 160 ng·L⁻¹ to 944 ng·L⁻¹ (median value of 416 ng·L⁻¹). For the dry season, the obtained $\sum\text{REE}$ were lower and within narrower limits (ASB = 50-476 ng·L⁻¹; median value of 313 ng·L⁻¹ and JSB = 142-471 ng·L⁻¹; median value of 289 ng·L⁻¹).

At first glance, we could expect a higher dissolved $\sum\text{REE}$ in the dry season samples because of dilution related to precipitation during the wet period. However, the river water turbidity values (Tables 5.1 and 5.2) were much higher during the wet season compared to the dry one, due to the more significant amount of suspended material added by soil erosion and runoff. Despite turbidity measurement being made in unfiltered water while the dissolved REE in the corresponding <0.22 μm filtered samples, we suggest that the amount of colloidal size particles in the filtrate increases with the amount of suspended material, as shown by the positive linear correlation ($r \approx 0.6$) obtained between $\sum\text{REE}$ and the turbidity values. The affinity of the REE by the colloidal particles and its influence in the measured concentrations of those elements is well known (Gaillardet et al., 2014). The mineral colloidal pool can contain more than 60% of the total REE measured in the commonly filtered river water samples in tropical environments (Deberdt et al., 2002). The observed correlation between natural REE contents and turbidity for samples collected along lower stretches of the Atibaia river and its main tributary was previously reported by Campos and Enzweiler (2016).

Our results also exhibit a positive linear correlation ($r \approx 0.8$; $n = 14$) between the ΣREY and Zr concentrations (Tables A5 and A6 - Appendix A2). This association was previously attributed (Lawrence et al., 2006) to the presence of colloidal material in conventionally filtered water and reinforced the role of this pool to the REE content of our samples. Moreover, a positive linear correlation ($r \approx 0.7$) between the ΣREE and Al concentrations (Al, Fe, and Mn data are in Tables A5 and A6) suggest the association of inorganic Al oxi-hydroxides colloids with the dissolved REE in JSB waters during the dry period.

Table 5.3 - Dissolved Y and REE concentrations, REE totals (\sum REE), fractionation rates $(La/Yb)_{SN}$, anomalies of Ce (Ce/Ce^*), Eu (Eu/Eu^*) and Gd (Gd/Gd^*) in waters of the ASB and JSB collected during the wet period. REE contents are expressed in $ng \cdot L^{-1}$.

Y and REE ($ng \cdot L^{-1}$) - Atibaia and Jaguari subbasins - Wet period																					
Sample	Sampling date	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum REE	$(La/Yb)_{SN}$	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*	Gd/Gd^*
CAC1	01/26/2016	165	255	1102	64.8	263	43.0	9.07	39.6	6.31	25.6	5.68	16.8	2.43	10.9	2.19	1846	1.73	1.98	1.01	1.01
CAC2	01/26/2016	103	123	536	32.0	132	28.4	7.37	21.2	2.98	17.1	4.00	9.92	1.25	7.20	1.96	924	1.26	1.97	1.39	1.01
CAC2.5	04/07/2016	87.1	93.7	316	25.5	106	18.4	4.67	16.5	2.01	10.7	2.11	7.75	2.77	7.98	1.25	616	0.87	1.49	1.33	1.18
CAC3	01/26/2016	242	279	654	79.4	329	49.5	12.0	43.3	4.81	27.1	5.76	18.5	6.28	17.1	2.55	1528	1.20	1.01	1.34	1.26
ATN1	02/04/2016	62.2	62.9	228	15.8	56.4	11.7	3.89	12.9	2.61	10.5	2.92	5.99	1.41	4.23	1.59	421	1.10	1.67	1.37	0.90
ATN2	02/04/2016	44.6	51.7	227	14.8	62.3	11.4	3.68	8.96	1.42	6.00	1.89	4.62	1.00	3.21	0.75	399	1.19	1.90	1.62	0.95
ATN3	04/07/2016	11.9	12.7	21.3	3.07	14.2	2.32	0.66	2.14	0.24	1.21	0.26	0.98	0.40	1.29	0.17	61	0.73	0.79	1.48	1.23
ATN4	04/07/2016	26.5	21.4	61.2	5.48	24.4	4.29	1.40	4.18	0.52	3.07	0.65	2.37	1.03	3.62	0.46	134	0.44	1.30	1.63	1.18
ATN5	04/07/2016	31.1	53.7	182	12.7	52.4	8.55	1.78	8.37	0.93	4.52	0.85	3.13	1.11	3.14	0.48	333	1.26	1.60	1.09	1.29
ATB1	04/28/2016	25.2	36.5	120	9.16	39.0	6.45	1.44	6.29	0.69	3.44	0.66	2.46	0.89	2.56	0.39	230	1.06	1.52	1.17	1.28
ATB2	04/28/2016	41.1	70.3	212	17.1	71.1	11.8	2.60	12.2	1.23	5.62	1.01	3.66	1.20	3.17	0.48	414	1.64	1.41	1.17	1.40
ATB3	04/28/2016	31.6	54.4	131	12.4	51.3	8.44	1.75	9.81	0.89	4.36	0.81	2.95	1.03	2.88	0.44	283	1.40	1.16	1.09	1.55
CAM1	01/21/2016	23.2	27.7	107	8.24	35.6	6.09	1.44	5.34	0.61	3.04	0.61	1.93	0.62	1.60	0.23	200	1.28	1.64	1.26	1.20
CAM2	01/21/2016	44.8	53.1	154	14.6	65.3	11.3	2.52	8.93	1.07	5.48	1.09	3.46	1.02	2.44	0.38	325	1.61	1.28	1.22	1.14
CAM3	01/19/2016	106	114	481	35.5	171	28.3	6.70	23.9	2.86	13.9	2.92	10.2	3.29	8.56	1.36	903	0.98	1.74	1.28	1.18
JAC1	04/07/2016	17.9	14.9	103	4.70	21.2	3.96	0.71	3.48	0.45	2.48	0.50	1.83	0.68	2.03	0.33	160	0.54	2.83	0.92	1.11
JAG1	01/21/2016	82.6	85.5	364	21.8	95.1	15.7	4.04	13.9	1.76	9.61	2.07	6.84	2.19	5.62	0.78	629	1.12	1.94	1.34	1.15
JAG2	01/19/2016	100	95.8	456	30.0	130	20.5	4.64	16.1	1.88	10.1	2.13	7.05	2.24	5.72	0.97	783	1.24	1.96	1.26	1.16
JAG3	01/19/2016	118	115	528	34.4	171	25.8	5.82	23.5	2.57	13.4	2.83	9.66	3.21	8.55	1.30	944	0.99	1.94	1.23	1.28
JAG4	04/12/2016	109	104	463	33.2	150	26.7	6.11	22.2	2.76	14.3	2.69	9.73	3.36	9.32	1.42	849	0.82	1.82	1.23	1.14
JAG5	04/12/2016	39.6	33.7	148	11.2	54.0	10.0	2.15	8.32	1.01	5.15	0.99	3.68	1.33	3.86	0.59	284	0.64	1.76	1.15	1.14
JAG6	04/12/2016	27.1	33.2	144	10.0	46.1	7.85	1.71	7.06	0.79	3.86	0.77	2.95	1.07	3.10	0.51	263	0.79	1.83	1.17	1.24
JAG7	04/12/2016	30.7	47.4	239	13.4	58.7	10.0	2.18	9.65	1.01	4.69	0.85	3.10	1.16	3.52	0.39	395	1.00	2.18	1.16	1.33
JAG8	04/12/2016	42.1	59.3	253	15.6	66.4	11.6	2.45	10.4	1.25	6.10	1.10	3.87	1.24	3.21	0.49	436	1.37	1.91	1.11	1.19

$(La/Yb)_{SN}$ = La/Yb shale-normalized ratio (PAAS values from McLennan, 1989); $Ce/Ce^* = [Ce_{SN}/(La_{SN} \cdot Pr_{SN})^{0.5}]$ (Lawrence and Kamber, 2006); $Eu/Eu^* = [Eu_{SN}/(Sm_{SN}^2 \cdot Tb_{SN})^{0.33}]$ (Lawrence et al., 2006); $Gd/Gd^* = [Gd_{SN}/(Tb_{SN}^2 \cdot Sm_{SN})^{0.33}]$ (Lawrence et al., 2006); CAC = Cachoeira river, ATN = Atibainha river and ATB = Atibaia river (ASB); CAM = Camanducaia river, JAC = Jacareí river and JAG = Jaguari river (JSB).

Table 5.4 - Dissolved Y and REE concentrations, REE totals (\sum REE), fractionation rates $(La/Yb)_{SN}$, anomalies of Ce (Ce/Ce^*), Eu (Eu/Eu^*) and Gd (Gd/Gd^*) in waters of the ASB and JSB collected during the dry period. REE contents are expressed in $ng \cdot L^{-1}$.

Y and REE ($ng \cdot L^{-1}$) - Atibaia and Jaguari subbasins - Dry period																					
Sample	Sampling date	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum REE	$(La/Yb)_{SN}$	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*	Gd/Gd^*
CAC1	09/27/2016	26.8	40.1	195	10.4	42.9	7.47	1.26	5.83	0.66	4.09	0.80	2.77	0.42	3.08	0.46	315	0.96	2.21	0.94	1.17
CAC2	09/27/2016	28.6	35.4	163	8.77	37.8	6.62	1.58	5.56	0.71	4.44	0.88	2.96	0.44	3.44	0.53	272	0.76	2.14	1.25	1.10
CAC2.5	09/29/2016	20.8	27.9	64.1	5.83	25.9	4.17	1.09	3.11	0.38	2.60	0.55	2.02	0.33	2.29	0.37	141	0.90	1.16	1.44	1.09
CAC3	09/27/2016	30.7	60.3	155	13.6	58.3	9.14	3.72	8.28	0.82	4.52	0.85	3.01	0.47	3.21	0.55	321	1.39	1.25	2.26	1.35
ATN1	09/29/2016	25.1	29.6	76.4	6.68	27.4	5.04	1.72	4.26	0.61	3.56	0.65	2.30	0.35	2.61	0.33	162	0.84	1.25	1.71	1.03
ATN2	09/29/2016	24.7	32.8	116	7.82	32.7	5.72	1.45	4.88	0.66	3.73	0.69	2.36	0.35	2.76	0.36	212	0.88	1.67	1.30	1.08
ATN3	09/29/2016	10.5	9.92	15.0	2.67	13.4	2.28	0.62	2.23	0.26	1.18	0.26	0.98	0.13	1.10	0.20	50	0.66	0.67	1.38	1.24
ATN4	09/29/2016	50.8	60.5	137	14.0	60.9	10.2	2.24	7.95	1.00	6.50	1.34	4.81	0.76	5.44	0.87	313	0.82	1.08	1.19	1.10
ATN5	09/27/2016	26.5	59.2	180	12.4	50.1	7.91	2.03	6.40	0.67	4.32	0.79	2.63	0.43	3.31	0.47	330	1.32	1.53	1.45	1.25
ATB1	09/27/2016	30.4	63.7	192	14.4	60.4	9.42	2.93	7.94	0.81	4.77	0.96	3.07	0.50	3.36	0.57	365	1.40	1.46	1.76	1.30
ATB2	09/29/2016	36.7	93.0	233	19.9	82.1	12.9	5.19	13.5	1.05	6.20	1.11	3.59	0.57	3.73	0.60	476	1.84	1.25	2.32	1.67
CAM1	09/01/2016	20.4	20.6	76.6	5.56	24.3	4.40	1.03	3.23	0.40	2.24	0.39	1.22	0.19	1.23	0.18	142	1.24	1.65	1.28	1.08
CAM2	09/01/2016	33.5	64.0	170	15.5	64.8	10.3	2.26	6.51	0.84	4.57	0.78	2.29	0.33	2.34	0.33	345	2.02	1.24	1.25	1.00
CAM3	09/01/2016	55.1	66.9	258	17.8	80.3	13.4	3.90	9.92	1.18	6.76	1.33	4.40	0.70	5.46	0.83	471	0.90	1.73	1.63	1.12
JAC1	09/27/2016	14.2	14.9	102	4.72	21.4	3.89	0.79	3.24	0.45	2.33	0.47	1.66	0.25	1.82	0.30	158	0.60	2.81	1.04	1.04
JAG1	09/01/2016	47.0	48.7	187	12.0	51.9	9.15	2.02	7.49	0.97	5.43	1.02	3.51	0.53	3.90	0.56	334	0.92	1.78	1.16	1.10
JAG2	09/13/2016	27.2	39.1	160	9.81	42.5	6.98	1.50	6.04	0.62	3.76	0.68	2.41	0.41	2.75	0.43	277	1.05	1.88	1.20	1.29
JAG3	09/13/2016	26.2	42.0	172	10.8	47.2	7.89	2.18	6.93	0.71	4.14	0.74	2.72	0.42	3.08	0.47	301	1.01	1.87	1.54	1.31
JAG4	09/13/2016	39.4	42.7	163	12.1	57.2	10.2	2.36	7.88	0.92	5.53	1.09	3.71	0.59	4.76	0.72	313	0.66	1.65	1.29	1.15
JAG5	09/22/2016	32.5	41.8	161	11.7	54.7	9.61	1.96	6.16	0.75	4.61	0.89	3.05	0.50	3.73	0.58	301	0.83	1.68	1.19	1.05
JAG6	09/22/2016	18.7	29.2	100	6.79	31.8	5.13	0.95	3.94	0.35	2.34	0.50	1.71	0.30	2.26	0.37	186	0.95	1.64	1.12	1.36
JAG7	09/22/2016	21.6	23.7	124	7.21	32.3	5.51	1.22	5.56	0.60	2.69	0.52	1.90	0.24	1.94	0.31	208	0.90	2.19	1.15	1.32
JAG8	09/22/2016	30.3	36.9	155	10.1	44.5	7.63	1.65	7.57	0.85	4.15	0.77	2.73	0.38	2.68	0.42	275	1.02	1.84	1.12	1.28

$(La/Yb)_{SN}$ = La/Yb shale-normalized ratio (PAAS values from McLennan, 1989); $Ce/Ce^* = [Ce_{SN}/(La_{SN} * Pr_{SN})^{0.5}]$ (Lawrence and Kamber, 2006); $Eu/Eu^* = [Eu_{SN}/(Sm_{SN}^2 * Tb_{SN})^{0.33}]$ (Lawrence et al., 2006); $Gd/Gd^* = Gd_{SN}/(Tb_{SN}^2 * Sm_{SN})^{0.33}$ (Lawrence et al., 2006); CAC = Cachoeira river, ATN = Atibaia river and ATB = Atibaia river (ASB); CAM = Camanducaia river, JAC = Jacaré river and JAG = Jaguari river (JSB).

Other parameters that influence the REE concentrations in natural water are pH and DOC (Elderfield et al., 1990; Tricca et al., 1999; Lawrence et al., 2006). The pH values were within a small range (6.3-8.1), and no association between pH and the $\sum\text{REE}$ could be observed. The Bragança Paulista wastewater treatment plant (downstream of JAG5; Fig. 5.7) partially triggers a negative linear correlation ($r \approx -0.9$) between the REE totals and the DOC values of the JSB samples collected during the dry season. The sewage treatment reduces the REE content in the effluents and increases the DOC levels in the residual water (Campos and Enzweiler, 2016), as observed between sampling stations JAG5 ($\text{DOC} = 2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\sum\text{REE} = 301 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and JAG6 ($\text{DOC} = 5.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\sum\text{REE} = 186 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

The $\sum\text{REE}$ concentrations measured in riverine samples collected along the water bodies (Figs. 5.14A, 5.14B, and 5.14C) represented along the blue (wet season) and red (dry season) segmented lines confirm the strong influence of precipitation in the obtained $\sum\text{REE}$ values. As the samples of the wet period were collected along three months, they were affected by short-term rainfall events (Tables A2.1 and A2.2 - Appendix A2). Therefore, water samples collected during the dry season represent more closely the effective dissolved REE load.

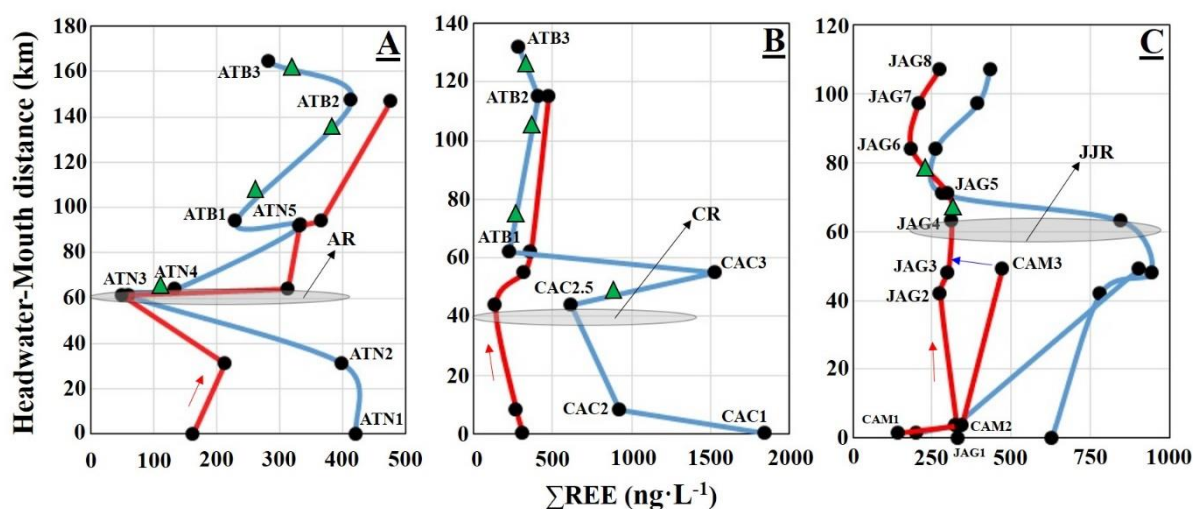


Figure 5.14 - Distribution of the REE totals in the ASB and JSB waters during the wet (blue line profiles) and dry (red line profiles) periods. A) $\sum\text{REE}$ in the ASB considering the Atibainha river contribution. AR = Atibainha reservoir. B) $\sum\text{REE}$ in the ASB considering the Cachoeira river contribution. CR = Cachoeira reservoir. C) $\sum\text{REE}$ in the JSB including its tributary Camanducaia river. JJR = Jaguari-Jacareí reservoir. The blue arrow indicates the confluence point in which Camanducaia river flows out to the Jaguari river. The red arrows next to the river's course indicate their flow direction, and the green triangles symbolize the location of wastewater treatment plants.

Figures 5.15A, 5.15B, 5.15C, and 5.15D display the REE concentrations (Tables 5.3 and 5.4) normalized to the Post-Archean Australian Shale (PAAS) values of McLennan (1989). This normalization reference represents the average upper-continental crust (Taylor and McLennan, 1985).

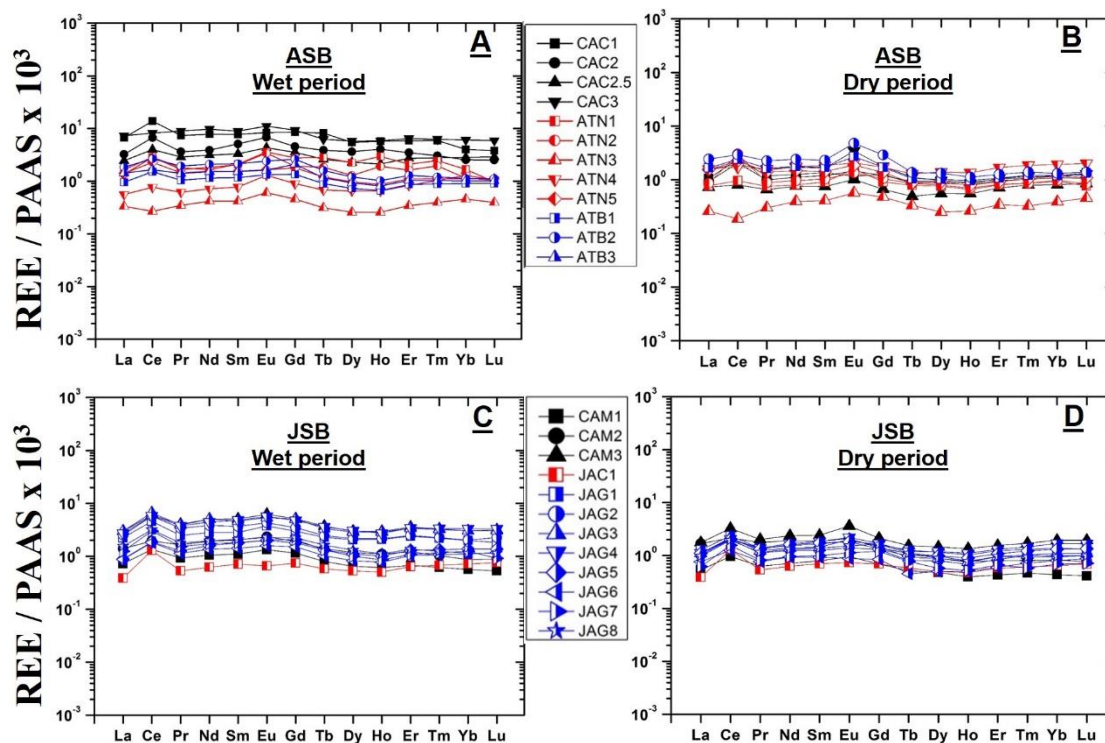


Figure 5.15 - PAAS-normalized (McLennan, 1989) REE patterns for the ASB and JSB waters obtained during the wet and dry periods.

The fractionation ratios between light to heavy REE are represented by $(La/Yb)_{SN}$ (Tables 5.3 and 5.4), where SN stands for shale-normalized La and Yb concentrations. Samples with $(La/Yb)_{SN}$ values between above 1.2 and below 0.8 will be considered enriched and depleted in LREE, respectively. Overall, about 50% of our samples show an absence of LREE enrichment or depletion, while 32% are enriched in LREE. More samples of the wet period (38%) are enriched in LREE than samples of the dry season (26%). Comparing the two subbasins, the ASB presents 39% of samples enriched in LREE while only 25% of the JSB samples present $(La/Yb)_{SN}$ above 1.2.

The $(La/Yb)_{SN}$ ratios obtained for the Atibaia river samples ranged between 1.06 and 1.84 (Tables 5.3 and 5.4) in concordance with the range of 0.94-1.82 reported by Campos and Enzweiler (2016) for the same river. The REE distribution diagrams (Fig. 5.15B) and the fractionation ratios intervals of the Cachoeira ($[La/Yb]_{SN} = 0.76-1.73$) and Atibainha ($[La/Yb]_{SN} = 0.44-1.32$) samples suggest that the first is more prone to influence the observed Atibaia river REE fractionation trend than the second. The available daily average discharge

data (Table A2.1) of Cachoeira ($1.97 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Atibainha ($0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and Atibaia ($2.84 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) rivers at their closest fluviometric stations support such interpretation. The reservoir authority artificially controls the downstream daily discharges, and before the reservoirs, the flow rates of Cachoeira ($0.65 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and Atibainha ($1.18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) rivers present opposite values.

Some samples collected in the reservoirs context (e.g., ATN3, JAG4), inside or in the floodgate channel, are characterized by HREE-enrichment and low $\sum \text{REE}$ in both sampling periods. Such features were attributed to the sedimentation of the suspended solids, causing the suppression of the particulate material LREE-enriched signal.

The ASB geological framework comprises mainly LREE-enriched metamorphic rocks, with $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ ratios varying from 1.2 to 8.9 with a median value of 2.7 (Mortatti et al., 2019). The latter is in agreement with several of the obtained $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ ratios (0.44-1.84) for the ASB water samples, indicating the influence of the subbasin lithotypes on the REE river's dissolved loads, as reported by other authors (Tricca et al., 1999; Steinmann and Stille, 2008; Hagedorn et al., 2011).

The Jaguari river fractionation ratios are mostly close to one, with only two samples presenting HREE enrichment. Only one water sample (JAG8) collected at this river during the wet season was enriched in LREE ($[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{SN}} = 1.37$). During the dry season, at the same sampling site, the $[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{SN}}$ value was 1.02, which is the same reported by Campos and Enzweiler (2016) a few kilometers downstream. The three samples of Camanducaia river, Jaguari river main tributary, presented similar fractionation ratios between wet and dry periods. One sample (CAM2) showed significant LREE enrichment ($[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{SN}} = 1.61$ and 2.02, for the wet and dry periods, respectively). The area of this particular sample has intensive agricultural land use, and its implications will be addressed below.

Granitoids of the Bragança Paulista Suite are the predominant lithotypes in the JSB area. Their $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ ratios vary between 1.4 to 3.6, with 1.8 as median value (Mortatti et al., 2019). Compared to these values, the fractionation ratios of JSB ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{SN}} = 0.54-2.02$) are a little less enriched in LREE.

In resume, the REE shale-normalized patterns of half water samples presented flat $(\text{REE})_{\text{SN}}$ patterns, whereas the remaining exhibited LREE-enrichment (32%) and HREE-enrichment (19%). The ASB had a little more samples enriched in LREE (39%) compared to the JSB samples (25%). Regarding only the sampling period, during the wet season, 42% of the samples exhibited flat REE patterns against 57% of the dry period. The wet season presented 38% of samples with LREE-enrichment versus 26% in the dry period. As observed by Goldstein and Jacobsen (1988) and Tricca et al. (1999), riverine waters with enriched

LREE/HREE signatures reflect the REE signatures of the drainage basin. Rivers with low pH as well as the presence of colloidal material also tend to display LREE-enriched patterns (Lawrence et al., 2006, Steinmann and Stille, 2008 and Campos and Enzweiler, 2016).

Besides natural sources, the REE are also introduced in the environment by several human activities. For instance, Y/Ho ratios are useful to trace agricultural inputs from fertilizer signatures (Y/Ho=51-53; according to Hu et al., 1998). In the present work, we extended this approach to our fluvial environment. The Y/Ho of our water samples ranged from 24 to 51, with a median value of 38, while rock samples of the area have Y/Ho between 24 and 38, being 28 the median value. The water samples that presented higher Y/Ho values during the wet (ATN1=51, ATN2=45 ATN3=46; JAG2=47) and dry (ATN3=40, CAM2=43, CAM3=41, and JAG1=47) periods correspond to areas with more intense agricultural activities (potato, corn, vegetables, pig and poultry farming, among others) land uses of the studied stretches.

5.4.4. REE anomalies

Almost all REE-normalized diagrams (Figs. 5.15A, 5.15B, 5.15C, and 5.15D) show Ce anomalies. One sample (ATN3) has negative Ce anomalies ($Ce/Ce^* = 0.79$ and 0.67 for the rainy and dry seasons, respectively; Tables 5.3 and 5.4) and corresponds to water from the Atibainha reservoir collected nearby its floodgate channel. The $\sum REE$ (61 and $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) of ATN3 water samples were the lowest among all results, which we attribute to the particle aggregation and sedimentation in the reservoir. As we assume that most REE content in the $<0.22 \mu\text{m}$ river water is associated with colloidal particles, their settling implicates lower REE concentrations. In this context, the oxidation of the trivalent Ce to the much less soluble Ce^{4+} which associates exclusively to solid phases results in its decoupling from the remaining REE and the presence of a negative anomaly in the analyzed water.

Similarly to previous findings (Campos and Enzweiler, 2016), we attribute the positive Ce anomaly obtained for almost all water samples ($Ce/Ce^* = 1.25-2.83$) to the presence of colloidal particles in the filtered water. As argued above, oxidized Ce associates to solid phases. Some tests involving the alteration product sampled on a weathered outcrop illustrate our hypothesis that soil runoff and dispersion can contribute to the REE concentrations measured in river water. The PAAS-normalized patterns of Figure 5.16 show the REE distribution of a fresh rock sample of hornblende-biotite monzogranite (CAC0) collected within the limits of the ASB, its weathering product (CAC0W), while CAC0SS1

and CAC0SS2 represent the normalized REE concentrations obtained after dispersing CAC0W in tap water, and finally CAC2 is a water sample of Cachoeira river, collected not far away from the outcrop. The REE concentrations in the tap water used in the experiments were at or below the detection limit.

The fresh rock sample has no Ce anomaly, but its weathered material CAC0W exhibits a positive Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 1.90$). The filtered tap water after the dispersion experiment presented significant Ce anomalies (CAC0SS1 = 4.68 and CAC0SS2 = 4.30), which are about twice that found for the river water sample CAC2 ($Ce/Ce^* = 2.13$). These findings suggest that the dispersion of the finer fraction of rock weathering product enriched in Ce can influence the river water REE signatures.

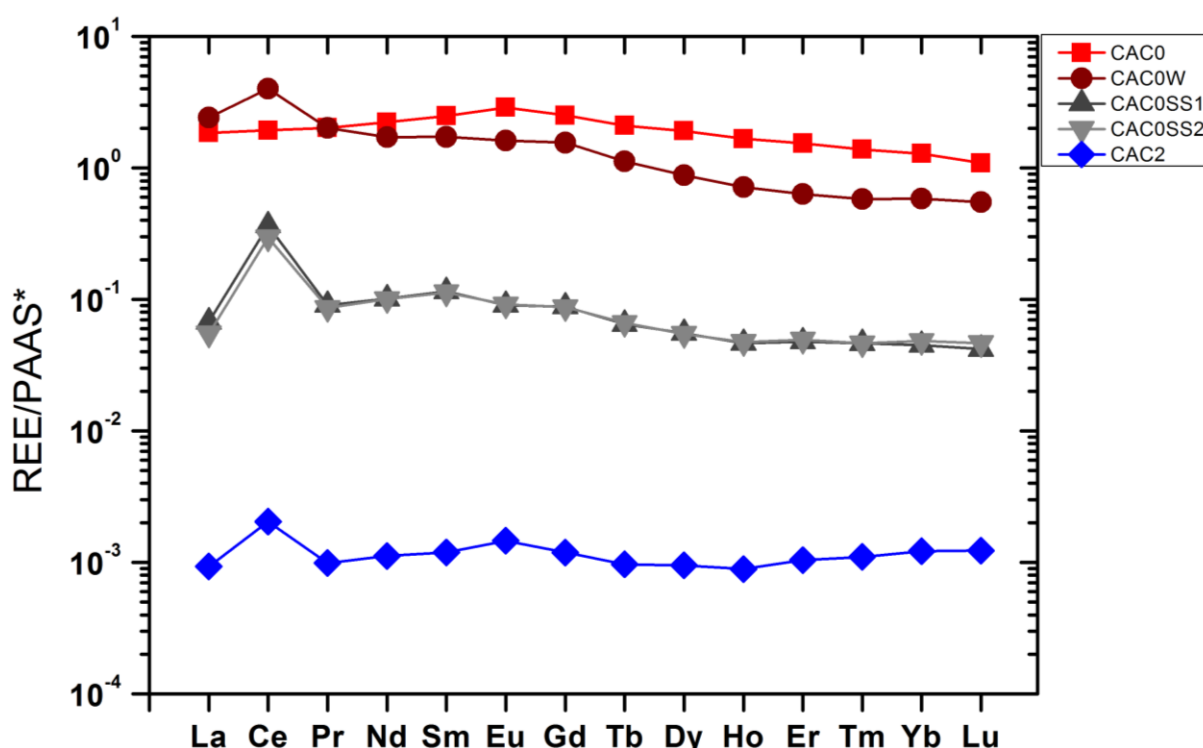


Figure 5.16 - REE-normalized distribution patterns of several media (fresh rock, weathered material, and river water) in the ASB context. The results show the conservative behavior between the weathered rock products and their respective dissolved REE patterns. Acronyms: CAC0 = hornblende-biotite monzogranite sample, CAC0W = CAC0 weathered sample, CAC0SS1 = CAC0W sample dispersed in tap water using an ultrasonicator device for 12 h, CAC0SS2 = CAC0W sample dispersed in tap water using a horizontal shaking table for 24 h at 220 rpm, CAC2 = water sample from Cachoeira river collected nearby the rock sample CAC0. *Values from McLennan (1989).

During mineral weathering, when released from their hosting phases, the trivalent REE are partially sorbed by solid phases. The oxidation of part of the sorbed Ce^{3+} to the higher ionic potential Ce^{4+} followed by preferential desorption of the trivalent REE results in the decoupling of Ce from its group and the occurrence of positive Ce anomalies in regolith profiles (Braun et al., 1990; 1998; Ma et al., 2007; Vázquez-Ortega et al., 2016). In

experiments with synthetic solutions containing dissolved iron, REY and natural water in an acid interval (pH = 3.6-6.2) Bau (1999) showed that the Fe oxyhydroxides precipitation promotes the oxidative scavenging of Ce mostly at pH <5. Braun et al. (1998) describe positive Ce anomalies in surface waters of the Sanaga river (Cameroon) in association with their occurrence in the upper saprolite soil profiles.

The absence of significative correlations between Ce/Ce* and the concentrations of Al, Fe, Mn and DOC for our filtered water samples could imply that such anomaly is not associated with the colloidal pool, but occurs as a truly dissolved Ce(IV) complex. In leaching experiments using a solution of the bacterial biogenic siderophore desferrioxamine B (DFOB) and rock powders, Kraemer et al. (2015) obtained positive Ce anomalies in the leached solution, which were explained by the stronger binding of the Ce⁴⁺ and the DFOB complex, compared to the trivalent REE-DFOB complexes. As shown above, the positive Ce anomaly is present in the local rock weathered material and probably it is more intense in its finer fraction, producing the anomaly in the dispersed water and filtered solution. In parallel, we showed that the \sum REE concentrations in filtered water samples tend to increase during the rainy season (and with water turbidity). In conclusion, we attribute the observed Ce anomalies to their association with the colloidal particles present in the filtered water samples.

More than half of the samples presented positive Eu anomalies, with Eu/Eu* values ranging from 1.25 (CAC2 and CAM2) to 2.32 (ATB2). Samples with Eu/Eu* > 1.2 during the wet season tended to confirm the anomaly during the dry season, but in some instances, the anomalies assumed higher values. The most significant differences occurred for samples CAC3 and ATB2, which Eu/Eu* values increased from 1.2 or 1.3 to 2.3 (Tables 5.3 and 5.4).

According to Sverjensky (1984), at low temperatures (<250°C) and near-surface conditions, Eu³⁺ dominates over Eu²⁺ and the presence of an Eu anomaly in riverine water implies that it was already present in source rocks in a given watershed (e.g., Henderson, 1984; Tricca et al., 1999). In this context, the occurrence of Eu positive anomalies in the river's dissolved load mostly result from feldspars (Aubert et al., 2001; Armand et al., 2015; Chen et al., 2017). These minerals are frequently characterized by positive Eu anomalies (Alderton et al., 1980; Bea, 1996). K-feldspar and plagioclase are abundant in the metamorphic rocks and granitoids of the area, and the analysis of plagioclase grains (Mortatti et al., 2019) revealed the presence of positive Eu/Eu* anomalies confirming that such signature in river water has a lithologic source.

The PAAS-normalized REE patterns of two water samples collected during the dry season and rock samples of the area (Fig. 5.17) exemplify such a relationship. The water samples ATN1W and ATN2W were collected on the Serra do Barro Branco Suite (SBBS) (Fig. 5.5), at sites dominated by granodiorite and monzogranite, corresponding to rock samples ATN2R and PIR2R (Mortatti et al., 2019). As shown in Figure 5.17, the two water samples and correlated rocks present similar positive Eu/Eu* anomalies.

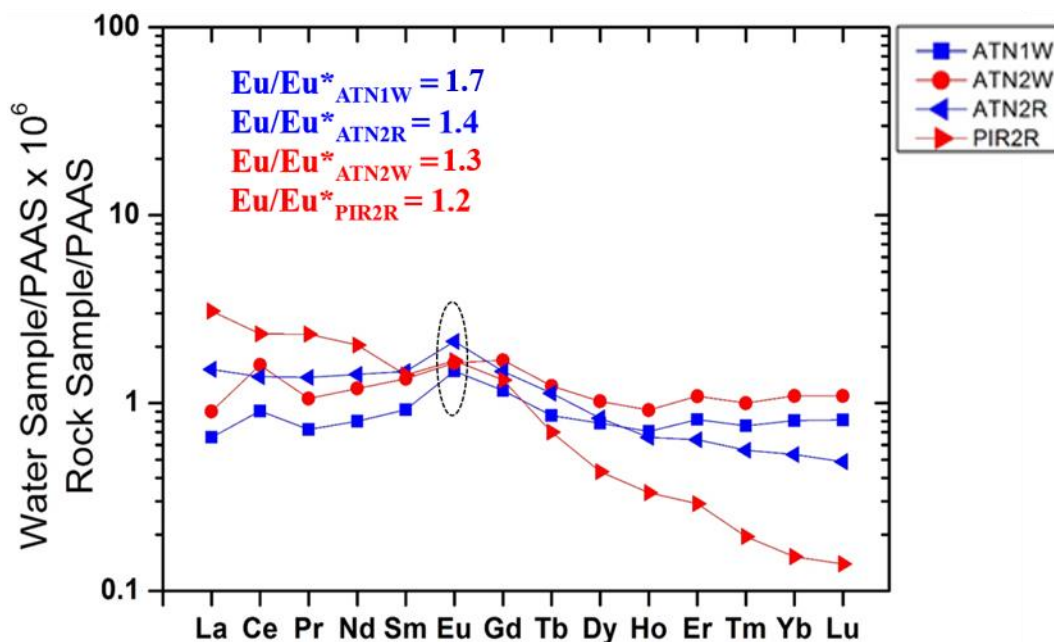


Figure 5.17. REE patterns of two river water samples and rock samples of the same area showing similar Eu anomalies.

Several water samples (ATN3, ATN5, CAC3, ATB1, ATB2, ATB3, JAG2, JAG3, JAG6, JAG7 and JAG8) either or from wet and dry periods, mostly collected at the most lower reaches of each river, presented Gd anomalies (Gd/Gd^* values >1.2 in Tables 5.3 and 5.4). The Gd/Gd^* values varied between approximately 1.25 and 1.67. Anthropogenic Gd anomalies were previously reported by Campos and Enzweiler (2016) in water of the Atibaia river and are related to raw and treated wastewater discharge. The only sample of the Jaguari river measured by Campos and Enzweiler (2016) had an absence of Gd anomaly. The now observed Gd anomalies in samples of the Jaguari river suggests that the introduction of anthropogenic Gd in this river is relatively recent.

5.5. Conclusions

The riverine hydrogeochemistry data of forty-seven water samples collected along the medium size Atibaia and Jaguari watersheds, during a wet and a dry season, revealed a relatively wide compositional range of major ions (TDS=13-131 mg·L⁻¹), in general increasing from upper to lower reaches of the rivers and compositionally related to silicate rock weathering. The highest TDS and DOC values correspond to samples with diffuse anthropogenic inputs from several sources such as small-scale farming, industries, and urban occupation.

The rare earth elements concentrations also presented significant variability ($\sum\text{REE}=50\text{-}1846\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) but correlated with river water turbidity, which exhibited higher totals during the wet period. We suggest that soil and riverbank erosion during rain events associated with more turbulent water flow promotes the particle dispersion and the presence of colloids in the filtered samples. We demonstrate experimentally that such a process can increase both the REE concentrations and give rise to a positive Ce anomaly, which was observed in the majority of our water samples.

Part of the water samples presented shale-normalized La/Yb values enriched in LREE, notably those of the wet season. Frequent positive Eu anomalies reveal that the water REE content derives from silicate rock weathering, specifically from the dissolution of abundant minerals such as feldspars. Samples from the lower river reaches and close to urban areas showed the presence of anthropogenic gadolinium anomalies.

As a whole, the studied rivers exhibited compositional signatures related to lithological control and also from anthropogenic inputs, which increase downstream. The area's crescent demand for drinking water supply implies that more control measures for the catchment's protection are necessary.

Acknowledgments

BCM acknowledges a doctoral scholarship from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES, grant number 1412083). JE acknowledges the support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, grant number 312507/2013-5) and The São Paulo Research Foundation (FAPESP, grant number 2012/05024-2). BCM and JE also recognize the logistical support from the Piracaia City Hall and their Department of Agriculture and Supply, Extrema Environmental Department, the Camanducaia Forest Institute (IEF) and SABESP.

References

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., Potts, P.J., 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from Southwest England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 149-165.
- ANA - National Water Agency of Brazil, 2017. Banco de Dados da Hidroweb, version 2.0.0.1. Available at: www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medições_historicas_abas.jsf (in Portuguese). Accessed on: 02/12/2017.
- Armand, R., Cherubini, C., Tuduri, J., Pastore, N., Pourret, O., 2015. Rare earth elements in French stream waters – Revisiting the geochemical continental cycle using FOREGS dataset. *Journal of Geochemical Exploration*, 157, 132-142.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), 387-406.
- Bau, M. and Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245-255.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 67-77.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology*, 37(3), 521-552.
- Bluth, G.J.S. and Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2341-2359.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 781-795.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P., 1998. Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2), 273-299.
- Campos, F.F., 2014. Anomalias Antrópicas de Gadolínio e Distribuição dos Elementos Terras Raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP) (in Portuguese). Master's dissertation, Geosciences Institute, University of Campinas, Campinas, Brazil, 86 p.
- Campos, F.F. and Enzweiler, J., 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188:281.
- CBH-PCJ - Committee of Hydrographic Basins of Piracicaba, Capivari and Jundiáí rivers, 2016. Available at: www.agenciapcj.org.br/docs/relatorios/relatorio-situacao-2017.pdf (in Portuguese). Accessed on: 12/4/2017.

- Chen, L., Ma, T., Du, Y., Xiao, C., 2017. Dissolved rare earth elements of different waters in Qaidam Basin, northwestern China. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 61-64.
- Cotta, A.J.B. and Enzweiler, J., 2012. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(1), 27-50.
- DAEE - Water and Energy Resources Department, 2016. Banco de Dados Hidrológicos, version 171017.1. Available at: www.hidrologia.dae.gov.br (in Portuguese). Accessed in: 02/12/2017.
- Deberdt, S., Viers, J., Dupré, B., 2002. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2), 147-160.
- Demamoro, A.C., Laurentis, G.L., Bettine, S.C., 2013. Environmental scenarios in the Atibaia river basin (in Portuguese). *Engenharia Sanitária e Ambiental* (in Portuguese), 18(1), 27-37.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 604 p.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142, 141-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4), 3-30.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace Elements in River Waters. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 195-232. ISBN: 9780080983004.
- Gameiro, M. S. and Suguio, K., 2008. Geoenvironmental problems provoked by urban expansion in the Bragança Paulista municipality, São Paulo State (in Portuguese). *Revista UNG - Geociências*, 1, 48-63.
- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. W.W. Norton & Co., New York, 397 p. ISBN: 9780393099591.
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962), 1088-1090.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.

- 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.
- Henderson, P., 1984. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: Henderson, P. (Ed.), *Developments in Geochemistry 2: Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 1-32. ISBN: 9781483289779.
- Hu, Y., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., del Castillo, P., Japenga, J., 1998. Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 373, 95-105.
- Katsoyiannis, A. and Samara C., 2007. The Fate of Dissolved Organic Carbon (DOC) in the Wastewater Treatment Process and its Importance in the Removal of Wastewater Contaminants. *Environmental Science and Pollution Letters*, 14, 284-292.
- Katz, B.G. and Collins, J.J., 1998. Evaluation of Chemical Data from Selected Sites in the Surface-Water Ambient Monitoring Program (SWAMP) in Florida. USGS - United States Geological Survey, Tallahassee, Florida, USA, 51 p.
- Keasler, K.M. and Loveland, W.D., 1982. Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 68-72.
- Klungness, G.D. and Byrne, R.H., 2000. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, 19, 99-107.
- Kraemer, D., Kopf, S., Bau, M., 2015. Oxidative mobilization of cerium and uranium and enhanced release of “immobile” high field strength elements from igneous rocks in the presence of the biogenic siderophore desferrioxamine B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 263-279.
- Kulaksiz, S. and Bau, M., 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 361-371.
- Kulaksiz, S. and Bau, M., 2011. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 37, 973-979.
- Kulaksiz, S. and Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.
- Lanza, D.A., 2010. Mapeamento e análise do uso atual da terra na bacia hidrográfica do rio Atibaia, Estado de São Paulo (in Portuguese). XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas-SP, Brasil.

- Lawrence, M.G. and Kamber, B.S., 2006. The behavior of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Marine Chemistry*, 100(1-2), 147-161.
- Lawrence, M.G., Jupiter, S.D., Kamber, B.S., 2006. Aquatic geochemistry of the rare earth elements and yttrium in the Pioneer River catchment, Australia. *Marine and Freshwater Research*, 57, 725-736.
- Liu, X., Byrne, R.H., Schijf, J., 1997. Comparative Coprecipitation of Phosphate and Arsenate with Yttrium and the Rare Earths: The Influence of Solution Complexation. *Journal of Solution Chemistry*, 26(12), 1187-1198.
- Luo, Y-R. and Byrne, R.H., 2000. The Ionic Strength Dependence of Rare Earth and Yttrium Fluoride Complexation at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, 29(11), 1089-1099.
- Luo, Y-R. and Byrne, R.H., 2004. Carbonate Complexation of Yttrium and the Rare Earth Elements in Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), 691-699.
- Ma, J.L., Wei, G.J., Xu, Y.G., Long, W.G., Sun, W.D., 2007. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3223-3237.
- Martin, J.-M., Høgdahl, O., Philippot, J.C., 1976. Rare Earth Element Supply to the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 81(18), 3119-3124.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineralogy*, 21(1), 169-200.
- Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *Comptes Rendus Geoscience*, 347, 284-293.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical 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: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 207-223. ISBN: 0-08-044340-0.
- Morais, S.M., 1999a. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Campinas (SF.23-Y-A), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 40 p.
- Morais, S.M., 1999b. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Guaratinguetá (SF.23-Y-B), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 41 p.
- Morais, S.M., 1999c. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha Santos (SF.23-Y-D), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 47 p.

- Mortatti, B.C., Mendes, L.C., Enzweiler, J., 2019. Rare Earth Element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). Manuscript submitted for publication.
- Négre, P., 2006. Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21, 1432-1454.
- Oliveira, H., Mortatti, J., Moraes, G.M., Vendramini, D., Campos, K.B.G., 2014. Caracterização hidrogeoquímica da carga dissolvida nas bacias dos rios Jundiá e Capivari, São Paulo (in Portuguese). *Geociências-UNESP*, 33(2), 278-297.
- Reeder, S.W., Hitchon, B., Levinson, A.A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River Drainage Basin, Canada: 1. Factors controlling inorganic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26, 825-865.
- Robson, A.J., Neal, C., Hill, S., Smith, C.J., 1993. Linking variations in short- and medium-term stream chemistry to rainfall inputs – some observations at Plynlimon, Mid-Wales. *Journal of Hydrology*, 144, 291-310.
- Sabaris, T.P.P. and Bonotto, D.M., 2011. Sedimentation rates in Atibaia River basin, São Paulo State, Brazil, using ^{210}Pb as geochronometer. *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 275-288.
- Sabesp - Basic Sanitation Company of São Paulo State. Available at: <http://site.sabesp.com.br/site/Default.aspx> (in Portuguese). Accessed on: 11/24/2017.
- Sachs, L.L.B., 1999. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Projeto de Integração Geológica da Folha São Paulo (SF.23-Y-C), escala 1:250000 (in Portuguese). Brazilian Geological Survey (CPRM), São Paulo, Brazil, 36 p.
- Schijf, J. and Byrne, R.H., 2004. Determination of $\text{SO}_4\beta_1$ for yttrium and the rare earth elements at $I = 0.66 \text{ m}$ and $t = 25^\circ\text{C}$ – Implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2825-2837.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The Aquatic Chemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1, 1-34.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., Szymczak, R., Casey, K., 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68(1-2), 39-57.
- Silva, G.D., 2012. A dinâmica temporal da vulnerabilidade ambiental do Sistema Cantareira: o caso de duas sub-bacias hidrográficas formadoras do Reservatório Jaguari-Jacaré (in Portuguese). Master's dissertation, Environmental Engineering Sciences, São Carlos School of Engineering - University of São Paulo, São Carlos, Brazil, 147 p.
- Silva, G.P.R., Etchebere, M.L., Saad, A.R., Franco-Magalhães, A.O.B., 2012. Analysis of segmented stream-profile for morphotectonic evaluation of the upper Jaguari River Hydrographic Basin, São Paulo - Minas Gerais State border, Southeastern Brazil (in Portuguese). *Geociências-UNESP*, 31(2), 259-271.

- Smith, C. and Liu, X-M., 2018. Spatial and temporal distribution of rare earth elements in the Neuse River, North Carolina. *Chemical Geology*, 488, 34-43.
- Smolders, A.J.P., Hudson-Edwards, K.A., Van der Velde, G., Roelofs, J.G.M., 2004. Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). *Applied Geochemistry*, 19(11), 1745-1758.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M., 1983. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research*, 88(C14), 9671-9688.
- Steinmann, M. and Stille, P., 2008. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chemical Geology*, 254, 1-18.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 70-78.
- Tardy, Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chemical Geology*, 7, 253-271.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 p. ISBN: 978-0632011483.
- Traldi, M., 2010. Uso e ocupação irregular de terras na bacia do Atibaia - Caracterização e mapeamento (in Portuguese). XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas-SP, Brasil.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology*, 160, 139-158.
- USGS - United States Geological Survey, 2005. Ch. 1 - Preparations for water sampling. In: *National Manual for the Collection of Water-Quality Data*. Available at: <https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter1/pdffiles/Ch1.pdf>. Accessed on: 3/5/2016.
- Vázquez-Ortega, A., Huckle, D., Perdrial, J., Amistad, M.K., Durcik, M., Rasmussen, C., McIntosh, J., Chorover, J., 2016. Solid-phase redistribution of rare earth elements in hills slope pedons subjected to different hydrologic fluxes. *Chemical Geology*, 426, 1-18.
- Vercellino, R.A., Salemi, L.F., Andrade, T.M.B., Silva, R.W.C., Vidas, N.B., Camargo, P.B., 2015. Efluentes de estação de tratamento de esgoto: efeito sobre a qualidade de água de um rio de pequeno porte (in Portuguese). *Nativa*, 3(2), 131-134.

- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-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, 181-206.
- Whately, M. and Cunha, P., 2007. Um olhar sobre o maior manancial de água da região metropolitana de São Paulo. Resultados do diagnóstico socioambiental participativo do Sistema Cantareira (in Portuguese). Instituto Socioambiental, São Paulo, 67 p.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1729-1747.
- Xu, Z. and Han, G., 2009. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, 24, 1803-1816.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimbürger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T.C.C., Seidel, J.-L., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., Sonke, J.E., 2013. A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449-467.
- Zăvoianu, I., 1985. The Drainage Basin as a System Unit. In: Zăvoianu, I. (Ed.), *Developments in Water Science: Morphometry of Drainage Basins*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 9-25. ISBN: 978-0-444-99587-0.

6. MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PELA BIOTA NA INTERFACE ROCHA-SOLO-ÁGUA

Artigo 3 “Lixiviação de elementos terras raras de rochas metamórficas e ígneas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil) na presença do sideróforo Desferrioxamina B”

6.1. Introdução

A avaliação geoquímica do processo de interação água-rocha permite identificar e quantificar as taxas de alteração de rochas em bacias de drenagem, que por sua vez dependem dos mecanismos de dissolução de minerais e a formação de novas fases. Sob condições naturais, podem ser esperadas múltiplas reações e de variada complexidade entre as diferentes espécies químicas presentes. Em termos amplos, estas incluem os constituintes dissolvidos inorgânicos e orgânicos, os dispersos e as fases sólidas, especialmente as superfícies destas que interagem com o meio aquoso.

Estudos experimentais em laboratório podem auxiliar no entendimento acerca da reatividade dos minerais. O processo de intemperismo das rochas pode ser comparado a um experimento de lixiviação, onde a água corresponde ao lixiviado e o solo à fase residual das rochas (Aubert et al., 2001). Na literatura há muitos resultados de experimentos em que foi avaliada a solubilidade de constituintes de minerais e rochas sob variadas condições. Dentre eles, há alguns sobre os elementos terras raras (ETR), cuja abundância na crosta superior é um pouco maior que uma centena de partes por milhão (Rudnick e Gao, 2003). Os ETR são pouco solúveis no meio natural e classificados como não móveis, comparativamente à solubilidade de outros elementos da tabela periódica (Gaillardet et al., 2014).

Dentre os minerais formadores de rochas, somente a hornblenda contém quantidades significativas de ETR (Harlavan e Erel, 2002). Mas os minerais acessórios, como a titanita, allanita, epidoto, apatita, zircão e monazita hospedam as maiores quantidades de ETR. Portanto pode ser esperado que a solubilidade relativa destes minerais atue como um dos principais fatores de controle da transferência dos ETR das rochas para o meio líquido. Outros aspectos que podem afetar os resultados são os reagentes e as condições empregadas nos experimentos.

Há autores que empregaram a água destilada (Shibata et al., 2006), HCl em várias concentrações e também ácidos orgânicos (Goyne et al., 2010). Harlavan e Erel (2002)

realizaram ensaios de lixiviação de amostras de rochas graníticas com HCl $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, isto é, a $\text{pH} < 1$. Numa primeira etapa da dissolução os ETR foram preferencialmente lixiviados a partir dos minerais acessórios e com diferentes padrões de distribuição quando comparados com a rocha original. Os resultados desses experimentos concordaram com as observações de campo para a maioria dos solos desenvolvidos sobre a mesma rocha.

O uso de reagentes orgânicos é justificado porque bactérias, fungos, líquens e plantas produzem ácidos orgânicos que aumentam a solubilidade e mobilidade dos elementos (Hausrath et al., 2009). Estes autores realizaram ensaios de lixiviação em coluna com amostras de basalto e granito sem e com citrato $0,01 \text{ M}$ a $\text{pH} 6,0$ por 45 semanas. As taxas de dissolução observadas de vários elementos, dentre eles, Y, La e Ce, na presença de citrato foram significativamente maiores e, para o granito, este resultado foi associado à maior solubilidade de apatita, titanita e hornblenda naquela condição, uma vez que as constantes de estabilidade elemento-citrato são elevadas.

Sideróforos são ligantes de baixo peso molecular ($400\text{-}2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Benite e Machado, 2002) excretados por bactérias, fungos e gramíneas com a função de sequestrar e transportar Fe^{3+} em condições de deficiência desta espécie. As concentrações de sideróforos empregadas nos experimentos de lixiviação são elevadas comparadas às naturais em águas e solos (Kraemer et al., 2015; Powell et al., 1980), entretanto localmente, como na rizosfera os teores de fitosideróforos na solução do solo podem atingir valores da ordem de 1 mM (Roemheld, 1991). Dentre os sideróforos excretados por bactérias encontram-se as ferrioxiaminas cujo ligante é o grupo hidroxamato, derivado do ácido hidroxâmico, de fórmula geral R-CO-NH-OH . A desferrioxamina-B (DFOB) é uma ferrioxiamina que além de extrair Fe de minerais também pode formar quelatos muito estáveis com os ETRY e promover a oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} (Yoshida et al., 2004; Christenson e Schijf, 2011). A Figura 6.1 ilustra a complexação dos ETR^{3+} pela molécula do DFOB.

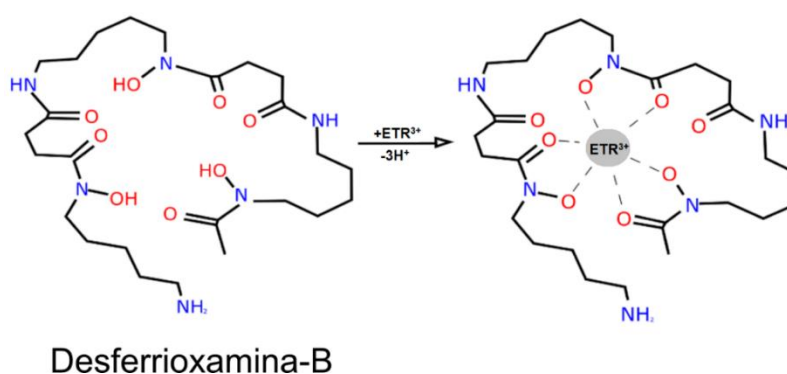


Figura 6.1 - Reação de complexação da desferrioxamina B (DFOB) com os ETR^{3+} . Fonte: Modificado de Dux et al. (2009).

Em experimentos de incubação de cinzas vulcânicas Bau et al. (2013) mostraram que esses quelantes biogênicos além de aumentarem a biodisponibilidade do Fe^{3+} , afetaram os padrões de distribuição dos ETRY nos lixiviados (enriquecimento de ETR pesados em relação aos leves e anomalias positivas de Ce). Efeitos semelhantes foram observados por Kraemer et al. (2015) em experimentos com amostras de rochas ígneas (basalto, andesito e granito).

O objetivo desta etapa da pesquisa foi avaliar a potencial contribuição do sideróforo DFOB na mobilização dos ETRY em amostras de rochas metamórficas e ígneas oriundas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil). Os resultados obtidos auxiliaram no entendimento das assinaturas de fracionamento dos ETRY promovidas pela biota na interface rocha-solo-água da área estudada.

6.2. Materiais e Métodos

6.2.1. Amostras

Amostras de rochas metamórficas e ígneas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil), previamente caracterizadas (Mortatti et al., 2019) foram utilizadas nos ensaios de lixiviação com DFOB. Litotipos metamórficos são dominantes na sub-bacia do Atibaia, enquanto que no Jaguari predominam rochas ígneas (Mortatti et al., 2019).

As Tabelas 6.1 e 6.2 listam, respectivamente, as amostras de rochas metamórficas e ígneas empregadas nos experimentos do presente trabalho. As assembleias mineralógicas das respectivas amostras, as estimativas de suas proporções minerais bem como a denominação de cada litotipo são informações que se encontram reunidas nas tabelas citadas anteriormente. Os litotipos metamórficos englobam principalmente orto e paragneisses além de uma amostra de quartzito (Tabela 6.1). As rochas ígneas incluem predominantemente granitoides de composições granodioríticas a graníticas além de uma amostra de quartzo monzodiorito (Tabela 6.2). Maiores informações sobre as características petrográficas e geoquímicas das amostras encontram-se em Mortatti et al. (2019).

6.2.2. Experimental

Os ensaios de lixiviação foram realizados conforme Kraemer et al. (2015). Alíquotas (1,0 g) das amostras de rocha pulverizada foram transferidas para frascos (125 mL) de polietileno de baixa densidade (LDPE) previamente limpos (HNO_3 0,5 mol·L⁻¹ + HF 0,01 mol·L⁻¹). Os experimentos de lixiviação com DFOB foram realizados com soluções aquosas

deste reagente em duas concentrações 1,0 e 0,1 mmol·L⁻¹ preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ·cm⁻¹, *Milli-Q*[®]). O mesilato de desferrioxamina B foi empregado a partir de ampolas (500 mg) do medicamento Desferal[®] (*Novartis AG*).

Alíquotas (50 mL) da solução de DFOB foram adicionadas aos frascos com amostra, isto é, na razão rocha/solução 20 g·L⁻¹. Os frascos foram dispostos em mesa agitadora horizontal e agitados em rotação de 180 rpm por 24 h. A dispersão foi filtrada em membranas hidrofílicas (*Millex-GP*, *Millipore*[™]) de 0,22 μm acopladas a seringas. Uma alíquota de 15 mL do filtrado foi acidificada com HNO₃ ultrapuro e analisada em espectrômetro de massas por plasma indutivamente acoplado (Q-ICP-MS, *XSeries II - Thermo Fisher Scientific*) para obter as concentrações lixiviadas de ETRY e de outros elementos.

Tabela 6.1 - Lista das amostras de rochas metamórficas, assembleias mineralógicas determinadas em análise petrográfica (negrito) e seus respectivos valores de composição modal (% de peso), conforme Mortatti et al. (2019).

Amostra	Litotipo	Mineralogia e Composição modal [% de peso]
ATB1	muscovita quartzito	quartzo (75); muscovita (21); flogopita (1); magnetita (1); grafita (0,5); rutilo (0,2)
ATB4	biotita ortogneisse	plagioclásio (42); quartzo (30); eastonita (9); K-feldspato (9); almandina (4); magnetita (2); ilmenita (2); apatita (1); pirita (0,2); zircão (0,03)
ATB5	biotita- hornblenda- cordierita paragneisse	quartzo (48); plagioclásio (15); cordierita (12); K-feldspato (10); annita (7); Mg-hornblenda (4); magnetita (2); ilmenita (1); espessartita (0,4); pirita (0,05); zircão (0,02)
BEC2	clinopiroxênio -hornblenda- biotita ortogneisse	plagioclásio (26); quartzo (24); K-feldspato (23); muscovita (8); Mg-hornblenda (7); annita (6); aegirina (4); rutilo (0,8); apatita (0,7); espessartita (0,2); pirita (0,08); zircão (0,07)
BEC4	hornblenda- biotita ortogneisse	plagioclásio (56); quartzo (13); K-feldspato (10); cummingtonita (8); annita (7); magnetita (3); rutilo (1); apatita (0,6); espessartita (0,4); zircão (0,03); pirita (0,01)
BEC5	hornblenda- biotita gnaisse granítico	K-feldspato (36); quartzo (31); plagioclásio (28); magnetita (3); eastonita (1); Fe-hornblenda (1); rutilo (0,4); apatita (0,2); zircão (0,07); espessartita (0,05); allanita (0,04)
CAC1.5	muscovita- biotita paragneisse	quartzo (27); K-feldspato (25); plagioclásio (23); annita (9); eastonita (7); titanita (4); aluminoceladonita (2); apatita (2); magnetita (0,1); allanita (0,1); zircão (0,06)
PIR1	biotita- muscovita plagioclásio quartzito	quartzo (72); plagioclásio (17); muscovita (4); eastonita (2); K- feldspato (2); annita (1); magnetita (0,7); rutilo (0,2); lazulita (0,1); zircão (0,03)

Tabela 6.2 - Lista das amostras de rochas ígneas, assembleias mineralógicas determinadas em análise petrográfica (negrito) e seus respectivos valores de composição modal (% de peso), conforme Mortatti et al. (2019).

Amostra	Litotipo	Mineralogia e Composição modal [% de peso]
NBJ1	biotita-hornblenda monzogranito	plagioclásio (36); quartzo (31); K-feldspato (26); eastonita (2); annita (1); riebeckita (1); sillimanita (1); ilmenita (0,3); apatita (0,2); muscovita (0,06); espessartita (0,02); zircão (0,02); piritita (0,003)
NBJ4	biotita monzogranito	plagioclásio (38); quartzo (32); K-feldspato (25); eastonita (1); sillimanita (1); almandina (1); magnetita (0,7); apatita (0,2); rutilo (0,1); zircão (0,02); muscovita (0,01)
ATN2	biotita-hornblenda granodiorito	plagioclásio (42); quartzo (20); K-feldspato (16); eastonita (9); Fe-hornblenda (8); andradita (3); apatita (0,6); magnetita (0,6); rutilo (0,6); zircão (0,04); piritita (0,04)
PIR2	muscovita-biotita monzogranito	plagioclásio (32); K-feldspato (30); quartzo (26); almandina (4); eastonita (3); muscovita (3); magnetita (1); rutilo (0,5); apatita (0,4); zircão (0,05)
ATB2	muscovita monzogranito	plagioclásio (37); quartzo (34); K-feldspato (26); epidoto (0,7); Mg-clorita (0,4); muscovita (0,4); ilmenita (0,3); monazita (0,04)
ATB3	biotita monzogranito	plagioclásio (33); quartzo (31); K-feldspato (26); eastonita (4); almandina (3); epidoto (2); ilmenita (0,5)
ATB6	hornblenda-biotita-muscovita monzogranito	K-feldspato (34); quartzo (30); plagioclásio (28); muscovita (3); annita (2); magnetita (1); Mg-hornblenda (1); ilmenita (0,5); apatita (0,1); zircão (0,05)
BEC1	hornblenda-biotita granodiorito	plagioclásio (31); K-feldspato (22); quartzo (22); eastonita (10); Fe-hornblenda (8); titanita (4); magnetita (2); apatita (1); zircão (0,04)
BEC3	biotita-hornblenda-quartzo monzodiorito	plagioclásio (38); riebeckita (15); pargasita (14); eastonita (12); K-feldspato (9); quartzo (6); magnetita (2); rutilo (2); apatita (1); zircão (0,06)
CAC0	hornblenda-biotita monzogranito	plagioclásio (32); K-feldspato (32); quartzo (23); magnetita (5); eastonita (5); apatita (1); Fe-hornblenda (1); rutilo (0,9); zircão (0,08)
CAC2	hornblenda-muscovita monzogranito	K-feldspato (32); quartzo (32); plagioclásio (26); muscovita (5); Mg-hornblenda (2); magnetita (0,8); annita (0,3); ilmenita (0,3)
CAC1	clinopiroxênio-hornblenda-biotita monzonito	plagioclásio (38); K-feldspato (35); siderofilita (8); Mg-hornblenda (6); aegirina (4); quartzo (3); schorlita (2); ilmenita (2); apatita (0,5); zircão (0,08); piritita (0,03)

O pH da solução de DFOB foi medido antes e após os ensaios de lixiviação em alíquotas filtradas adicionais (40 mL) em medidor de pH (*G20, Mettler Toledo*) ou com indicador de pH (*MColorpHast™*).

Com o intuito de avaliar a capacidade de mobilização dos ETRY pela solução de DFOB, extrações também foram realizadas com HCl ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, *Milli-Q®*), nas mesmas condições experimentais. As concentrações do sideróforo empregadas nos experimentos foram as mesmas de Kraemer et al. (2015) ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) típicas de solos ricos em material orgânico. No entanto, as concentrações de sideróforo em geral e especialmente em águas naturais são menores ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ até $10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Roemheld, 1991; Kraemer, 2004).

O controle de qualidade dos ensaios de lixiviação do DFOB envolveu a análise de brancos de laboratório e do próprio sideróforo ($1,0$ e $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e da solução de HCl ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), além da medição de materiais de referência certificados (SLRS-5) e de duplicatas das amostras.

6.3. Resultados e Discussão

6.3.1. Garantia de qualidade

Os resultados das concentrações de Al, Fe, Zr e ETRY nas amostras dos brancos de laboratório, brancos do DFOB (1 e $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), brancos do HCl ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), bem como os valores obtidos e compilados para a amostra de referência SLRS-5 se encontram listados na Tabela 6.3.

Os baixos valores obtidos para os brancos de laboratório indicam que os procedimentos adotados durante as etapas experimentais não introduziram quantidades significativas de Al, Fe, Zr e ETRY nas amostras analisadas. Os resultados dos brancos do DFOB (1 e $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) evidenciam que o seu conteúdo de ETRY se encontra muito próximo dos respectivos limites de detecção. Num cenário similar, o branco do HCl ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) também exibiu valores abaixo dos limites de detecção para os ETRY.

Os valores médios de Al, Fe, Zr e ETRY obtidos e compilados para a amostra de referência SLRS-5 (Yeghicheyan et al., 2013) mostraram boa concordância, conforme observado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Concentrações de Al, Fe, Zr e ETRY ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) nos brancos de laboratório, brancos do DFOB (1 e 0,1 mM), brancos de HCl (1 mM) além dos valores médios obtidos ($n = 3$) e compilados (Yeghicheyan et al., 2013) para o material de referência SLRS-5.

Amostra	Branco de laboratório				Branco do DFOB			Branco HCl	SLRS-5	
	BR1	BR2	BR3	BR4	1 mM	0,1 mM	0,1 mM	1 mM	Obtido ($\bar{x} \pm 2s$)	Compilado (Pub. \pm U)
Al	nd	nd	nd	nd	0,137	0,583	0,913	<LD	46,9 \pm 5,3	48,7 \pm 7,9
Fe	nd	nd	nd	nd	<LD	0,783	<LD	<LD	99,4 \pm 2,7	91,4 \pm 12,7
Zr	0,012	0,009	0,008	0,009	0,008	0,002	0,002	<LD	0,032 \pm 0,007	-
La	0,002	0,002	0,003	0,005	<LD	0,001	0,003	<LD	206,8 \pm 6,0	207,2 \pm 12,8
Ce	0,003	0,002	0,004	0,011	<LD	0,007	0,001	<LD	256,5 \pm 8,4	252,3 \pm 59,7
Pr	<LD	<LD	<LD	0,002	<LD	0,0003	0,001	<LD	46,9 \pm 0,6	49,1 \pm 7,2
Nd	0,002	0,001	0,001	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	195,0 \pm 13,6	192,1 \pm 46,4
Sm	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	31,3 \pm 4,6	33,7 \pm 4,4
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	6,2 \pm 0,1	6,1 \pm 1,1
Gd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0005	<LD	<LD	26,6 \pm 2,7	26,7 \pm 4,4
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,2 \pm 1,9	3,4 \pm 0,6
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	19,2 \pm 0,1	19,1 \pm 2,0
Y	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0006	0,002	<LD	0,139 \pm 0,052	0,112 \pm 0,009
Ho	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,9 \pm 0,9	3,7 \pm 0,4
Er	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	11,3 \pm 0,6	10,9 \pm 1,2
Tm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,6 \pm 0,4	1,5 \pm 0,5
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,0 \pm 0,3	10,1 \pm 1,6
Lu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,6 \pm 0,3	1,7 \pm 0,4

\bar{x} = média; s = desvio padrão; Pub. = valores publicados e suas respectivas incertezas expandidas (U) para SLRS-5 de acordo com Yeghicheyan et al. (2013); nd = não determinado; <LD = abaixo dos limites de detecção ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$): Al = 0,1; Fe = 0,5; Zr = 0,001; La = 0,0007; Ce = 0,0008; Pr = 0,0002; Nd = 0,0005; Sm = 0,0004; Eu = 0,0008; Gd = 0,005; Tb = 0,0004; Dy = 0,0002; Y = 0,0015; Ho = 0,00004; Er = 0,0001; Tm = 0,00002; Yb = 0,00006; Lu = 0,0001.

Os resultados da lixiviação de amostras com água ultrapura, HCl ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e DFOB (1 e $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentados na Tabela 6.4 mostram valores baixos de ETRY extraídos em duas das amostras (BEC2 e BEC3), enquanto que a amostra granítica CAC2 exibe valores mais elevados tanto na água como no HCl. Os altos teores de Al, Fe, Zr e ETRY extraídos na solução de HCl ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) em CAC2 representam a média de quatro lixiviações realizadas para confirmar o resultado.

A amostra granítica (CAC2) apresenta maiores valores de extração com HCl em comparação aos valores lixiviados na presença de DFOB ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), com razões de extração HCl/DFOB variando de 2,7 (Yb) a 125 (La) e mediana de 3,5. O elevado valor da razão HCl/DFOB para o La reflete parcialmente o empobrecimento preferencial desse elemento na presença do DFOB (Bau et al., 2013; Kraemer et al., 2015). As altas taxas de extração em CAC2, com HCl, podem ser associadas à maior solubilidade de suas fases minerais ao ataque desse reagente. De acordo com a mineralogia da amostra em questão (Tabela 6.2), o anfibólio (Mg-hornblenda) pode conter elevados teores de ETRY (Bea, 1996) e constitui a principal fonte desses elementos para a solução lixiviada em HCl. Hausrath et al. (2009) também apontam a alta solubilidade da hornblenda para explicar as concentrações de

ETRY observadas em lixiviados na presença de citrato (0,01 M) em rochas graníticas. Para as amostras BEC2 e BEC3 (Tabelas 6.1 e 6.2, respectivamente), apesar da ocorrência de anfibólio e outras fases minerais potencialmente concentradoras de ETRY, os teores desses elementos em HCl foram relativamente baixos, indicando que esse reagente não conseguiu acessar as principais fases minerais que hospedam os ETRY nessas amostras.

Tabela 6.4 - Frações mássicas de Al, Fe, Zr e ETRY ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) de amostras lixiviadas com água ultrapura, HCl ($1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e DFOB (1 e $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Amostras	BEC2 H ₂ O	BEC2 HCl*	BEC3 H ₂ O	BEC3 HCl*	CAC2 H ₂ O	CAC2 HCl* ($\bar{x} \pm s$)	CAC2 DFOB*	CAC2 DFOB**
Al	27258	4947	26356	1103	5816	284794 ± 50672	nd	460
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	84876 ± 3615	nd	1749
Zr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,8 ± 0,1	14,0	2,95
La	0,72	0,97	<LD	<LD	1,52	537 ± 87	4,30	5,90
Ce	1,61	1,46	<LD	<LD	5,36	1662 ± 208	170	69,0
Pr	0,08	0,06	<LD	<LD	0,42	129 ± 25	6,70	1,50
Nd	0,28	0,18	<LD	<LD	1,87	485 ± 97	43,1	6,00
Sm	0,17	0,22	0,09	0,22	0,49	97 ± 22	20,8	1,00
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	26 ± 3	6,15	0,15
Gd	0,02	0,01	<LD	0,04	0,21	83 ± 26	20,3	1,20
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	13 ± 3	3,70	0,08
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	0,21	69 ± 12	23,0	0,70
Y	<LD	0,05	<LD	<LD	0,47	332 ± 55	100	3,00
Ho	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	13 ± 3	4,30	0,08
Er	0,01	0,01	<LD	<LD	0,12	36 ± 8	11,8	0,20
Tm	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003	5 ± 1	1,75	0,04
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	32 ± 6	11,9	0,31
Lu	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	5 ± 1	1,60	0,04

* $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; ** $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, <LD = abaixo dos limites de detecção e nd = não determinado.

6.3.2. Mobilização dos ETRY na presença do DFOB

As frações mássicas de ETRY lixiviadas com DFOB (1 e $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) oriundas de amostras de rochas metamórficas (ATB1 a PIR1) e ígneas (NBJ1 a CAC1) encontram-se nas Tabelas 6.5 e 6.6, respectivamente. Nestas tabelas foram incluídos os totais de ETRY, as razões de fracionamento $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$ dos valores individuais normalizados ao condrito (Sun e McDonough, 1989) além dos valores das anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*), calculadas conforme $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{NC}}/[\text{Pr}_{\text{NC}}^*(\text{Pr}_{\text{NC}}/\text{Nd}_{\text{NC}})]$ (Bau e Dulski, 1996) e $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{NC}}/(\text{Gd}_{\text{NC}}^*\text{Sm}_{\text{NC}})^{0,5}$ (Taylor e McLennan, 1985). Considerou-se como anomalias valores de Ce/Ce^* e $\text{Eu}/\text{Eu}^* \leq 0,8$ e $\geq 1,2$ enquanto que os ETR leves (ETRL) são representados de La a Gd, ao passo que os ETR pesados (ETRP) de Tb a Lu. Os mesmos parâmetros para as amostras de rocha total também se encontram listados nas Tabelas 6.5 e 6.6. As concentrações individuais de ETRY, seus respectivos totais de ETRL e ETRP além dos teores de $\sum\text{ETRY}$

médios para os dois grupos de rochas analisadas são apresentadas na Tabela A1 (Apêndice A3). Os valores de Al, Fe, Zr e pH final das soluções lixiviadas em DFOB 1 e 0,1 mmol·L⁻¹ estão listados na Tabela A2 (Apêndice A3).

Os teores totais de ETRY solubilizados em DFOB 1 mmol·L⁻¹ para as rochas metamórficas (Tabela 6.5) variaram de 21 ng·g⁻¹ (ATB1) a 10198 ng·g⁻¹ (BEC5), o que corresponde a respectivamente 0,02 e 2,3% do conteúdo de ETRY das amostras. O quartzito possui baixo teor de Σ ETRY e dentre os minerais identificados na amostra, o rutilo pode conter quantidades mais expressivas de ETRY (Heaman e Parrish, 1991), o que aliado à baixa solubilidade desta fase pode ser a razão da baixa extração mensurada. Por outro lado, o elevado conteúdo de Σ ETRY lixiviado do gnaiss BEC5 retrata a maior abundância de fases minerais potencialmente concentradoras de ETRY desta rocha, como anfibólio (Fe-hornblenda), apatita, granada e allanita (Tabela 6.1). Ercit (2002) e Price et al. (2005) mencionam que a característica metamórfica, comum em cristais de allanita, torna esta fase susceptível a alteração, o que potencialmente resulta na sua maior tendência à solubilização e poderia explicar os valores obtidos (Peng e Ruan, 1986). Além da allanita, os demais minerais mencionados são relativamente reativos (Velbel, 1999; White e Buss, 2014). Dentre as amostras metamórficas deste estudo o paragnaisse CAC1.5 contém a maior fração mássica de ETRY (814 μ g·g⁻¹), mas somente 0,27% deste total foi extraído pelo DFOB 1 mmol·L⁻¹, apesar da amostra também conter apatita e allanita (Tabela 6.1). Entretanto, um conteúdo expressivo de ETRY da amostra pode estar na titanita, que perfaz 4% da assembleia mineral.

Dentre os lixiviados das rochas ígneas oriundos da extração com DFOB 1 mmol·L⁻¹, a menor concentração de Σ ETRY foi obtida para a amostra de granito NBJ4 (166 ng·g⁻¹), enquanto que a maior extração total desses elementos (12497 ng·g⁻¹) ocorreu na amostra do hornblenda-biotita-muscovita granito ATB6 (Tabela 6.2), o que representa 0,06% e 2,3% do conteúdo de ETRY das respectivas amostras de rocha. Mas proporcionalmente, a maior extração (2,7%) ocorreu na amostra de monzonito CAC1 que contém, dentre outros minerais, apatita.

Tabela 6.5 - Concentrações individuais de ETRY e seus respectivos totais ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), razões de fracionamento $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$, anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*) para os lixiviados de rochas metamórficas (ATB1-PIR1) e ígneas (NBJ1-CAC1) em $\text{DFOB } 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, incluindo dados de rocha total (R) em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

AMOSTRA	ATB1	ATB4	ATB5	BEC2	BEC4	BEC5	CAC1.5	PIR1	NBJ1	NBJ4	ATN2	PIR2	ATB2	ATB3	ATB6	BEC1	BEC3	CAC0	CAC2	CAC1
La	<LD	22,9	57,8	206	4,74	1853	237	18,6	85,2	7,20	793	419	23,6	40,2	243	82,4	66,3	141	4,30	185
Ce	0,79	267	716	1165	24,9	4877	1374	861	188	83,0	3409	1410	468	861	8092	541	912	2310	170	6118
Pr	<LD	18,0	65,7	97,3	3,70	507	86	48,1	19,6	7,70	268	125	36,2	52,3	403	45,2	68,6	150	6,70	299
Nd	0,08	79,1	305,3	357	18,7	1832	286	309	61,5	35,4	852	609	186	252	2052	173	327	681	43,1	1547
Sm	0,17	18,9	63,7	53,3	3,99	236	37,3	107	9,30	8,80	81,8	137	59,7	55,6	470	25,5	64,3	150	20,8	373
Eu	0,03	6,20	12,2	11,4	0,93	19,5	9,12	27,3	2,70	2,50	15,3	34,5	8,18	14,2	31,8	11,6	11,3	19,8	6,15	34,8
Gd	0,53	15,1	42,9	39,8	3,16	184	32,3	98,4	5,80	6,00	28,9	105	49,0	39,1	298	15,0	50,3	130	20,3	279
Tb	0,16	2,59	5,45	4,16	0,38	21,7	3,51	14,3	0,80	0,80	2,40	10,9	9,20	6,30	35,3	2,00	6,80	17,4	3,70	42,7
Dy	1,80	13,7	25,7	17,7	1,86	111	16,13	67,5	3,40	3,00	8,00	45,0	56,8	33,7	166	10,4	37,4	90,1	23,0	226
Y	11,1	61,5	140	78,6	10,00	442	84,7	283	14,6	10,5	27,6	276	321	192	556	51,3	198	476	100	1470
Ho	0,49	2,13	4,19	2,65	0,26	20,2	3,26	10,6	0,40	0,30	1,00	7,40	11,1	5,90	25,6	1,70	6,80	16,7	4,30	40,7
Er	2,02	4,92	10,7	6,08	0,66	51,4	9,82	24,2	1,00	0,60	2,10	16,6	33,4	16,1	62,2	4,50	18,0	44,9	11,8	97,0
Tm	0,41	0,62	1,58	0,62	0,06	5,87	1,30	3,20	0,10	0,10	0,20	1,70	5,72	2,50	7,70	0,60	2,30	5,08	1,75	11,8
Yb	2,82	3,24	9,24	3,80	0,35	32,0	9,06	17,3	0,70	0,40	1,50	7,90	35,0	14,4	48,1	3,80	14,2	28,2	11,9	49,8
Lu	0,43	0,39	1,24	0,47	0,04	4,13	1,65	2,40	0,10	0,05	0,20	1,00	4,91	2,00	5,70	0,60	1,80	3,87	1,60	5,80
ΣETRY	21	516	1462	2044	74	10198	2192	1891	393	166	5491	3204	1308	1587	12497	969	1785	4263	429	10779
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$	nd	5,1	4,5	39	9,8	42	19	0,8	90	14	370	38	0,5	2,0	3,6	16	3,3	3,6	0,3	2,7
Ce/Ce^*	nd	2,0	1,6	1,4	1,1	1,1	1,7	3,6	0,9	1,6	1,3	1,8	2,1	2,5	3,2	1,4	2,0	2,2	5,1	3,3
Eu/Eu^*	0,3	1,1	0,7	0,8	0,8	0,3	0,8	0,8	1,1	1,1	1,0	0,9	0,5	0,9	0,3	1,8	0,6	0,4	0,9	0,3
$\Sigma\text{ETRY}(\text{R})$	135	202	358	515	275	452	814	105	124	264	274	426	127	256	537	390	477	411	66	403
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}(\text{R})$	19	11	13	25	26	52	87	14	72	94	28	197	16	22	35	22	15	14	14	21
$\text{Ce}/\text{Ce}^*(\text{R})$	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	0,9	1,1	0,6	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,4	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1
$\text{Eu}/\text{Eu}^*(\text{R})$	0,6	0,8	0,4	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,5	0,4	0,9	0,8	0,4	0,9	0,4	0,7	0,6	0,8	2,6	1,1

O subscrito NC significa normalizado ao condrito (Sun e McDonough, 1989), $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{NC}}/[\text{Pr}_{\text{NC}}*(\text{Pr}_{\text{NC}}/\text{Nd}_{\text{NC}})]$ (Bau e Dulski, 1996), $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{NC}}/(\text{Gd}_{\text{NC}}*\text{Sm}_{\text{NC}})^{0.5}$ (Taylor e McLennan, 1985), <LD = abaixo do limite de detecção do equipamento e nd = não determinado.

Tabela 6.6 - Concentrações individuais de ETRY e seus respectivos totais ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), razões de fracionamento $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$, anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*) para os lixiviados de rochas metamórficas (ATB1-PIR1) e ígneas (NBJ1-CAC1) em DFOB $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, incluindo dados de rocha total (R) em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

AMOSTRA	ATB1	ATB4	ATB5	BEC2	BEC4	BEC5	CAC1.5	PIR1	NBJ1	NBJ4	ATN2	PIR2	ATB2	ATB3	ATB6	BEC1	BEC3	CAC0	CAC2	CAC1
La	0,37	0,51	5,20	0,50	2,90	36,2	5,45	32,1	2,60	4,60	17,2	26,9	10,5	8,45	151	0,80	0,10	12,7	5,90	191
Ce	1,60	18,4	60,7	83	15,9	1267	90,0	116	23,7	39,9	148	106	438	115	649	44,06	149	72	69	588
Pr	0,11	0,10	1,10	0,20	0,87	9,50	0,77	7,90	0,36	3,90	2,80	5,90	9,95	1,85	29,2	0,30	0,15	2,50	1,50	37,0
Nd	0,66	0,41	4,30	1,15	4,30	44,7	2,11	28,7	1,40	16,1	7,90	22,1	56,4	6,20	98,2	2,01	0,95	9,30	6,00	128
Sm	0,25	0,15	0,66	0,35	1,70	12,3	0,31	4,90	0,46	3,80	0,81	4,10	21,0	0,90	11,5	0,40	0,65	1,30	1,00	16,2
Eu	0,03	0,05	0,07	0,25	0,24	1,40	0,03	1,00	0,13	0,76	0,08	0,68	2,41	0,20	0,71	0,25	0,30	0,24	0,15	1,10
Gd	0,11	0,20	0,81	1,05	1,30	17,1	0,57	4,30	0,42	2,20	1,00	3,80	19,0	0,95	8,30	0,90	1,66	1,40	1,20	12,3
Tb	0,03	<LD	0,04	0,15	0,18	2,40	0,05	0,50	0,04	0,30	0,03	0,37	3,11	0,10	0,76	0,10	0,25	0,18	0,08	1,30
Dy	0,18	0,15	0,32	1,05	0,79	14,5	0,11	2,10	0,35	0,97	0,19	1,80	19,3	0,45	3,4	0,70	1,50	0,80	0,70	6,20
Y	1,30	0,82	1,90	6,82	6,30	66,6	0,73	7,20	1,80	3,30	0,82	7,40	102	2,65	13,2	3,32	9,48	5,20	3,0	41,7
Ho	0,03	0,05	0,05	0,30	0,14	2,80	0,03	0,30	0,05	0,12	0,01	0,23	3,97	0,10	0,53	0,15	0,35	0,17	0,08	1,20
Er	0,12	0,10	0,14	0,80	0,32	7,80	0,07	0,90	0,23	0,20	0,03	0,64	12,06	0,25	1,40	0,35	1,10	0,51	0,20	3,00
Tm	0,03	<LD	0,01	0,10	0,04	0,85	0,01	0,10	0,01	0,02	0,01	0,05	1,76	0,05	0,14	0,05	0,15	0,04	0,04	0,37
Yb	0,23	0,05	0,06	0,80	0,13	4,60	0,06	0,60	0,12	0,11	0,04	0,43	12,0	0,25	0,86	0,35	0,95	0,41	0,31	2,10
Lu	0,02	<LD	0,01	0,15	0,04	0,62	0,01	0,10	0,02	0,02	0,01	0,08	1,86	0,05	0,12	0,05	0,15	0,04	0,04	0,27
ΣETRY	5	21	75	97	35	1488	100	206	32	76	179	181	713	138	968	54	167	107	89	1030
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$	1,1	7,2	63	0,5	16	5,7	63	41	15	29	323	45	0,6	24	125	1,6	0,1	22	14	65
Ce/Ce^*	2,6	23	6,9	75	2,9	20	10	1,7	8,0	1,3	4,8	2,1	7,9	6,6	2,4	31	198	3,3	5,9	1,7
Eu/Eu^*	0,6	0,9	0,3	1,3	0,5	0,3	0,2	0,6	0,9	0,8	0,3	0,5	0,4	0,7	0,2	1,3	0,9	0,5	0,4	0,2
$\Sigma\text{ETRY}(\text{R})$	135	202	358	515	275	452	814	105	124	264	274	426	127	256	537	390	477	411	66	403
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}(\text{R})$	19	11	13	25	26	52	87	14	72	94	28	197	16	22	35	22	15	14	14	21
$\text{Ce}/\text{Ce}^*(\text{R})$	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	0,9	1,1	0,6	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,4	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1
$\text{Eu}/\text{Eu}^*(\text{R})$	0,6	0,8	0,4	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,5	0,4	0,9	0,8	0,4	0,9	0,4	0,7	0,6	0,8	2,6	1,1

O subscrito NC significa normalizado ao condrito (Sun e McDonough, 1989), $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{NC}}/[\text{Pr}_{\text{NC}}^*(\text{Pr}_{\text{NC}}/\text{Nd}_{\text{NC}})]$ (Bau e Dulski, 1996), $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{NC}}/(\text{Gd}_{\text{NC}}^*\text{Sm}_{\text{NC}})^{0,5}$ (Taylor e McLennan, 1985) e <LD = abaixo do limite de detecção do equipamento.

O granito NBJ4 contém granada como principal hospedeiro de ETRY, especialmente dos ΣETRP , cuja extração ($\approx 15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) corresponde a 0,1% dos ETRY da rocha, enquanto o ΣETR extraído foi de somente 0,06%, o que sugere que a dissolução de granada desta amostra foi significativa. A elevada proporção de ETRY lixiviada da amostra do granito ATB6 sugere a dissolução de anfibólio (Mg-hornblenda) e apatita (Tabela 6.2) que são susceptíveis à alteração (Schott et al., 1981; Banfield e Eggleton, 1989; White e Buss, 2014). Em granitos peraluminosos, como a amostra ATB6, os grãos de apatita podem conter 15-20% dos ETRL e 20-25% dos ETRP (Bea, 1996). Ainda segundo o mesmo autor, o anfibólio cálcico (ex. Mg-hornblenda) também é um potencial carreador de ETRL e ETRP, nesta ordem.

Os lixiviados das rochas metamórficas e ígneas em DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentaram concentrações de ΣETRY , expressas pelas médias, de 2300 e $3573 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, o que corresponde a 0,08 e 0,1% do conteúdo total desses elementos nos dois grupos de amostras, respectivamente. A maior extração observada para as rochas ígneas não é justificada pelo seu conteúdo médio de ETRY ($313 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), que é um pouco menor comparado ao das rochas metamórficas ($357 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), conforme a Tabela A1 (Apêndice A3). E individualmente a mobilização promovida pelo DFOB não tem relação com as frações mássicas iniciais de ETRY nas rochas analisadas, mas com a composição mineralógica e reatividade dos minerais nas condições empregadas. Estendendo os resultados para o contexto das duas sub-bacias, se espera que os montantes de ETRY mobilizados via DFOB sejam maiores na sub-bacia do rio Jaguari, onde predominam rochas ígneas, do que na sub-bacia do rio Atibaia, cujo arcabouço geológico é majoritariamente formado de rochas metamórficas.

Os resultados dos ensaios de lixiviação com DFOB $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentaram valores menores de ΣETRY em relação aos obtidos com extratos do mesmo reagente em concentração $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, mas com diferença relativa bastante ampla (2,5 a 55% e mediana de 8,4%). Das rochas metamórficas foram extraídos $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (ATB1) a $1488 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (BEC5), o que representa 24 e 15% dos ΣETRY lixiviados com a solução de DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para o grupo de extratos das rochas ígneas as concentrações totais de ETRY variaram de $32 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (NBJ1) a $1030 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (CAC1) (Tabela 6.6). Dentre as amostras de rochas ígneas, o granito NBJ1 contém um dos menores ΣETRY ($124 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Tabela 6.6), dos quais foram extraídos somente 0,03%. No outro oposto, o monzonito CAC1 contém um dos maiores teores de ΣETRY ($403 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o valor extraído corresponde a 0,26% deste total. Em média, os valores

totais de ΣETRY extraídos das amostras de rochas ígneas é 20% maior em relação ao das metamórficas, apesar dos dois grupos conterem totais médios de ETRY muito próximos.

A capacidade de extração do sideróforo DFOB (1 e 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi avaliada em função dos teores de ΣETRY nos lixiviados de cada amostra. A Figura 6.2 apresenta as razões de extração relativas entre as concentrações do sideróforo utilizadas no presente trabalho. Embora as razões entre as concentrações de DFOB empregadas em nossos experimentos diferirem num fator de 10 vezes, as razões individuais entre os teores de ΣETRY dos lixiviados variaram significativamente, com dependência de suas respectivas composições mineralógicas e da susceptibilidade dessas fases minerais aos ensaios de lixiviação com DFOB.

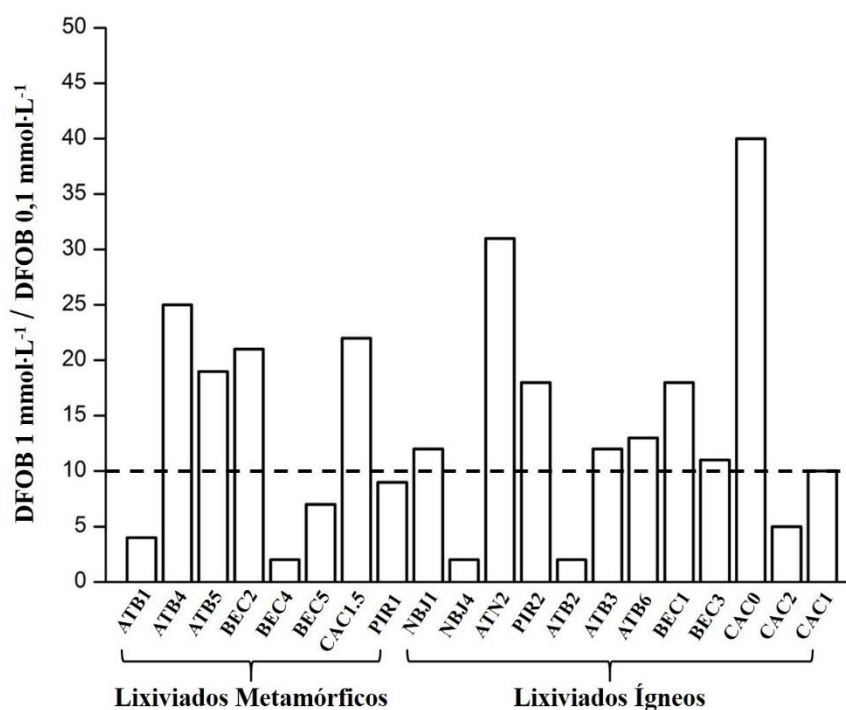


Figura 6.2 - Capacidade de extração relativa, em função do ΣETRY , na presença de DFOB (1 e 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). A linha preta pontilhada marca a razão inicial (10:1) empregada entre as concentrações do sideróforo.

Os lixiviados das rochas metamórficas exibiram razões de extração relativas (DFOB 1/DFOB 0,1) variando de 2% (BEC4) até 25% (ATB4) (Fig. 6.2). Estes dados sugerem que a reação do DFOB com os ETR contidos nos minerais não é estequiométrica, isto é, não depende somente da concentração do reagente, mas das reatividades das fases hospedeiras dos ETRY. Três amostras, uma metamórfica e duas ígneas (BEC4, NBJ4 e ATB2, respectivamente) apresentaram ΣETRY somente duas vezes maior na solução de DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ comparada à solução dez vezes mais diluída. As extrações relativas das três amostras em relação ao conteúdo de ETRY da rocha original foram baixas (0,03 a 1% em

DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), o que indica que as fases que reagem com o extrator biogênico DFOB são limitantes para a solubilização. Sugere-se que nessas amostras, as fases portadoras de ETRY lixiviadas, apesar de pouco abundantes, são relativamente reativas. Tentativamente pode-se atribuir esta interpretação à presença de apatita em BEC4 e NBJ4 e epidoto em ATB2.

A proporção de ΣETRY extraída pela solução mais diluída de sideróforo nas amostras de quartzito ATB1 e de monzogranito CAC2 foi aproximadamente um quinto da solubilizada pela solução mais concentrada, enquanto para o gnaisse BEC5 ela foi de 15%. As concentrações absolutas lixiviadas desta última amostra estão dentre as mais elevadas, o que pode ser atribuído à dissolução de allanita, apatita e granada, conforme a sua composição modal. As amostras de monzonito CAC1 e monzogranito ATB6 também apresentaram concentrações expressivas nos lixiviados, possivelmente devido à dissolução de hornblenda e apatita.

Grew et al. (2010) também mostra que a composição da granada numa mesma rocha pode variar de grão para grão. Ademais grãos individuais podem apresentar diferentes padrões de zoneamento da borda para o centro. Esta heterogeneidade composicional pode influenciar na quantidade de ETRY extraídos entre replicatas da mesma amostra.

6.3.3. Fracionamento dos ETRY na presença do DFOB

Os padrões de distribuição dos ETRY para as amostras metamórficas e ígneas são apresentados nas Figuras 6.3 e 6.4, respectivamente. As concentrações de ETRY foram normalizadas pelos valores do condrito (Sun e McDonough, 1989) e representam as distribuições na rocha total e nos ensaios de lixiviação com DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

O padrão de distribuição dos ETRY para as rochas metamórficas apresentou enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP (Fig. 6.3) com razão de fracionamento $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NC}}$ de 31 (valor médio). As amostras individuais exibiram intervalo de fracionamento de 11 (ATB4) até 87 (CAC1.5), conforme expresso na Tabela 6.5. As rochas metamórficas não apresentaram anomalias de Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1,0$; valor médio) porém exibiram discretas anomalias negativas de Eu (valor médio de $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,7$).

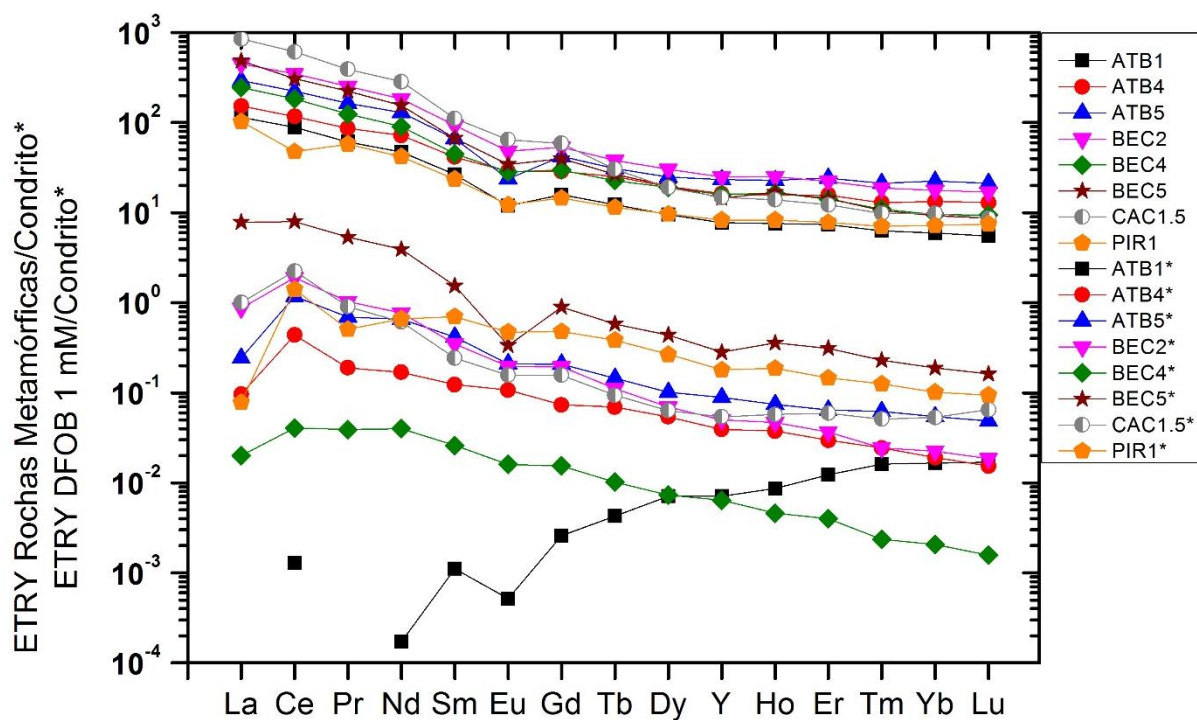


Figura 6.3 - Padrões de distribuição dos ETRY (normalizados ao condrito) para as rochas metamórficas e seus respectivos lixiviados em DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. *DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores do condrito são de Sun e McDonough (1989).

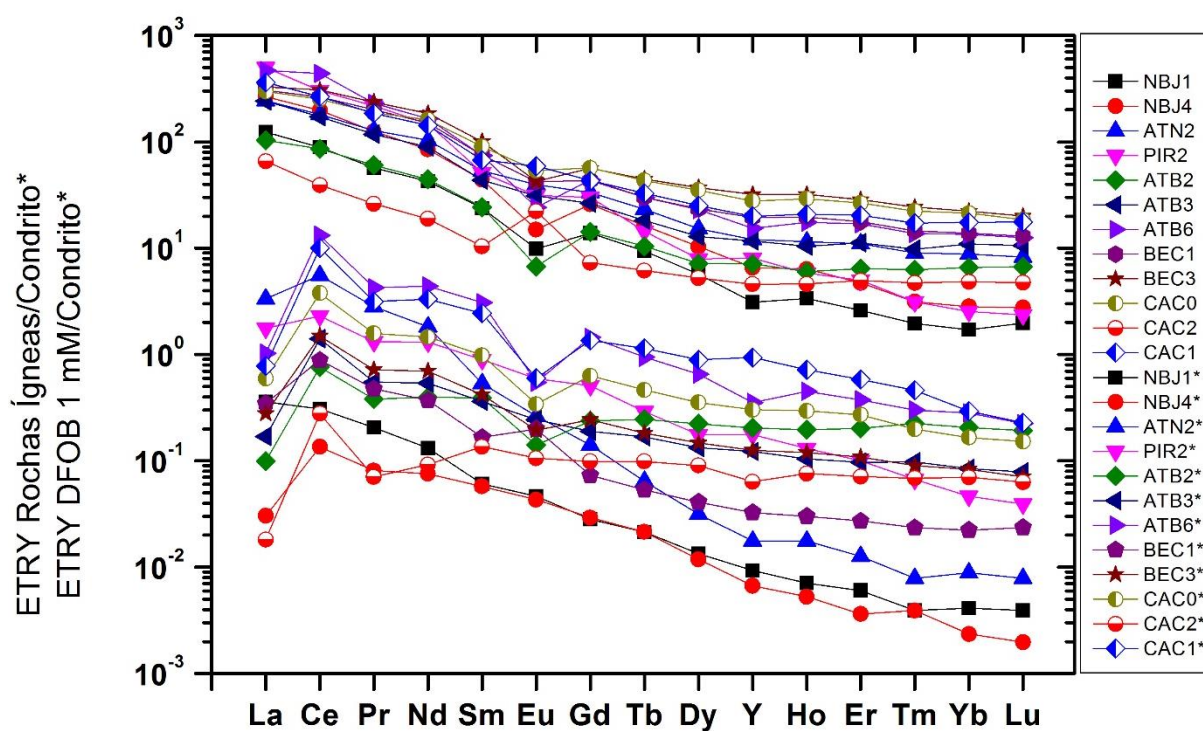


Figura 6.4 - Padrões de distribuição dos ETRY (normalizados ao condrito) para as rochas ígneas e seus respectivos lixiviados em DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. *DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores do condrito são de Sun e McDonough (1989).

Os litotipos ígneos também mostraram similares assinaturas em termos dos padrões de distribuição de seus ETRY, caracterizados por enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados (Fig. 6.4) com razão de fracionamento $(La/Yb)_{NC} = 46$ (valor médio) e amplos intervalos de variação para o fracionamento de amostras individuais, com razões de 14 (CAC0 e CAC2) a 197 (PIR2) (Tabela 6.5). A maioria das amostras não apresentou anomalia de Ce, com exceção da amostra ATB6 que exibiu uma discreta anomalia positiva ($Ce/Ce^* = 1,4$), enquanto discretas anomalias negativas de Eu ($Eu/Eu^* = 0,8$; valor médio) puderam ser observadas.

Os padrões de distribuição dos lixiviados metamórficos na presença de DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$ (Fig. 6.3) exibiram enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP, caracterizados por uma razão $(La/Yb)_{NC} = 17$ (valor médio) e extremos de fracionamento entre 0,8 (PIR1) e 42 (BEC5) (Tabela 6.5). Comparativamente aos extratos metamórficos, os lixiviados ígneos mobilizados na presença de DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$ apresentaram maior fracionamento médio $(La/Yb)_{NC} = 45$, bem como maiores intervalos dessa razão (0,3-370; para as amostras CAC2 e ATN2, respectivamente).

Os padrões normalizados dos lixiviados (DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$) oriundos das rochas ígneas (Fig. 6.4) apresentaram feições relativamente similares às obtidas por Kraemer et al. (2015), embora consideradas as diferentes normalizações empregadas em cada caso.

A lixiviação com DFOB 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ para os extratos metamórficos apresentou similar padrão de distribuição para os ETRY em relação ao observado para DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$ (Tabelas 6.5 e 6.6), com razão de fracionamento $(La/Yb)_{NC}$ de 25 (valor médio). Da mesma forma, os padrões dos ETRY para os lixiviados ígneos em DFOB 1 e 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ foram similares (Tabelas 6.5 e 6.6), de modo que o valor de fracionamento médio desse grupo apresentou valor de 55.

Os maiores valores de $(La/Yb)_{NC}$ observados para os lixiviados ígneos em relação aos metamórficos refletem a assinatura mais fracionada dos litotipos ígneos empregados nos ensaios de lixiviação com DFOB, conforme exposto anteriormente. A proporção dominante de ETRL em relação aos ETRP nas rochas submetidas a lixiviação com DFOB também é preservada durante a interação de 24 h com o sideróforo.

As razões $(La/Yb)_{NC}$ verificadas nas rochas em comparação aos fracionamentos obtidos para seus respectivos lixiviados metamórficos e ígneos (DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$; Tabela 6.5) registraram queda em 70% das amostras. A mesma tendência se repetiu para os lixiviados na presença de DFOB 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ (Tabela 6.6) com diminuição de 60%. Os decréscimos observados nas razões normalizadas de La/Yb corroboram com o empobrecimento preferencial dos ETRL sobre os ETRP verificados por Bau et al. (2013) e Kraemer et al. (2015).

6.3.4. Anomalias nos padrões de ETRY

6.3.4.1. Mobilização oxidativa do Ce

Anomalias positivas de Ce ($Ce/Ce^* \geq 1,2$) foram detectadas em 80% das soluções lixiviadas em DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$ (Tabela 6.5). A sistemática ocorrência de anomalias positivas de Ce nos extratos metamórficos e ígneos (Figs. 6.3 e 6.4), juntamente com a ausência dessas feições nas respectivas rochas ($Ce/Ce^* = 1,1$; valor médio) atestam a capacidade do DFOB em promover a mobilização oxidativa do Ce, independentemente do tipo de rocha e composição mineralógica das amostras analisadas, corroborando os resultados obtidos por Bau et al. (2013) e Kraemer et al. (2015). Em síntese, a associação das anomalias positivas de Ce com o DFOB se dá pela oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} pelo sideróforo, o que resulta no desacoplamento do Ce dos demais ETR. O Ce^{4+} é favorecido pela sua alta constante de estabilidade com o DFOB, cerca de 25 vezes maior em comparação ao Ce^{3+} (Kraemer et al., 2017), causando o aumento da solubilidade do Ce tetravalente e conseqüentemente a ocorrência de anomalias positivas desse elemento nos lixiviados.

Os extratos das rochas metamórficas em DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$ exibiram valores de anomalias de Ce entre 1,4 e 3,6 e valor médio de $Ce/Ce^* = 1,8$. Para os lixiviados ígneos as anomalias oscilaram entre 1,3 e 5,1 com média de 2,3 (Tabela 6.5).

Adicionalmente, os valores de Ce/Ce^* e seus respectivos $\sum ETRY$ apresentaram uma correlação linear positiva ($r = 0,76$ e $p < 0,01$) para os lixiviados ígneos em DFOB 1 $mmol \cdot L^{-1}$. No cálculo desta correlação foi omitida a amostra CAC2, que apresentou elevada anomalia positiva de Ce ($Ce/Ce^* = 5,1$) porém seu total de ETRY não foi tão expressivo (429 $ng \cdot g^{-1}$) com 37% deste total de ETRY pesados (Tabela 6.5). A associação observada para o restante das amostras sugere que maiores teores de $\sum ETRY$ são acompanhados por crescentes anomalias positivas de Ce.

Correlações adicionais entre os valores de $Ce/Ce^* \times Al$, $Ce/Ce^* \times Fe$, $Ce/Ce^* \times pH$ e $Ce/Ce^* \times Zr$ foram testadas para os extratos metamórficos e ígneos lixiviados em DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, entretanto não se observou nenhuma associação significativa entre as variáveis analisadas. A ocorrência de anomalias positivas de Ce nos lixiviados está estritamente relacionada ao DFOB e independe das concentrações de Al, Fe, Zr e dos valores finais de pH dos extratos (Tabela A2 -Apêndice A3), em conformidade com resultados obtidos por Kraemer et al. (2015).

Os resultados da lixiviação com DFOB $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ exibiram anomalias positivas de Ce para todas as amostras, contudo é preciso cuidado ao interpretar alguns desses dados como no caso do extrato BEC3 ($Ce/Ce^* = 198$; Tabela 6.6). A redução de 10 vezes na concentração do DFOB provoca uma diminuição nas extrações elementares, inclusive para o Pr e Nd que são os denominadores utilizados no cálculo das anomalias de Ce.

6.3.4.2. Controle mineralógico das anomalias de Eu

Os extratos metamórficos lixiviados na presença de DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentaram discreta anomalia negativa de Eu ($Eu/Eu^* = 0,7$; valor médio), conforme ilustrado pelo padrão de ETRY da Figura 6.3. As amostras de rochas metamórficas empregadas nos ensaios de lixiviação exibiram similar feição para o Eu ($Eu/Eu^* = 0,7$; valor médio).

Analisando individualmente os valores de Eu/Eu^* entre as amostras metamórficas e seus respectivos lixiviados (Tabela 6.5) observamos que as rochas que possuíam anomalias de Eu mantiveram tal assinatura em seus lixiviados (ex. BEC2, BEC4, CAC1.5 e PIR1). Este resultado evidencia o controle mineralógico dessa feição nas amostras analisadas, indicando que as fases minerais que detêm essas anomalias reagem com o DFOB e são parcialmente solubilizadas. Entretanto, para algumas amostras, a atenuação das anomalias em relação à rocha (ATB5) ou seu incremento (ATB1 e BEC5) podem refletir a dissolução maior e menor dos demais ETR relativamente ao Eu, dada a proporção relativa destes elementos em alguns minerais.

No gnaiss BEC5, as elevadas concentrações de ETRY de seu extrato (Tabela 6.5) podem ter resultado da lixiviação de allanita e apatita (Tabela 6.1) que possui uma anomalia negativa de Eu/Eu^* (Bea, 1996). Outra fase mineral relativamente propensa à dissolução com DFOB e capaz de contribuir para o aumento da anomalia negativa de Eu no lixiviado é a granada (Tabela 6.1). O oposto foi observado na reação do DFOB com a amostra do gnaiss

ATB5, cujo extrato exibiu menores anomalias negativas de Eu em comparação a amostra original (Tabela 6.5). Esta amostra contém hornblenda e granada, que podem ter contribuído para a feição observada.

As rochas ígneas e seus respectivos extratos (DFOB 1 mmol·L⁻¹) também exibiram anomalias de Eu maiores e menores nos lixiviados em relação as respectivas amostras de rochas inicialmente submetidas aos ensaios (Tabela 6.5). Os extratos ATN2, PIR2, CAC0, CAC2 e CAC1 compõem o grupo de amostras onde as anomalias de Eu se intensificaram após o ensaio com DFOB. Os lixiviados que mais se destacam em relação ao grupo anterior são o granito CAC2 (Eu/Eu* na rocha = 2,6 e Eu/Eu* no extrato = 0,4) e o monzonito CAC1 (Eu/Eu* na rocha = 1,1 e Eu/Eu* no extrato = 0,2) (Tabela 6.5). No caso da amostra de granito CAC2, a presença de anomalia negativa de Eu no lixiviado indica a potencial dissolução do anfibólio cálcico (Mg-hornblenda = 2%; Tabela 6.2) como a provável causa dessa assinatura negativa (Bea, 1996). Na amostra de monzonito CAC1, novamente o anfibólio cálcico (Mg-hornblenda = 6%; Tabela 6.2) parece controlar a assinatura negativa de Eu em seu lixiviado.

As amostras NBJ1, NBJ4, BEC1 e BEC3 exibiram anomalias de Eu menores em seus lixiviados em comparação as respectivas rochas originais. Entre as amostras mencionadas anteriormente, o granodiorito BEC1 (Eu/Eu* na rocha = 0,7 e Eu/Eu* no extrato = 1,3) merece destaque. A amostra BEC1 continha um sinal de anomalia negativa de Eu (Tabela 6.5) na rocha total, especialmente em função da ocorrência de fases minerais como o anfibólio cálcico (Fe-hornblenda = 8%), titanita (4%) e apatita (1%) (Tabela 6.2), todos frequentemente caracterizadas por discretas anomalias negativas de Eu (Bea, 1996). Entretanto, a inversão da assinatura de Eu em seu lixiviado (Eu/Eu* = 1,3; Tabela 6.5) indica que somente parte dos minerais reagiu com o DFOB, conforme os baixos teores totais de ETRY de seu lixiviado (53,8 ng·g⁻¹; Tabela 6.5), sugerindo a baixa solubilização dos minerais hospedeiros dos ETRY da amostra. A amostra de monzogranito NBJ4 também apresentou valor absoluto de anomalia de Eu superior à respectiva rocha (Eu/Eu* = 0,4), enquanto o valor de Eu/Eu* em DFOB mais concentrado foi 1,1, sugerindo a extração preferencial de fases com Eu trivalente.

Os resultados dos ensaios de lixiviação com DFOB 0,1 mmol·L⁻¹ exibiram comportamentos distintos para as amostras metamórficas e ígneas. Para o primeiro grupo 50% dos extratos apresentaram valores de Eu/Eu* similares aos observados em suas respectivas amostras de rochas (ex. ATB1, ATB4, ATB5 e PIR1) enquanto que nos lixiviados ígneos essa correspondência foi maior. A manutenção dos valores de Eu/Eu* após a lixiviação (t = 24 h)

com o sideróforo sugere que a concentração do reagente ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) não foi suficiente para mobilizar as concentrações individuais de Eu dos minerais para os lixiviados analisados.

Além das amostras cujos valores de Eu/Eu^* foram mantidos nos extratos em comparação aos valores iniciais nas respectivas rochas, houve amostras em que as anomalias de Eu mudaram. A amostra de gnaiss BEC2 possui uma discreta anomalia negativa de Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,7$; Tabela 6.6), enquanto que seu extrato apresentou uma discreta anomalia positiva de Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,3$). Esta inversão de feição para o Eu pode estar ligada à dissolução parcial do anfibólio cálcico (Mg-hornblenda = 7%) e da granada (espessartita = 0,2%; Tabela 6.1), uma vez que ambos minerais detêm assinaturas de anomalias negativas de Eu (Bea, 1996) e são relativamente susceptíveis a alteração (Velbel, 1999; White e Buss, 2014). Nos extratos metamórficos BEC4, BEC5 e CAC1.5 as anomalias negativas de Eu se tornaram mais intensas quando comparadas aos valores obtidos nas respectivas rochas antes da lixiviação (Tabela 6.6). Isso ocorre devido a interação do DFOB ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) com minerais que detêm fortes assinaturas negativas de Eu, como é o caso da allanita na amostra gnáissica BEC5 (Tabela 6.1). A potencial dissolução da allanita desencadeia a ocorrência de anomalias negativas de Eu no lixiviado de BEC5, além da allanita outras fases minerais como o anfibólio e a granada (Tabela 6.1) também podem gerar essas feições.

6.4. Conclusões

Os resultados de lixiviação das rochas estudadas com a molécula quelante do sideróforo desferrioxamina B indicam extrações significativas de ETRY nas condições empregadas. Nas amostras de rocha ígneas a proporção de ETR lixiviados com solução de DFOB 1 mmol.L⁻¹ em relação à rocha original variou entre 0,06% (NBJ4) a 2,7% (CAC1) e mediana de 0,70%. Os valores extraídos das amostras de rochas metamórficas foram um pouco menores, com intervalo de 0,02 (ATB1) a 2,3% (BEC5) e valor mediano de 0,33%. Na solução de DFOB 0,1 mmol.L⁻¹ as quantidades de ETRY extraídas sempre foram menores em relação às obtidas na solução dez vezes mais concentrada, mas com variação significativa entre as amostras. O aspecto determinante para a reação do sideróforo com os ETRY e sua solubilização são os minerais hospedeiros desses elementos em cada rocha e a sua reatividade. Os resultados sugerem que moléculas de sideróforos análogas às naturais tem a capacidade de solubilizar os ETRY e promover a oxidação de Ce ao estado tetravalente. A elevada estabilidade do quelato de sideróforo de Ce⁴⁺ pode resultar em anomalias positivas de Ce no meio aquoso.

Referências

- Banfield, J.F. e Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays and Clay Minerals*, 37(2), 113-127. <https://doi.org/10.1346/-CCMN.1989.0370202>.
- Bau, M. e Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37-55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9).
- Bau, M., Tepe, N., Mohwinkel, D., 2013. Siderophore-promoted transfer of rare earth elements and iron from volcanic ash into glacial meltwater, river and ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, 364, 30-36.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology*, 37(3), 521-552. <https://doi.org/10.1093/ptr-olog-y/37.3.521>.
- Ercit, T.S., 2002. The mess that is “Allanite”. *The Canadian Mineralogist*, 40, 1411-1419.
- Grew, E.S., Marsh, J.H., Yates, M.G., Lazic, B., Armbruster, T., Locock, A., Bell, S.W., Dyar, M.D., Bernhardt, H-J., Medenbach, O., 2010. Menzerite-(Y), a new species, $\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})_2\}[Mg, Fe^{2+}(Fe^{3+},Al)](Si_3)O_{12}$, from a felsic granulite, Parry Sound, Ontario, and a new garnet end-member, $\{Y_2Ca\}[Mg_2](Si_3)O_{12}$. *The Canadian Mineralogist*, 48(5), 1171-1193. <https://dx.doi.org/10.3749/canmin.48.5.1171>.
- Kraemer, S.M., 2004. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores. *Aquatic Sciences*, 66(1), 3-18. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0690-5>.
- Kraemer, D., Kopf, S., Bau, M., 2015. Oxidative mobilization of cerium and uranium and enhanced release of “immobile” high field strength elements from igneous rocks in the presence of the biogenic siderophore desferrioxamine B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 263-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.046>.
- Kraemer, D., Tepe, N., Pourret, O., Bau, M., 2017. Negative cerium anomalies in manganese (hydr)oxide precipitates due to cerium oxidation in the presence of dissolved siderophores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, 197-208. <https://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.09-018>.
- Mortatti, B.C., Mendes, L.C., Enzweiler, J., 2019. Rare Earth Element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). *Manuscrito submetido para publicação*.
- Peng, M. e Ruan, D., 1986. A spectroscopic study on the allanite from a granite body in northeastern Guangdong. *Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*, 1, 1-9.
- Price, J.R., Velbel, M.A., Patino, L.C., 2005a. Allanite and epidote weathering at the Coweeta Hydrologic Laboratory, western North Carolina, U.S.A. *American Mineralogist*, 90, 101-114. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1444>.

- Römheld, V., 1991. The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: An ecological approach. *Plant and Soil*, 130(1-2), 127-134. <https://doi.org/10.1007/BF00011867>.
- Schott, J., Berner, R.A., Sjöberg, E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2133-2135. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90065-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90065-X).
- Streckeisen, A.L., 1974. Classification and Nomenclature of Plutonic Rocks: Recommendations of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geologische Rundschau*, 63(2), 773-786. <https://doi.org/10.1007/BF01820841>.
- Sun, S-s. e McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society of London Special Publications*, 42, 313-345. <https://doi.org//10.1144/GSL.SP.1989.042.-01.19>.
- Velbel, M.A., 1999. Bond strength and the relative weathering rates of simple orthosilicates. *American Journal of Science*, 299(7), 679-696. <https://doi.org/10.2475/ajs-.229.7-9.679>.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimbürger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T.C.C., Seidel, J-L., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., Sonke, J.E., 2013. A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449-467. <https://doi.org/-10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x>.

7. CONCLUSÕES

A composição química fluvial das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (Sudeste do Brasil) deriva das assinaturas geoquímicas dos litotipos de seu entorno e de fontes antrópicas pontuais e difusas.

A assinatura composicional dos elementos terras raras nas amostras de água apresentou maior correspondência de interação água-rocha para a sub-bacia do rio Atibaia em comparação a do rio Jaguari. Na primeira delas predominam rochas metamórficas enriquecidas em ETR leves, caracterizadas majoritariamente por razões de fracionamento $(La/Yb)_{PAAS}$ no intervalo entre 1 e 2 (43% dos dados), enquanto que as águas que drenam esses litotipos exibem similar percentual de fracionamento $[(La/Yb)_{PAAS}]$, com enriquecimento de ETR leves em 39% das amostras. No caso da sub-bacia do Jaguari, formada principalmente por granitóides, as razões de fracionamento $(La/Yb)_{PAAS}$ nas rochas apresentam 67% de seus valores no intervalo entre 1 e 2, ao passo que as águas amostras enriquecidas em ETR leves representam apenas 25% do espaço amostral.

As assinaturas mais representativas ou indicadoras de maior interação água-rocha observadas nas amostras de água da sub-bacia do Atibaia devem-se aos seus litotipos metamórficos com maiores totais de ETR, assinaturas mais enriquecidas em ETRL/ETRP e a presença de fases minerais relativamente susceptíveis ao intemperismo (ex. allanita). Apesar da abundância de ETR, especialmente os mais leves, os granitoides da sub-bacia do Jaguari contêm fases minerais relativamente menos solúveis.

As assinaturas geogênicas das duas sub-bacias sobrepõem sinais de ações humanas como o controle artificial das vazões nos reservatórios (Sistema Cantareira), bem como o intenso uso e ocupação do solo na área. A transferência de águas entre as sub-bacias que resulta da sequência de reservatórios do Sistema Cantareira, adiciona complexidade ao estudo da composição química fluvial das principais drenagens da área, especialmente a jusante, uma vez que a mistura de águas justapõe assinaturas geoquímicas de diferentes segmentos das sub-bacias estudadas.

Elevados valores para a razão Y/Ho encontrados em parte das amostras de água coletadas a montante dos reservatórios, principalmente para a sub-bacia do Jaguari, sugerem o aporte de fertilizantes, uma vez que os valores observados superaram as razões naturais desses elementos nas rochas do entorno. Nas áreas a jusante dos reservatórios, para ambas as sub-bacias, concentrações elevadas de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e COD, todas indicadoras de aportes antrópicos, foram verificadas nas proximidades dos principais centros urbanos.

Os resultados dos experimentos de lixiviação em soluções de desferrioxamina B (DFOB) mostraram que a solubilidade dos ETRY das amostras de rochas ígneas é duas a três vezes maior que a das rochas metamórficas nas condições empregadas. Por outro lado, com solução de DFOB $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, a proporção de ETRY pesados solubilizados proporcionalmente supera a dos demais ETR. Este resultado, estendido ao contexto das duas sub-bacias, está de acordo com as maiores razões de fracionamento dos ETR, dadas por $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$, observadas nas amostras de água na sub-bacia do rio Jaguari, onde predominam as rochas ígneas, do que na sub-bacia do rio Atibaia, cujo arcabouço geológico é principalmente formado por rochas metamórficas. A maior mobilidade de ETRY, especialmente dos pesados, pode ser associada ao papel da biota (microrganismos, líquens, plantas), que ao excretar substâncias quelantes organometálicas favore a reação com minerais e a solubilidade de elementos pouco móveis como os ETR.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam para o eficiente uso dos ETR como traçadores de processos geoquímicos na escala de bacias de drenagem.

REFERÊNCIAS

- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), 387-406.
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., Viville, D., 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry*, 17, 285-300.
- Banfield, J.F. e Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays and Clay Minerals*, 37(2), 113-127.
- Barthem, P.R., Charvet, P., Montag, L., Lana, A.E., 2004. Global International Waters Assessment Amazon Basin. *GIWA Regional Assessment 40b, Amazon Basin*, 1-60.
- Bau, M. e Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245-255.
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde*, 66, 143-152.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths, Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology*, 37(3), 521-552.
- Bhiry, N., Delward, A., Allard, M., Begin, Y., Filion, L., Lavoie, M., Nozais, C., Payette, R., Saulmer-Talbot, E., Vincent, W.F., 2011. Environmental change in the Great Whale River region, Hudson Bay: Five decades of multidisciplinary research by Centre d'études nordiques (CEN). *Ecoscience*, 18(3), 182-203.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 781-795.

- Braun, J. J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosins, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4419-4434.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P., 1998. Solid/Liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2), 273-299.
- Buffle, J. e Leppard, G.G., 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science & Technology*, 29(9), 2169-2175.
- Campos, F.F. and Enzweiler, J., 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188-281.
- Campos, F.F., 2014. Anomalias Antrópicas de Gadolínio e Distribuição dos Elementos Terras Raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP) (in Portuguese). Master's dissertation, Geosciences Institute, University of Campinas, Campinas, Brazil, 86 p.
- CBH-PCJ - Committee of Hydrographic Basins of Piracicaba, Capivari and Jundiáí rivers, 2016. Available at: www.agenciapcj.org.br/docs/relatorios/relatorio-situacao-2015.pdf (in Portuguese). Accessed in: 12/02/2017.
- Chesworth, W., 1980. The Haplosoil system. *American Journal of Science*, 280, 969-985.
- Condie, K.C., Lo, H.H., 1971. Trace element geochemistry of the Louis Lake batholith of early Precambrian age, Wyoming. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1099-1119.
- Condie, K.C., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2527-2531.
- Connelly, N.G., Damhus, T., Hartshorn, R.M., Hutton, A.T., (Eds.), 2005. *Nomenclature of Inorganic Chemistry-IUPAC Recommendations*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 337 p. ISBN 978-0-85404-182-4.

- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182, 57-68.
- Deberdt, S., Viers, J., Dupré, B., 2002. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2), 147-160.
- Douglas, G.B., Hart, B.T., Beckett, R., Gray, C.M., Oliver, R.L., 1999. Geochemistry of Suspended Particulate Matter (SPM) in the Murray-Darling River System: A Conceptual Isotopic/Geochemical Model for the Fractionation of Major, Trace and Rare Earth Elements. *Aquatic Geochemistry*, 5, 167-194.
- Drever, J.I., 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. 2nd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 437 p.
- Drever, J.I. e Stillings, L.L., 1997. The Role of Organic Acids in Mineral Weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 167-181.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., Braun, J.J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160, 63-80.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Fearnside, P.M., 2015. Amazon dams and waterways: Brazil's Tapajó's Basin plans. *Ambio*, 44, 426-439.
- Frimmel, F.H. e Christman, R.F., 1988. *Humic Substances and Their Role in the Environment*. Wiley & Sons, New Jersey, 286 p.

- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142, 141-173.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace Elements in River Waters. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 195-232. ISBN: 9780080983004.
- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. W.W. Norton & Co., New York, 397 p. ISBN: 9780393099591.
- Goldschmidt, V.M., 1937. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. *Journal of the Chemical Society*, 655-673.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.
- Grew, E.S., Marsh, J.H., Yates, M.G., Lazic, B., Armbruster, T., Locock, A., Bell, S.W., Dyar, M.D., Bernhardt, H-J., Medenbach, O., 2010. Menzerite-(Y), a new species, $\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})\}[(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)](Si)O_6$, from a felsic granulite, Parry Sound, Ontario, and a new garnet end-member, $\{Y,Ca\}[Mg](Si)O_{12}$. *The Canadian Mineralogist*, 48(5), 1171-1193.
- Guevara-Pérez, E. e Márquez, A.M., 2007. Comparison of three models to predict annual sediment yield in Caroni River Basin, Venezuela. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 1(1), 10-17.
- 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.
- Hanchar, J.M. and van Westrenen, W., 2007. Rare Earth Element Behavior in Zircon-Melt Systems. *Elements*, 3, 37-42.

- Hanson, G. N., 1978. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 26-43.
- Hanson, G. N., 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 8, 371- 406.
- Hartmann, J., 2009. Bicarbonate-fluxes and CO₂-consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago - Application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology*, 265, 237-271.
- Henderson, P., 1984. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: Henderson, P. (Ed.), *Developments in Geochemistry 2: Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 1-32. ISBN: 9781483289779.
- Hissler, C., Stille, P., Guinard, C., Iffly, J.F., Pfister, L., 2014. Rare Earth Elements as hydrological tracers of anthropogenic and critical zone contributions: a case study at the Alzette River basin scale. *Proceedings Earth and Planetary Science*, 10, 349-352.
- Høgdaahl, O.T., 1970. Distribution of the lanthanides in the waters and sediments of the river Gironde in France: A Summary. *Marine Radioactive Studies*, IAEA Research Agreement Coordinated Programme, Morocco.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., Greaves, M., 1984. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and seawaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 143-149.
- IUPAC - The International Union of Pure and Applied Chemistry, 2002. Available at: http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html. Accessed in: 18/01/2018.
- Keasler, K.M. and Loveland, W.D., 1982. Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 68-72.

- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., 2014. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, 47, 186-197.
- Kraemer, D., Kopf, S., Bau, M., 2015. Oxidative mobilization of cerium and uranium and enhanced release of immobile high field strength elements from igneous rocks in the presence of the biogenic siderophore desferrioxamine B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 263-279.
- Kronberg, B. I. e Nesbitt, W. H., 1981. Quantification of weathering, soil, geochemistry and soil fertility. *Journal of Soil Science*, 32, 453-35.
- Kulaksiz, S. e Bau, M., 2007. Contrasting behavior of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 361-371.
- Kulaksiz, S. e Bau, M., 2011a. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved micro contaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 37, 973-979.
- Kulaksiz, S. e Bau, M., 2011b. Anthropogenic gadolinium as a micro contaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, 26, 1877-1885.
- Kulaksiz, S. e Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., Probst, J.L., Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*, 242,255-274.

- Lambs, L., Bruné, F., Probst, J.L., 2009. Isotopic characteristics of the Garonne River and its tributaries. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(16), 2543-2550.
- Lawrence, M.G., Jupiter, S.D., Kamber, B.S., 2006. Aquatic geochemistry of the rare earth elements and yttrium in the Pioneer River catchment, Australia. *Marine and Freshwater Research*, 57, 725-736.
- Lead, J.R. e Wilkinson, K.J., 2006. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends. *Environmental Chemistry*, 3, 159-171.
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depetris, P.J., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. Distribution des terres rares dans les sédiments fluviaux: fractionnement entre les phases labiles et résiduelles, *Comptu Rendu Academie des Science de Paris*, 329, 45-52.
- Lepsch, I.F. (ed), 2010. *Formação e conservação dos solos*. São Paulo: Oficina de Textos, 216p.
- Liang, T., Ding, S., Song, W., Chong, Z., Zhang, C., Li, H., 2008. A review of fractionations of rare earth elements in plants. *Journal of Rare Earths*, 26, 7-15.
- Mans, J., 2012. *Amotopooan Trails: A Recent Archaeology of Trio Movements*. Sidestone Press, Leiden, Netherlands, 316 p. ISBN: 978-90-8890-098-3.
- Martin, J.M., Høgdahl, O., Philippot, J.C., 1976. Rare Earth Element Supply to the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 81(18), 3119-3124.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineralogy*, 21(1), 169-200.
- Meade, R.H., 2007. Transcontinental Moving and Storage: the Orinoco and Amazon Rivers Transfer the Andes to the Atlantic. In: Gupta, A. (Ed.), *Large Rivers: Geomorphology and Management*. John Wiley & Sons, Chichester, 45-63. ISBN: 978-0470723722.

- Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W. A., Bievre, P., Groning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T., Prohaska, T., 2016. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 88(3): 265-291.
- Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *Comptes Rendus Geoscience*, 347, 284-293.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical 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: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, New York, 207-223. ISBN: 0-08-044340-0.
- Middelburg, J.J., Van de Weijden, C.H., Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, 68, 253-273.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 83-98.
- Nagumo, N. e Sawano, H., 2016. Land Classification and Flood Characteristics of the Pampanga River Basin, Central Luzon, Philippines. *Journal of Geography*, 125(5), 699-716.
- Nance, W.B. e Taylor, S.R., 1977. Rare earth element patterns and crustal evolution. II. Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 225-231.
- National River Flow Archive, 2017. Available at: nrfa.ceh.ac.uk. Accessed in: 21/12/2017.

- Négre, P., 2006. Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21, 1432-1454.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- Nesbitt, H.W. e Markovics, G., M., 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1653-1670.
- Nesbitt, H. W. e Young, G., 1997. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48,1523-1534.
- Nowack B. e Bucheli, T. D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150, 5-22.
- Olivry, J.C., Bricquet, J.P., Thiébaux, J.P., 1989. Bilan annuel et variations saisonnières des flux particuliers du Congo à Brazzaville et de l'Oubangui à Bangui. *La Houille Blanche* n^o 3-4, 311-315.
- Panahi, A., Young, G.M., Rainbird, R.H., 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (13), 2199-2220.
- Parker, G.G., Hely, A.G., Keighton, W.B., F. Olmsted, F.H., 1964. Water Resources of the Delaware River Basin. *Geological Survey Professional Paper*, 381, 1-200.
- Parr, D. e Wang, G., 2014. Hydrological changes in the U.S. Northeast using the Connecticut River Basin as a case study: Part 1. Modeling and analysis of the past. *Global and Planetary Change*, 122, 208-222.
- Perdue, E.M., Reuter, J.H., Parrish, R.S., 1984. A statistical model of proton binding by húmus. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1257-1263.

- Ray, L.L., 1974. Geomorphology and Quaternary Geology of the Glaciated Ohio River Valley. A Reconnaissance Study. Geological Survey Professional Paper, 826, 1-77.
- Robinson, W.O., Bastion, H., Murata, K.J., 1958. Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14, 65-67.
- Rollinson, H.R., 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Routledge, London, 384 p. ISBN: 978-0582067011.
- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Turekian, K. and Holland, H. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- Sabaris, T.P.P. and Bonotto, D.M., 2011. Sedimentation rates in Atibaia River basin, São Paulo State, Brazil, using ^{210}Pb as geochronometer. *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 275-288.
- Sabesp - Company of Basic Sanitation of the State of São Paulo, 2017. Available at: <http://www.sabesp.com.br> (in Portuguese). Accessed in: 03/15/2017.
- Schnetzler, C.C. e Philpotts, J.A., 1970. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts-II. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 331-340.
- Schwab, A.P., 1999. The Soil Solution. In: Sumner, M.E. (Ed.), *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, B85-B120.
- Seyler, P.T. e Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, 17, 1345-1361.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The Aquatic Chemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1, 1-34.

- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R. e Elderfield, H., 1988. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake bay. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(2), 157-176.
- Silva, G.S., Bisinoti, M.C., Fadini, P.S., Magarelli, G., Jardim, Fostier, A.H., 2009. Major Aspects of the Mercury Cycle in the Negro River Basin, Amazon. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(6), 1127-1134.
- Stallard, R.F., 1995. Tectonic, environmental and human aspects of weathering and erosion: a global review using a steady-state perspective. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 23, 11-39.
- Steinmann, M. e Stille, P., 2008. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chemical Geology*, 254, 1-18.
- Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M.C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G., Aubert, D., 2006. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3217-3230.
- Taylor, S.R. e McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 p. ISBN: 978-0632011483.
- Taylor, S.R. e McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Review of Geophysics*, 33, 241-265.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology*, 160, 139-158.

- Tsuchiya, S. e Fukuoka, S., 2003. Evaluation of the efficacy of water channel planning for the Nagaoka city area of the Shinano River. XXX IAHR Congress, Thessaloniki, Greece, 647-654.
- Uehlinger, U.F., 2009. The Rhine River Basin. In: Tockner, K. (Ed.), *Rivers of Europe*. Academic Press, London, 199-245. ISBN: 978-0-12-369449-2.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.L., Braun, J.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, 181-206.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.J., Debert, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169, 211-241.
- Zampella, R. A., Procopio, N.A., Lathrop, R.G., Dow, C.L., 2007. Relationship of land-use/land-cover patterns and surface-water quality in the Mullica River Basin. *Journal of the American Water Resources Association*, 43(3), 592-604.
- Zaharescu, D.G., Burghilea, C.I., Dontsova, K., Presler, J.K., Maier, R.M., Huxman, T., Domanik, K.J., Hunt, E.A., Amistadi, M.K., Gaddis, E.E., Palacios-Menendez, M.A., Vaquera-Ibarra, M.O., Chorover, J., 2017. Ecosystem Composition Controls the Fate of Rare Earth Elements during Incipient Soil Genesis, *Nature Scientific Reports*, 7, 43208.
- Yusoff, Z. M., Bryne, T., Parsons, I., 2013. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. *Chemical Geology*, 349-350, 71-86.
- Wang, R.C., Fontan, F., Chen, X.M., Hu, H., Liu, C.S., Xu, S.J., Parseval, P., 2003. Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granitic complex, southern China: A record of magmatic and hydrothermal stages of evolution. *The Canadian Mineralogist*, 41, 727-748.

- Warne, A.G., Meade, R.H., White, W.A., Guevara, E.H., Gibeaut, J., Smyth, R.C., Aslan, A., Tremblay, T., 2002. Regional controls on geomorphology, hydrology, and ecosystem integrity in the Orinoco Delta, Venezuela. *Geomorphology*, 44, 273-307.
- Wark, D.A. e Miller, C.F., 1993. Accessory mineral behavior during differentiation of granite suite: monazite, xenotime and zircon in the Sweetwater Wash pluton, Southeastern California, USA. *Chemical Geology*, 110, 49-67.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complex and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82, 159-186.
- Xu, Z. e Han, G., 2009. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, 24, 1803-1816.

APÊNDICE A1 (APPENDIX A1)

Tabela A1 - Guia de referência para a localização dos pontos de amostragem de rochas na área estudada.

Amostra	Localidade - Cidade (Estado)
ATB1	Rodovia Dom Pedro I (km 125 Sul) - Valinhos (SP)
ATB4	Rodovia Dom Pedro I (km 76 Norte) - Atibaia (SP)
ATB5	Rodovia Dom Pedro I (km 73 Sul) - Atibaia (SP)
BEC2	Rodovia Fernão Dias (km 0 Norte) - Extrema (MG)
BEC4	Rodovia Fernão Dias (km 919,5 Norte) - Camanducaia (MG)
BEC5	Rodovia Dep. Agostinho Patrus (km 12,5 - sentido Camanducaia) - Camanducaia (MG)
CAC1.5	Estrada Mun. Oliveira Preto (≈ 1,5 km após Cachoeira dos Pretos - sentido São Francisco Xavier) - Joanópolis (SP)
PIR1	Cachoeira do Pião - Piracaia (SP)
NBJ1	Rodovia Dom Pedro I (km 59 Sul) - Bom Jesus dos Perdões (SP)
NBJ4	Rodovia Dom Pedro I (km 59 Sul) - Bom Jesus dos Perdões (SP)
ATN2	Rodovia Dom Pedro I (km 46 Sul) - Nazaré Paulista (SP)
PIR2	Estrada Mun. André Franco Montoro (km 20 - sentido Bairro do Pião) - Piracaia (SP)
ATB2	Rodovia Dom Pedro I (km 121 Sul) - Valinhos (SP)
ATB3	Rodovia Dom Pedro I (km 99 Sul) - Itatiba (SP)
ATB6	Pedra Grande - Atibaia (SP)
BEC1	Rodovia Fernão Dias (km 9 Norte) - Vargem (SP)
BEC3	Rodovia Fernão Dias (km 933 Norte) - Extrema (MG)
CAC0	Estrada Mun. Oliveira Preto (≈ 3 km após ponto CAC2 - sentido São Francisco Xavier) - Joanópolis (SP)
CAC2	Estrada Mun. Oliveira Preto (≈ 450 m após Cachoeira dos Pretos - sentido São Francisco Xavier) - Joanópolis (SP)
CAC1	Rodovia Jan Antonim Bata (km 85 - sentido Piracaia) - Piracaia (SP)

Tabela A2 - Áreas das sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari (km² e %, respectivamente) divididas por domínios litológicos e subdivididas em unidades geológicas.

Domínios Litológicos	Área (km²)	Área (%)
<u>Cobertura Sedimentar/Rochas Vulcânicas</u>	1337	19,2
Bacia do Paraná	1102	15,8
Cobertura Sedimentar	235	3,4
<u>São Roque</u>	293	4,2
Suíte Serra do Barro Branco	128	1,8
Grupo Serra do Itaberaba	124	1,8
Grupo São Roque	41	0,6
<u>Socorro</u>	4969	71,2
Complexo Piracaia	2343	33,5
Suíte Bragança Paulista	1687	24,2
Complexo Morungaba	330	4,7
Complexo Paraisópolis	276	4,0
Complexo Jaguariúna	114	1,6
Suíte Salmão	70	1,0
Suíte Atibaia	70	1,0
Suíte Nazaré Paulista	61	0,9
Suíte Piracaia	18	0,3
<u>Faixa Alto Rio Grande</u>	384	5,5
Complexo Amparo	365	5,2
Grupos Andrelândia/Itapira	15	0,2
Rochas Ígneas	4	0,1
Sub-bacias dos rios Atibaia e Jaguari	6983	100

Nota: As áreas (km²) foram determinadas com a ferramenta *Calculate Geometry* do *ArcGIS 10.1* baseado nos limites estabelecidos no mapa de domínios litológicos (Fig. 4.3).

Tabela A3 - Frações mássicas individuais de ETR em grãos de granada (ATB4) e plagioclásio (ATB4 e NBJ1) obtidas por LA-SF-ICP-MS. Todos os valores estão em mg·kg⁻¹.

Min	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	Eu/Eu*
Grt _{ATB4}	0,09	0,36	0,13	2,1	7,0	0,8	24,2	7,4	67,8	14,8	43,6	7,0	46,1	6,4	228	0,2
Grt _{ATB4}	0,05	0,15	0,10	2,1	7,2	0,9	27,3	7,8	69,6	15,9	49,8	7,6	50,1	6,5	245	0,2
Grt _{ATB4}	0,03	0,12	0,08	2,3	7,8	0,7	26,5	8,1	76,1	18,7	61,6	9,6	64,6	9,4	286	0,1
Grt _{ATB4}	0,03	0,18	0,15	3,2	8,1	0,8	28,9	9,4	84,3	18,7	57,0	8,9	59,3	8,3	287	0,2
Grt _{ATB4}	0,01	0,16	0,14	2,7	7,7	0,8	27,4	8,8	75,4	17,0	48,4	7,2	44,6	5,8	246	0,2
Grt _{ATB4}	0,01	0,18	0,20	3,8	8,4	0,8	28,3	8,9	74,8	15,2	40,7	5,7	34,5	4,5	226	0,2
Grt _{ATB4}	0,07	0,20	0,09	1,9	7,1	0,8	23,2	5,8	40,7	7,6	21,0	3,4	21,7	2,8	136	0,2
Grt _{ATB4}	0,03	0,15	0,09	2,2	8,6	0,9	29,0	6,4	42,2	7,1	18,6	2,7	16,6	2,0	137	0,2
Grt _{ATB4}	0,02	0,14	0,10	2,2	7,4	0,7	24,3	6,6	52,5	10,8	30,6	4,7	30,6	4,0	175	0,2
Grt _{ATB4}	0,11	0,41	0,20	3,7	8,9	1,1	25,0	6,6	50,1	10,6	28,8	4,1	24,1	3,2	167	0,2
Grt _{ATB4}	0,03	0,13	0,09	2,4	7,4	0,8	25,3	7,4	65,3	14,0	42,4	6,3	44,0	5,8	221	0,2
Grt _{ATB4}	0,04	0,11	0,05	1,8	7,9	0,7	27,7	8,4	67,2	13,2	34,3	4,5	27,6	3,2	197	0,1
Grt _{ATB4}	0,06	0,21	0,13	2,3	7,8	0,8	28,6	9,1	81,9	19,1	58,2	9,3	65,6	8,6	292	0,2
Grt _{ATB4}	0,02	0,01	0,09	2,7	8,7	0,9	26,6	6,9	54,9	11,4	31,7	4,7	30,5	4,0	183	0,2
Grt _{ATB4}	0,11	0,29	0,10	2,5	8,1	0,8	30,7	9,5	91,4	22,1	72,8	12,5	87,0	11,6	350	0,2
Med.	0,01	0,19	0,12	2,5	7,9	0,8	26,9	7,8	66,3	14,4	42,6	6,5	43,1	5,7	225	0,2
Pl _{ATB4}	26,1	46,9	4,0	12,9	2,1	0,7	1,7	0,07	0,26	0,01	0,11	0,04	<LD	0,02	95	1,1
Pl _{ATB4}	13,0	16,4	1,3	3,2	0,5	1,0	0,3	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	<LD	36	8,1
Pl _{ATB4}	28,5	54,0	4,7	14,8	2,2	0,6	1,2	0,07	0,15	0,02	0,10	0,02	0,04	0,01	106	1,2
Pl _{ATB4}	17,9	31,4	2,8	8,8	1,1	0,5	0,8	0,07	0,33	0,04	0,03	<LD	0,04	0,01	64	1,7
Pl _{ATB4}	25,2	43,9	3,7	13,0	2,1	0,7	1,7	0,14	0,41	0,02	0,01	0,01	<LD	0,05	91	1,2
Pl _{ATB4}	15,3	25,6	2,0	6,7	0,9	0,8	0,4	0,05	0,15	<LD	0,06	0,02	0,12	0,01	52	3,9
Pl _{ATB4}	24,2	45,4	4,1	12,3	2,4	0,7	1,4	0,17	0,49	0,02	0,06	0,01	<LD	0,05	91	1,1
Med.	21,5	37,7	3,2	10,2	1,6	0,7	1,1	0,09	0,26	0,02	0,06	0,01	0,04	0,02	76	2,6
Pl _{NBJ1}	19,7	29,8	2,9	7,6	0,8	1,5	0,6	0,05	0,09	0,02	0,06	<LD	0,03	0,01	74	6,8
Pl _{NBJ1}	21,1	32,1	2,8	9,4	1,0	1,4	0,6	0,05	0,15	0,02	0,06	<LD	0,02	<LD	79	5,8
Pl _{NBJ1}	22,9	34,2	3,3	9,2	1,2	1,7	0,9	0,02	0,11	<LD	0,03	<LD	0,02	<LD	75	4,9
Pl _{NBJ1}	21,5	34,0	3,1	9,7	1,0	2,0	0,8	0,04	0,09	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	77	6,9
Pl _{NBJ1}	20,8	34,6	3,1	10,5	1,3	2,0	0,6	0,04	0,11	0,02	0,07	0,01	<LD	<LD	75	7,0
Pl _{NBJ1}	19,6	31,3	3,0	10,1	1,1	1,8	0,6	0,04	0,11	0,02	0,04	<LD	0,04	<LD	78	6,9
Med.	20,9	32,7	3,0	9,4	1,1	1,7	0,7	0,04	0,11	0,02	0,04	<LD	0,03	0,01	76	6,4

Legenda: Min = Mineral, Grt = granada, Pl = plagioclásio, Med. = média, Eu/Eu* = $Eu_{NC}/(Sm_{NC} \times Gd_{NC})^{0,5}$ (McLennan, 1989), <LD = abaixo do limite de detecção e o subscrito NC indica normalizado ao condrito (Sun e McDonough, 1989).

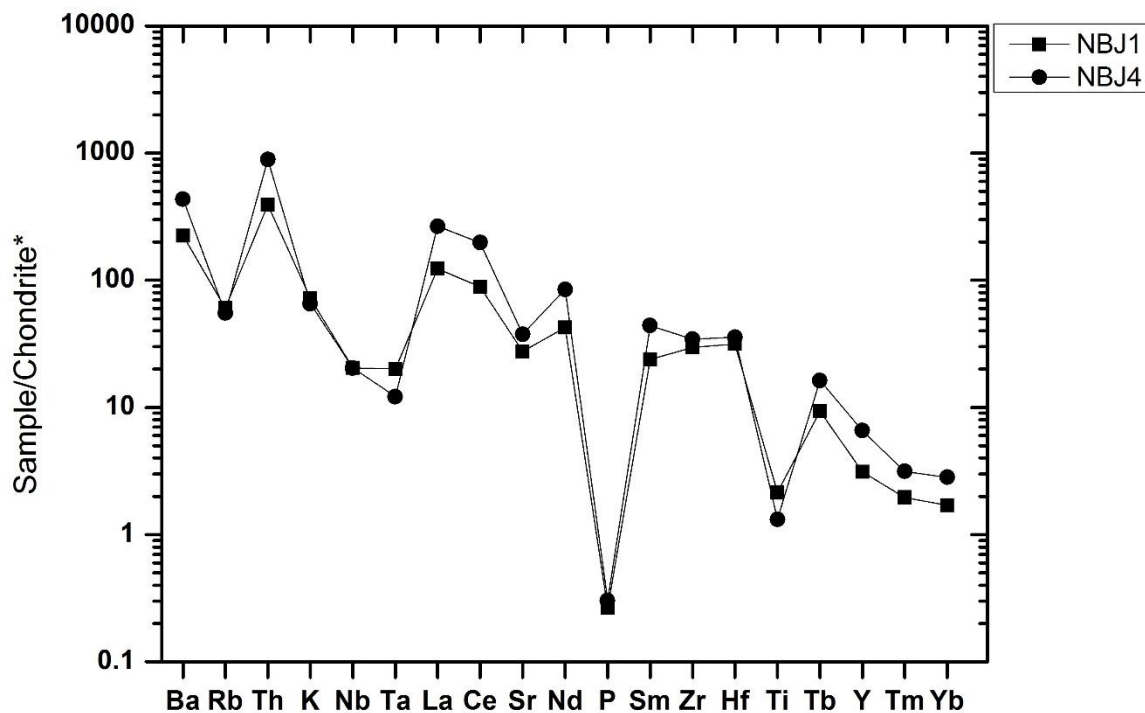


Figura A1 - Diagrama multi-elementos normalizado ao condrito para as amostras da SNP. *Sun e McDonough (1989).

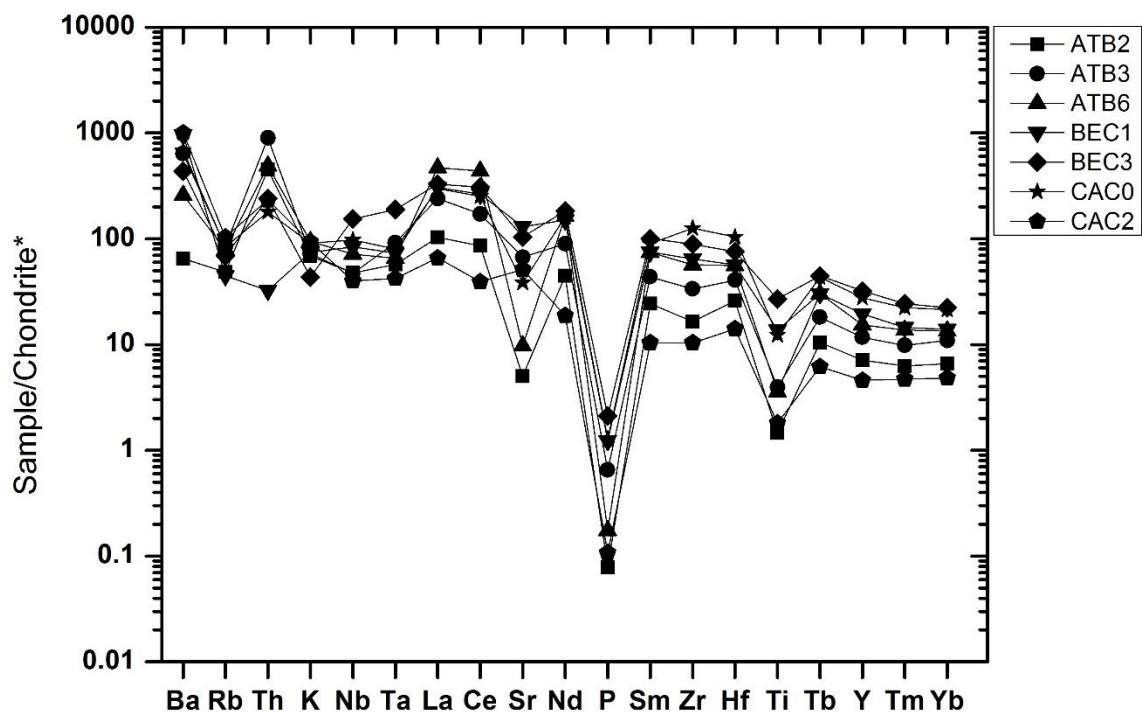


Figura A2 - Diagrama multi-elementos normalizado ao condrito para as amostras da SBP. *Sun e McDonough (1989).

APÊNDICE A2 (APPENDIX A2)

Tabela A1 - Localização aproximada dos pontos de coleta das amostras de água.

Amostra	SB	UTM X	UTM Y	Localidade - Cidade (Estado)
CAC1	SBA	388790 E	7463641 S	Estrada Mun. Oliveira Preto (≈ 2 km após Faz. Santa Cruz - sentido São Francisco Xavier) - Joanópolis (SP)
CAC2	SBA	385299 E	7459341 S	Estrada Mun. Oliveira Preto (≈ 6 km após Cachoeira dos Pretos - Bairro Bonfim) - Joanópolis (SP)
CAC2.5	SBA	364525 E	7450161 S	Estrada Mun. André Franco Montoro (300 m a jusante do reservatório Cachoeira) - Piracaia (SP)
CAC3	SBA	354088 E	7445603 S	Rodovia Jan Antonim Bata (km 85 - Bairro Batatuba) - Piracaia (SP)
ATN1	SBA	384115 E	7455378 S	Estrada Mun. Bugio (≈ 15 km após Bairro do Pião) - Piracaia (SP)
ATN2	SBA	374126 E	7447917 S	Estrada Mun. Bugio (≈ 3 km após Bairro do Pião) - Piracaia (SP)
ATN3	SBA	357587 E	7436762 S	Rodovia Juvenal Ponciano de Camargo (comporta de saída do reservatório Atibainha) - Nazaré Paulista (SP)
ATN4	SBA	355680 E	7438205 S	Estrada Tanque Preto (Bairro Tanque Preto) - Nazaré Paulista (SP)
ATN5	SBA	348504 E	7443102 S	Rodovia Jan Antonim Bata (km 1) - Bom Jesus dos Perdões (SP)
ATB1	SBA	347107 E	7443999 S	Estrada da Guaxinduva - Atibaia (SP)
ATB2	SBA	304685 E	7463155 S	Guariroba Golf Club (Estrada da Usina Salto Grande - km 7) - Campinas/Valinhos (SP)
ATB3	SBA	301165 E	7475353 S	Três Pontes - Estrada Sousas-Pedreira - Campinas (SP)
CAM1	SBJ	402123 E	7486344 S	Faz. Boa Vista - sentido Bairro do Mato/Sapucaí-Mirim - Camanducaia (MG)
CAM2	SBJ	400959 E	7487627 S	Bairro do Mato (2 km a NW de CAM1 - sentido São Mateus de Minas) - Camanducaia (MG)
CAM3	SBJ	371067 E	7478376 S	Estrada João Ribeiro das Neves (Saída 933/934 - sentido Rod. Fernão Dias - SP) - Extrema (MG)
JAC1	SBJ	364843 E	7465292 S	Rodovia Entre Serras e Águas (A montante do reservatório Jaguari-Jacareí) - Joanópolis (SP)
JAG1	SBJ	399601 E	7482202 S	Pousada do Tio Arthur (Faz. Esperança) - Camanducaia (MG)
JAG2	SBJ	369840 E	7472748 S	Parque Municipal Cachoeira do Salto - Extrema (MG)
JAG3	SBJ	365676 E	7473519 S	Vizinhanças da Captação da COPASA - Extrema (MG)
JAG4	SBJ	354102 E	7464371 S	Comporta de saída do reservatório Jaguari-Jacareí - Vargem (SP)
JAG5	SBJ	348580 E	7466112 S	Bairro Morro Grande do Anhuma - Bragança Paulista (SP)
JAG6	SBJ	334894 E	7469224 S	Rodovia Benevenuto Moretto (Bairro Atibaiano - sentido Tuiuti) - Bragança Paulista (SP)
JAG7	SBJ	322859 E	7470729 S	Rodovia Lúcio Roque Flaibam - Tuiuti/Morungaba (SP)
JAG8	SBJ	313819 E	7472870 S	Estrada Distrito de Sousas - Pedreira - Morungaba/Amparo (SP)

Legenda: SB = Sub-bacia; SBA = Sub-bacia do Atibaia; SBJ = Sub-bacia do Jaguari; CAC = rio Cachoeira; ATN = rio Atibainha; ATB = rio Atibaia; CAM = rio Camanducaia; JAC = rio Jacareí e JAG = rio Jaguari.

Tabela A2.1 - Precipitação média diária (PMD) e precipitação média de curto prazo (PMCP) em mm e descarga média diária (DMD) em $m^3 \cdot s^{-1}$ para a SBA durante os períodos úmido e seco.

SBA – Período úmido										
Amostra	Data da coleta	UTM (X)	UTM (Y)	Cód. da estação	PMD	Ref.	PMCP	Cód. da estação	DMD	Ref.
CAC1	26/01/2016	388790 E	7463641 S	D3-054	5,1	DAEE	14,2	sdd	sdd	sdd
CAC2	26/01/2016	385299 E	7459341 S	D3-054	5,1	DAEE	14,2	62663800	7,82	ANA
CAC2.5	07/04/2016	364525 E	7450161 S	E3-229	0,0	DAEE	0,0	3E-116	0,53	DAEE
CAC3	26/01/2016	354088 E	7445603 S	2346094	11,0	ANA	35,0	sdd	sdd	sdd
ATN1	04/02/2016	384115 E	7455378 S	E3-242	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
ATN2	04/02/2016	374126 E	7447917 S	E3-229	0,0	DAEE	0,0	62654500	2,41	ANA
ATN3	07/04/2016	357587 E	7436762 S	E3-099	0,0	DAEE	1,5	SABESP	0,00	SABESP
ATN4	07/04/2016	355680 E	7438205 S	E3-099	0,0	DAEE	1,5	3E-089	0,40	DAEE
ATN5	07/04/2016	348504 E	7443102 S	E3-074	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
ATB1	28/04/2016	347107 E	7443999 S	E3-074	0,0	DAEE	0,0	3E-063	3,49	DAEE
ATB2	28/04/2016	304685 E	7463155 S	D3-046	0,0	DAEE	0,0	3D-007	11,75	DAEE
ATB3	28/04/2016	301165 E	7475353 S	D3-055	0,0	DAEE	4,4	3D-003	11,06	DAEE
SBA – Período seco										
Amostra	Data da coleta	UTM (X)	UTM (Y)	Cód. da estação	PMD	Ref.	PMCP	Cód. da estação	DMD	Ref.
CAC1	27/09/2016	388790 E	7463641 S	D3-054	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
CAC2	27/09/2016	385299 E	7459341 S	D3-054	0,0	DAEE	0,0	62663800	0,65	ANA
CAC2.5	29/09/2016	364525 E	7450161 S	E3-229	0,0	DAEE	0,0	3E-116	1,97	DAEE
CAC3	27/09/2016	354088 E	7445603 S	2346094	0,0	ANA	0,2	sdd	sdd	sdd
ATN1	29/09/2016	384115 E	7455378 S	E3-242	0,2	DAEE	1,2	sdd	sdd	sdd
ATN2	29/09/2016	374126 E	7447917 S	E3-229	0,0	DAEE	0,0	62654500	1,18	ANA
ATN3	29/09/2016	357585 E	7436762 S	E3-099	0,0	DAEE	0,0	SABESP	0,50	SABESP
ATN4	29/09/2016	355680 E	7438205 S	E3-099	0,0	DAEE	0,0	3E-089	0,75	DAEE
ATN5	27/09/2016	348504 E	7443102 S	E3-074	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
ATB1	27/09/2016	347107 E	7443999 S	E3-074	0,0	DAEE	0,0	3E-063	2,84	DAEE
ATB2	29/09/2016	304685 E	7463155 S	D3-046	0,0	DAEE	0,0	3D-007	8,71	DAEE

Legenda: PMD = precipitação média diária (mm); Ref. = referência; PMCP = precipitação média de curto prazo (quatro dias anteriores à coleta mais o dia da coleta); DMD = descarga média diária na estação fluviométrica mais próxima do ponto de coleta; sdd = sem dados disponíveis; ANA = Agência Nacional de Águas; DAEE = Departamento de Águas e Energia Elétrica e SABESP = Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Tabela A2.2 - Precipitação média diária (PMD) e precipitação média de curto prazo (PMCP) em mm e descarga média diária (DMD) em $m^3 \cdot s^{-1}$ para a SBJ durante os períodos úmido e seco.

SBJ – Período úmido										
Amostra	Data da coleta	UTM (X)	UTM (Y)	Cód. da estação	PMD	Ref.	PMCP	Cód. da estação	DMD	Ref.
CAM1	21/01/16	402123 E	7486344 S	2246057	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
CAM2	21/01/16	400959 E	7487627 S	2246057	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
CAM3	19/01/16	371067 E	7478376 S	2246171	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
JAC1	07/04/16	364843 E	7465292 S	D3-054	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
JAG1	21/01/16	399601 E	7482202 S	2246057	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
JAG2	19/01/16	369840 E	7472748 S	62590000	0,0	ANA	57,6	sdd	sdd	sdd
JAG3	19/01/16	365676 E	7473519 S	62590000	0,0	ANA	57,6	62590000	50,10	ANA
JAG4	12/04/16	354102 E	7464371 S	D3-018	0,0	DAEE	0,1	3D-015	1,41	DAEE
JAG5	12/04/16	348580 E	7466112 S	D3-063	0,0	DAEE	0,0	62596150	1,10	ANA
JAG6	12/04/16	334894 E	7469224 S	2246033	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
JAG7	12/04/16	322859 E	7470729 S	2246033	0,0	ANA	0,0	3D-009	6,84	DAEE
JAG8	12/04/16	313819 E	7472870 S	D3-046	0,0	DAEE	12,0	sdd	sdd	sdd
SBJ – Período seco										
Amostra	Data da coleta	UTM (X)	UTM (Y)	Cód. da estação	PMD	Ref.	PMCP	Cód. da estação	DMD	Ref.
CAM1	01/09/2016	402123 E	7486344 S	2246057	5,4	ANA	9,0	sdd	sdd	sdd
CAM2	01/09/2016	400959 E	7487627 S	2246057	5,4	ANA	9,0	sdd	sdd	sdd
CAM3	01/09/2016	371067 E	7478376 S	2246171	13,5	ANA	13,5	sdd	sdd	sdd
JAC1	27/09/2016	364843 E	7465292 S	D3-054	0,0	DAEE	0,0	sdd	sdd	sdd
JAG1	01/09/2016	399601 E	7482202 S	2246057	5,4	ANA	9,0	sdd	sdd	sdd
JAG2	13/09/2016	369840 E	7472748 S	62590000	0,0	ANA	0,0	sdd	sdd	sdd
JAG3	13/09/2016	365676 E	7473519 S	62590000	0,0	ANA	0,0	62590000	8,58	ANA
JAG4	13/09/2016	354102 E	7464371 S	D3-018	0,0	DAEE	0,0	3D-015	1,14	DAEE
JAG5	22/09/2016	348580 E	7466112 S	D3-063	0,0	DAEE	0,9	62596150	1,48	ANA
JAG6	22/09/2016	334894 E	7469224 S	2246033	0,0	ANA	1,1	sdd	sdd	sdd
JAG7	22/09/2016	322859 E	7470729 S	2246033	0,0	ANA	1,1	3D-009	3,65	DAEE
JAG8	22/09/2016	313819 E	7472870 S	D3-046	0,0	DAEE	1,0	sdd	sdd	sdd

Legenda: PMD = precipitação média diária (mm); Ref. = referência; PMCP = precipitação média de curto prazo (quatro dias anteriores à coleta mais o dia da coleta); DMD = descarga média diária na estação fluviométrica mais próxima do ponto de coleta; sdd = sem dados disponíveis; ANA = Agência Nacional de Águas; DAEE = Departamento de Águas e Energia Elétrica e SABESP = Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Tabela A3 - Médias dos resultados de brancos de campo (água desionizada) e valores obtidos e compilados para o material de referência (SLRS-5) (Yeghicheyan et al., 2013) para B, Al, Mn, Fe, Sr, Zr, Y e ETR. As concentrações de ETR estão em $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto os elementos restantes em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Branco (n = 6)	SLRS-5 obtido (n = 4) ($\bar{x} \pm 2s$)	SLRS-5 compilado (Pub. \pm U)
B	<LD	6,10 \pm 2,16	6,56 \pm 0,91
Al	1,0	46,2 \pm 4,4	48,7 \pm 7,9
Mn	0,1	4,1 \pm 0,7	4,2 \pm 0,5
Fe	<LD	99,1 \pm 18,9	91,4 \pm 12,7
Sr	0,03	54,3 \pm 4,0	53,8 \pm 5,7
Zr	<LD	0,03 \pm 0,02	0,02 \pm 0,03
Y	<LD	0,133 \pm 0,045	0,112 \pm 0,009
La	0,225 \pm 0,031	210,4 \pm 45,7	207,2 \pm 12,8
Ce	0,533 \pm 0,089	255,7 \pm 28,4	252,3 \pm 59,7
Pr	0,046 \pm 0,006	49,5 \pm 5,7	49,1 \pm 7,2
Nd	0,182 \pm 0,025	201,5 \pm 23,9	192,1 \pm 46,4
Sm	0,182 \pm 0,006	35,5 \pm 4,1	33,7 \pm 4,4
Eu	0,009 \pm 0,002	6,4 \pm 0,7	6,1 \pm 1,1
Gd	0,034 \pm 0,005	27,4 \pm 5,1	26,7 \pm 4,4
Tb	0,005 \pm 0,0007	3,7 \pm 1,6	3,4 \pm 0,6
Dy	0,028 \pm 0,006	19,7 \pm 5,8	19,1 \pm 2,0
Ho	0,006 \pm 0,001	3,7 \pm 1,0	3,7 \pm 0,4
Er	0,019 \pm 0,005	11,2 \pm 1,5	10,9 \pm 1,2
Tm	0,008 \pm 0,003	3,2 \pm 2,4	1,5 \pm 0,5
Yb	0,029 \pm 0,013	11,0 \pm 1,9	10,1 \pm 1,6
Lu	0,009 \pm 0,003	2,0 \pm 1,4	1,7 \pm 0,4

Legenda: <LD abaixo do limite de detecção; \bar{x} = média; s = desvio padrão; Pub. = valores publicados e respectivas incertezas expandidas (U) para o material de referência SLRS-5 (Yeghicheyan et al., 2013).

Tabela A4 - Porcentagens de coleta e tratamento de esgoto em cidades da SBA e SBJ.

Cidade	Sub-bacia	Esgoto coletado (%)	Esgoto tratado (%)	Corpo receptor
Atibaia	SBA	55	74	rio Atibaia
Bom Jesus dos Perdões	SBA	85	0	rio Atibainha
Bragança Paulista	SBJ	85	100	ribeirão Lavapés - tributário rio Jaguari
Itatiba	SBA	95	100	ribeirão Jacarezinho e rio Atibaia
Joanópolis	SBA/SBJ	61	100	rio Jacareí
Morungaba	SBJ	93	100	ribeirão dos Mansos - tributário do rio Jaguari
Nazaré Paulista	SBA	14	100	rio Atibainha
Paulínia	SBA/SBJ	92	96	rio Atibaia
Piracaia	SBA/SBJ	49	100	rio Cachoeira
Tuiuti	SBJ	44	0	ribeirão do Pântano - tributário do rio Jaguari
Valinhos	SBA	91	100	ribeirão Pinheiros - tributário do rio Atibaia
Vargem	SBJ	51	100	ribeirão Limeira - tributário do rio Jaguari

Fonte: CETESB (2017).

Tabela A5 - Concentrações de B, Al, Mn, Fe, Sr e Zr (ng·mL⁻¹) nas águas da SBA durante os períodos amostrados.

SBA	Período úmido				Período seco						
	Amostra	Al	Mn	Fe	Zr	B	Al	Mn	Fe	Sr	Zr
CAC1	77,0	13,1	140	0,03	<LD	9,57	3,30	86,8	10,2	<LD	
CAC2	43,0	8,11	113	0,03	1,44	10,9	5,60	108	8,20	<LD	
CAC2.5	47,2	79,6	169	<LD	2,68	<LD	12,9	24,2	34,6	<LD	
CAC3	169	30,6	223	0,05	3,01	8,21	19,0	276	47,7	<LD	
ATN1	24,5	0,61	16,6	<LD	<LD	12,6	1,10	28,7	5,90	<LD	
ATN2	11,6	12,3	89,2	0,02	<LD	10,4	3,50	130	7,10	0,005	
ATN3	<LD	0,10	<LD	<LD	2,90	<LD	2,00	<LD	31,0	<LD	
ATN4	<LD	189	163	<LD	2,79	3,89	58,8	288	33,9	<LD	
ATN5	11,4	140	450	<LD	28,1	10,2	106	343	50,1	0,01	
ATB1	10,9	104	276	<LD	22,7	10,3	66,4	358	49,7	0,01	
ATB2	25,4	78,2	312	<LD	14,5	15,3	28,1	355	63,7	0,005	
ATB3	35,2	64,8	191	<LD	cnr	cnr	cnr	cnr	cnr	cnr	
Mediana	30,3	47,7	169	0,03	2,96	10,3	12,9	203	33,9	0,008	
Min.	10,9	0,10	16,6	0,02	1,44	3,89	1,10	24,2	5,90	0,005	
Max.	169	189	450	0,05	28,1	15,3	106	358	63,7	0,010	

Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo; <LD = abaixo do limite de detecção e cnr = coleta não realizada.

Tabela A6 - Concentrações de B, Al, Mn, Fe, Sr e Zr (ng·mL⁻¹) nas águas da SBJ durante os períodos amostrados.

SBJ	Período úmido				Período seco						
	Amostra	Al	Mn	Fe	Zr	B	Al	Mn	Fe	Sr	Zr
CAM1	18,4	5,91	29,7	<LD	<LD	9,70	2,58	37,2	18,6	<LD	
CAM2	38,1	3,92	41,9	0,01	1,28	18,8	4,03	35,1	19,0	<LD	
CAM3	70,0	41,0	184	0,02	2,68	36,0	28,9	270	45,4	0,01	
JAC1	3,50	26,7	83,1	<LD	<LD	5,07	9,80	142	25,0	<LD	
JAG1	37,3	7,70	83,6	0,01	<LD	14,3	3,98	40,9	16,0	<LD	
JAG2	47,6	11,8	121	0,02	1,40	8,77	10,5	133	27,2	<LD	
JAG3	37,6	16,3	97,4	0,02	1,23	8,83	11,5	151	32,0	<LD	
JAG4	202	113	193	<LD	1,96	41,9	44,2	78,3	35,7	<LD	
JAG5	6,73	209	248	<LD	2,00	11,0	36,9	300	49,4	<LD	
JAG6	4,36	137	228	<LD	10,1	4,69	132	151	78,2	<LD	
JAG7	24,9	82,8	613	<LD	6,50	10,9	47,9	409	68,6	<LD	
JAG8	22,8	75,2	695	<LD	7,14	13,7	34,1	526	64,8	<LD	
Mediana	31,1	33,9	153	0,02	2,00	11,0	28,9	147	33,9	0,01	
Min.	3,50	3,92	29,7	0,01	1,23	4,69	2,58	35,1	16,0	0,01	
Max.	202	209	695	0,02	10,1	41,9	132	526	78,2	0,01	

Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo e <LD = abaixo do limite de detecção.

APÊNDICE A3 (APPENDIX A3)

Tabela A1 - Concentrações individuais de ETRY, seus respectivos totais de ETRL e ETRP além dos teores de \sum ETRY para o grupo de rochas metamórficas e ígneas (expressas pelas medianas). Todos os valores se encontram em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Amostra	ATB1	ATB4	ATB5	BEC2	BEC4	BEC5	CAC1.5	PIR1	NBJ1	NBJ4	ATN2	PIR2	ATB2	ATB3	ATB6	BEC1	BEC3	CAC0	CAC2	CAC1
La	27,1	36,3	69,7	107	58,5	115	202	24,4	29,3	63,1	57,8	118	24,5	57,0	111	72,5	77,7	70,6	15,6	85,6
Ce	54,1	71,5	137	213	112	188	375	29,2	54,3	121	110	186	52,8	105	268	161	188	154	24,0	163
Pr	5,82	8,20	15,5	24,0	11,8	21,3	37,2	5,49	5,43	11,9	12,1	20,6	5,74	11,2	21,8	19,0	22,4	17,8	2,49	17,6
Nd	22,1	33,8	60,7	86,0	42,1	72,6	133	19,6	19,9	39,6	48,2	69,0	20,8	41,9	76,9	70,1	86,0	75,5	8,80	66,4
Sm	4,08	6,37	10,2	14,2	6,90	10,3	17,0	3,61	3,64	6,74	8,19	7,84	3,73	6,70	11,4	11,5	15,4	13,8	1,59	10,3
Eu	0,690	1,67	1,38	2,80	1,65	2,00	3,76	0,710	0,570	0,870	2,30	1,82	0,390	1,81	1,40	2,46	2,48	3,12	1,29	3,44
Gd	3,25	5,93	8,73	11,0	6,14	8,20	12,1	2,98	2,84	5,32	6,87	6,18	2,92	5,45	9,08	8,93	11,6	11,7	1,50	8,89
Tb	0,460	0,940	1,16	1,43	0,850	1,00	1,14	0,430	0,350	0,610	0,870	0,540	0,390	0,680	1,13	1,13	1,67	1,62	0,230	1,23
Dy	2,41	4,94	6,34	7,72	4,86	5,06	4,82	2,46	1,44	2,62	3,89	2,02	1,82	3,28	5,85	5,97	9,43	8,94	1,33	6,38
Y	12,20	25,5	36,8	39,0	24,9	22,9	23,3	13,0	4,89	10,3	19,0	12,6	11,2	18,4	24,1	30,5	50,4	43,6	7,20	31,3
Ho	0,430	0,890	1,30	1,43	0,940	0,950	0,790	0,470	0,190	0,360	0,650	0,330	0,340	0,590	0,990	1,11	1,81	1,65	0,260	1,18
Er	1,22	2,61	4,03	3,69	2,35	2,38	2,03	1,29	0,430	0,780	1,82	0,830	1,06	1,86	2,81	2,94	4,74	4,40	0,820	3,38
Tm	0,160	0,330	0,540	0,480	0,280	0,270	0,250	0,180	0,050	0,080	0,230	0,080	0,160	0,250	0,350	0,370	0,620	0,570	0,120	0,440
Yb	1,01	2,27	3,81	3,03	1,62	1,58	1,67	1,23	0,290	0,480	1,50	0,430	1,12	1,86	2,30	2,36	3,78	3,64	0,820	2,98
Lu	0,140	0,330	0,540	0,430	0,240	0,220	0,220	0,190	0,050	0,070	0,210	0,060	0,170	0,270	0,320	0,330	0,510	0,470	0,120	0,450
\sum ETRL	117	164	303	458	239	417	780	85,6	116	249	245	409	111	229	500	345	404	347	55,3	355
\sum ETRP	18,0	37,8	54,5	57,2	36,0	34,4	34,2	19,3	7,69	15,3	28,2	16,9	16,3	27,2	37,9	44,7	73,0	64,9	10,9	47,3
\sum ETRY*	304									332										

Legenda: ETRL = La a Gd e ETRP = Tb a Lu. *Valores das concentrações totais de ETRY para o grupo das rochas metamórficas (esquerda) e ígneas (direita) expressos pela mediana.

Tabela A2 - Concentrações individuais de Al e Fe ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e valores de pH finais para os lixiviados metamórficos e ígneos em DFOB 1 e 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Amostra	DFOB 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$				DFOB 0,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			
	Al	Fe	Zr	pH	Al	Fe	Zr	pH
ATB1	646	5654	5,65	5,3	206	1224	11,2	4,0
ATB4	7214	6079	290	8,1	1372	1499	132	10,0
ATB5	7061	6351	24,5	8,2	1552	1558	11,7	5,0
BEC2	nd	nd	144	8	1325	1440	26,0	10,0
BEC4	4813	2973	14,8	7,9	1144	1090	5,90	5,0
BEC5	nd	nd	120	6,0	1438	1424	66,9	5,0
CAC1.5	2487	1419	68,7	7,0	6009	4063	140	8,9
PIR1	3044	3929	36,0	7,0	850	1508	17,7	8,5
NBJ1	2053	2330	491	7,7	909	1639	238	7,0
NBJ4	2964	2739	125	7,7	1157	1271	21,9	5,0
ATN2	nd	nd	157	8,6	1901	1396	63,8	6,0
PIR2	nd	nd	40,8	5,0	1099	1795	9,47	5,0
ATB2	2373	2755	320	7,1	884	988	71,6	9,3
ATB3	7435	4750	118	7,4	1752	1235	36,2	9,3
ATB6	nd	nd	74,7	6,0	1694	1263	15,5	5,0
BEC1	3658	2701	200	8,5	1190	1335	50,1	10,0
BEC3	nd	nd	50,1	8,0	1459	1229	10,1	10,0
CAC0	2427	1071	17,7	4,0	7349	3256	5,03	8,4
CAC2	nd	nd	14,0	5,0	460	1749	2,95	5,0
CAC1	10118	5430	14,5	7,7	2042	974	6,18	5,0

Legenda: Lixiviados metamórficos (ATB1-PIR1), ígneos (NBJ1-CAC1) e nd = não determinado.