

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO MATERIAL
INORGÂNICO DISSOLVIDO NA BACIA AMAZÔNICA

LIZ STEFANNY HIDALGO SÁNCHEZ

MANAUS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

LIZ STEFANNY HIDALGO SÁNCHEZ

VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO MATERIAL
INORGÂNICO DISSOLVIDO NA BACIA AMAZÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Geociências da
Universidade Federal do Amazonas,
como requisito parcial para obtenção
do Título de Mestre em Geociências,
área de concentração em Geociências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Maria Coimbra Horbe

Co-Orientador: Dr. Jean-Sebastiën Moquet

MANAUS
2014

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

	Sánchez, Liz Steffanny Hidalgo
S211v	Variação espaço-temporal no material inorgânico dissolvido na Bacia Amazônica / Liz Steffanny Hidalgo Sánchez, 2014. 57f. il. pt./br. Dissertação (mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Amazonas. Orientador: Prof ^a . Dr ^a . Adriana Maria Coimbra Horbe Co-orientador: Dr. Jean-Sebastien Moquet 1. Variação espaço-temporal 2. Fluxos hidroquímicos 3. Bacia Amazônica I. Adriana Maria Coimbra Horbe II. Universidade Federal do Amazonas III. Título
	CDU(2007) 546.11(811)(043.3)(043.3)

LIZ STEFANNY HIDALGO SÁNCHEZ

VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO MATERIAL
INORGÂNICO DISSOLVIDO NA BACIA AMAZÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Geociências da
Universidade Federal do Amazonas,
como parte do requisito para obtenção
do Título de Mestre em Geociências,
área de concentração em Geociências.

Aprovada em 21 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Adriana Maria Coimbra Horbe, Orientadora.
Universidade Federal do Amazonas

Prof.Dr. Luciano Soares da Cunha, Membro.
Universidade de Brasília

Prof^a. Dr^a. Poliana Dutra Maia, Membro.
Universidade de Brasília

Dedico esse trabalho a
minha família, meus
amigos pelo constante
apoio e incentivos para
seguir adiante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores pela confiança, paciência e tempo dedicado na minha preparação nestes dois anos do mestrado.

Ao programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas, Manaus pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e de descobrir novos caminhos.

A Capes pelo auxílio financeiro.

Ao ORE-HYBAM e a toda sua equipe de trabalho, pela disponibilidade dos dados utilizados nesta dissertação.

Ao Jean Loup, por me incentivar á iniciar este novo caminho na minha vida profissional e acadêmica e, por me dar a confiança para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas da Pós, pela sua acolhida e pela possibilidade de uma agradável convivência em troca de experiências.

A todos os professores do Departamento de Geociências pelos ensinamentos brindados.

A minha família pelo apoio e compreensão.

A todos vocês, muito obrigada!

“... No deseo la victoria ni la
muerte,
no deseo la derrota ni la vida,
sólo deseo el árbol y su
sombra,
la vida con su muerte...”

(Havier Heraud)

RESUMO

O presente trabalho estuda a variabilidade espaço-temporal da composição química do material inorgânico dissolvido (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- e SiO_2) nas águas de seis estações hidrológicas da rede ORE-HYBAM na bacia Amazônica (Tabatinga-Nazareth, Manacapuru e Óbidos no rio Solimões-Amazonas; Porto Velho e Borba-Fazenda Vista Alegre no rio Madeira e Lábrea no rio Purus). Nas estações do rio Solimões e Amazonas as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{-2} , têm distribuição heterogênea ao longo dos oito anos estudados e não apresentam sazonalidade. Entretanto nas estações do rio Madeira esses íons mostram variabilidade química sazonal e inversamente proporcional à vazão (efeito diluição-concentração). Este mesmo comportamento é observado para Cl^- e Na^+ nas estações do rio Solimões-Amazonas e Madeira o que indica a liberação de um fluxo quase constante ao longo do ciclo hidrológico. K^+ e SiO_2 , apresentam concentrações quase constantes ao longo dos anos e entre as estações, indicando que seus fluxos dependem da variabilidade da vazão. Identifica-se também que na distribuição dos fluxos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{-2} nas estações do rio Solimões e Amazonas intervêm tanto fatores hidrológicos-climáticos como a heterogeneidade das fontes (ex. carbonatos, silicatos). No Madeira e Purus, há menor influência destes fatores, o que evidencia maior aporte dos silicatos com intemperismo mais lento que os carbonatos. Portanto, a geologia e os fatores hidroclimáticos influenciam a distribuição dos fluxos de material dissolvido. Porém como a bacia do Solimões aporta aproximadamente 84% do fluxo total de material dissolvido na bacia e está sob influência, principalmente do fator hidroclimático, pode-se dizer que a variabilidade temporal desse fator controla a temporalidade dos fluxos de material dissolvido na bacia amazônica. Este estudo tem importância para o entendimento do processo geoquímico na bacia amazônica, além de servir de linha base para futuros estudos.

Palavras chaves: variação espaço-temporal, fluxos hidroquímicos, bacia amazônica,

ABSTRACT

The current work studies the space-time variety of dissolved inorganic material (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- e SiO_2) in 6 hydrological stations of the ORE-HYBAm network, which is located in the Amazon basin (Tabatinga-Nazareth, Manacapuru and Óbidos in the Solimões-Amazonas river; Porto Velho and Borba-Fazenda Vista Alegre in the Madeira river; and Lábrea in the Purús river). In the Solimões-Amazonas river, concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{-2} have heterogeneous distribution and do not exhibit seasonality; because of the correlation among their concentrations, it is suggested that they own similar mobilization dynamic. This correlation is also observed between the Madeira and Purús rivers. However, in these rivers, the mentioned ions show seasonal chemical variability and reversely proportional to caudal (dilution-concentration effect). This behavior is observed to Cl^- and Na^+ in the stations of the Solimões-Amazonas y Madeira rivers, which means the liberation of an almost constant flow during the hydrological cycle. Meanwhile, K^+ and SiO_2 own constant concentrations along the years and among the stations, indicating that their flows are dependent on the caudal. It also can be identified that in the distribution of flows of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{-2} , in the Solimões-Amazonas river, hydroclimatic factors as well as the heterogeneity of the sources (ex. carbonates, silicates) are involved. In the Madeira and Purus rivers there is less influence of these factors, which indicates greater contribution of the silicates with weathering slower than carbonates. Therefore, the geology and hydroclimatic factors influence in the distribution of the flows of dissolved inorganic material in the Amazon basin. But as the Solimões basin contributes approximately 84% of the total flux of dissolved materials in the basin and is under hydroclimatic factors influence, one can say that the temporal variability of this factor controls the temporal flows of dissolved material in the Amazon basin. This research has importance to the understanding of the geochemical process in the Amazon basin, as well as to provide a basis to future studies.

Key words: space-time variety, hydrochemistry fluxes, Amazon basin.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

Figura 1: Porcentagem dos íons maiores dissolvidos ($\mu\text{mol L}^{-1}$) A: Escala mundial segundo Meybeck (2003) e B: no rio Amazonas na estação de Óbidos (valores da Tabela1).....	3
--	---

CAPITULO II

Figura 1: Localização das estações hidrológicas estudadas, Tabatinga-Nazareth (TAB) e Manacapuru (MN) no rio Solimões, Porto Velho (PV) e Fazenda Vista Alegre (FVA) no rio Madeira; Lábrea (LAB) no rio Purus e Óbidos (OB) no rio Amazonas.....	17
Figura 2: Vazões das estações dos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus ao longo dos oito anos estudados.....	21
Figura 3: Diagrama ternário de íons maiores dissolvidos, expressado em $\mu\text{eq} (\%)$	25
Figura 4: Concentrações dos íons entre 2003 e 2011. Ca^{2+} e HCO_3^- na estação de Tabatinga-Nazareth e Porto Velho exemplificam também o comportamento de Mg^{2+} e SO_4^{2-} nas estações de suas respectivas bacias. Cl^- e Na^{2+} em Porto Velho, que também exemplifica o comportamento nas demais estações, exceto Lábrea que tem distribuição heterogênea. SiO_2 e K^+ em Óbidos, que apresentam similar comportamento nas demais estações em estudo.....	27
Figura 5: Relação entre concentração e vazão (linha preta) e a curva de diluição teórica (linha cinza ($b=-1$)). HCO_3^- na estação de Tabatinga-Nazareth exemplifica também o comportamento de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} nessa estação. Ca^{2+} na estação de Porto Velho com comportamento similar ao de HCO_3^- , Mg^{2+} e SO_4^{2-} exemplifica também à estação de Fazenda Vista Alegre. Cl^- na estação de Manacapuru com similar comportamento que o Na^{2+} exemplifica as estações do Solimões e Madeira. K^+ com similar comportamento que o SiO_2 em Tabatinga-Nazareth exemplifica as demais estações estudadas. A linha vertical pontilhada vertical no diagrama do Ca^{2+} marca o ponto de inflexão onde a concentração passa a não seguir a curva de diluição teórica.....	30

CAPITULO III

Figura 1: Porcentagens da contribuição atmosférica nas seis estações em estudo.....	41
Figura 2: Relação Mg/Na e Ca/Na (μmol) das amostras mensais entre 2003 e 2011 segundo as estações. O campo dos evaporitos, silicatos (basaltos e granitos) e carbonatos foram definidos por Gaillardet et al. (1997)	43
Figura 3: A. Variação temporal da concentração de Na^+_{sil} ao longo dos oito anos estudados e B. Relação entre concentração e vazão, a curva tracejada representa a diluição teórica.....	46

LISTA DE TABELAS

CAPITULO I

Tabela 1: Concentrações médias dos íons maiores dissolvidos nas águas à escala mundial Meybeck (2003) e no rio Amazonas na estação de Óbidos.....	3
Tabela 2: Fontes dominantes e fatores de controle dos íons maiores nos rios (Meybeck 2003).....	6
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos (pH, íons em mg.l^{-1}) das águas do Rio Amazonas e seus tributários.....	10

CAPITULO II

Tabela 1: Localização, dados de área e vazão média anual das estações hidrológicas no período entre 2003 e 2011 (www.ore-hyam.org).....	19
Tabela 2: Valores médios de temperatura, condutividade, pH, NICB e TDS nos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus.....	23
Tabela 3: Valores da constante b para cada íon nas estações estudadas.....	28

CAPITULO III

Tabela 1: Porcentagens da contribuição atmosférica nas seis estações em estudo.....	41
Tabela 2: Porcentagem de contribuição de evaporitos e silicatos na concentração de Na^+	44
Tabela 3: Vazão, concentração e fluxo de Na^{2+} proveniente dos silicatos e porcentagem de contribuição das estações em estudo.....	45

SUMARIO

APRESENTAÇÃO	1
---------------------------	----------

CAPITULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aportes continentais para o oceano.....	2
1.2 Fontes dos íons maiores dissolvidos.....	4
1.3 O intemperismo no ciclo do carbono.....	6
1.4 A bacia Amazônica.....	8
1.5 Referências.....	11

CAPITULO II: VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO MATERIAL INORGÂNICO NA BACIA AMAZÔNICA

Resumo	13
Introdução.....	15
Materiais e Métodos.....	16
Resultados.....	23
- Parâmetros físico-químicos.....	23
- Sólidos totais dissolvidos.....	24
- Variação temporal dos íons.....	25
-Relação entre vazão e concentração.....	28
Discussão.....	30
Conclusão.....	33
Referências.....	34

CAPITULO III: O Na^+ COMO INDICADOR DO INTemperismo DE SILICATOS NA BACIA AMAZÔNICA

Introdução.....	38
Materiais e métodos.....	39
Resultados e Discussões.....	40
Conclusões.....	47
Referências.....	48

APRESENTAÇÃO

A presente defesa de mestrado do Programa de Pós-graduação em Geociências – PPGGEO da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, está dividida em três capítulos, o primeiro apresenta a revisão bibliográfica e as características da bacia hidrográfica do Amazonas e seus principais afluentes. O segundo capítulo, na forma de artigo, apresenta os dados de concentração dos íons maiores dissolvidos, os quais provêm principalmente do intemperismo, e analisa a sua variação espaço temporal e os fatores que controlam essa variação nas seis principais estações hidrológicas da bacia do rio Amazonas. Finalmente, o terceiro capítulo apresenta a correção das entradas atmosféricas e dos evaporitos e usa o Na^+ como indicador do intemperismo de silicatos com a finalidade de analisar sua dinâmica e os fatores que o controlam.

CAPITULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aportes continentais para o oceano

Os rios são os principais transportadores de materiais continentais para os oceanos em forma dissolvida e em suspensão (sedimentos). Mundialmente o fluxo de água que os rios aportam para o oceano é aproximadamente de $35.000 \text{ Km}^3 \text{ ano}^{-1}$ e mais da metade provem de duas regiões do mundo onde há alta precipitação, o sudeste de Ásia/Oceania e o noroeste da América do Sul (Milliman 2001). O fluxo de material dos continentes para o oceano é de 20 a $22 \times 10^9 \text{ ton ano}^{-1}$ (Milliman 2001). A bacia amazônica fornece para o oceano aproximadamente 17% de água continental (Callède et al. 2010), 4% de material dissolvido e 3% de material em suspensão a nível mundial (Milliman 2001, Filizola e Guyot 2011).

Meybeck (2003) apresenta os valores médios mundiais de concentração dos elementos maiores dissolvidos nas águas continentais (Tabela 1). Comparativamente observa-se que o rio Amazonas na estação hidrológica de Óbidos é menos mineralizado em relação à media mundial (Tabela 1). No entanto observa-se que a contribuição relativa de cada íon ao total da carga dissolvida na bacia amazônica é similar a média mundial (Figura 1).

Tabela 1: Concentrações médias dos íons maiores dissolvidos nas águas à escala mundial (Meybeck 2003) e no rio Amazonas na estação de Óbidos.

Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Media mundial Meybeck (2003)	Óbidos Dados do ORE-HYBAM (2003-2011)
Ca^{2+}	297	151
Mg^{2+}	123	44
K^{+}	44	23
Na^{+}	240	96
HCO_3^{-}	798	373
Cl^{-}	167	58
SO_4^{2-}	87,5	32
SiO_2	145	74
TZ^{+} ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	1124	510

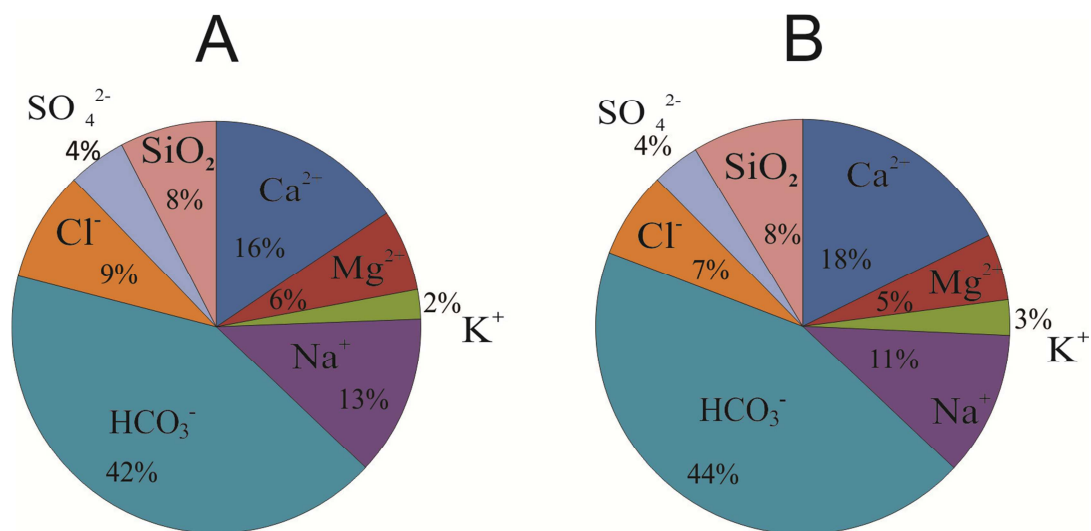


Figura 1: Porcentagem dos íons maiores dissolvidos ($\mu\text{mol L}^{-1}$) A: Escala mundial segundo Meybeck (2003) e B: no rio Amazonas na estação de Óbidos (valores da Tabela 1).

1.2 Fonte dos íons maiores dissolvidos

A carga dissolvida transportada por um rio é principalmente composta por ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) e cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), que geralmente mantêm-se em equilíbrio. Em águas onde há forte presença de matéria orgânica pode haver aumento das cargas negativas (ânions orgânicos) provenientes da dissociação de ácidos orgânicos (Benedetti et al. 2003, Sondag et al. 2010).

Os íons maiores dissolvidos nas águas dos rios são provenientes de diversas fontes: do intemperismo das rochas, fontes atmosféricas, biológicas, vulcânicas e antrópica (Tabela 2).

- O intemperismo químico é a principal fonte de material dissolvido nas águas, é controlado pela precipitação (chuva), quantidade de CO_2 dissolvido na água de percolação na rocha, temperatura e tempo de residência da água em contato com os minerais e da sua estabilidade (Tardy 1969). Os minerais menos estáveis são mais facilmente intemperizados e, em consequência tendem a fornecer maior quantidade de íons para as águas. Segundo a escala de Goldish a sequência de estabilidade dos minerais é: quartzo > K-feldspato, micas > Na-feldspato > Ca-feldspato, anfibólio > piroxênios > dolomita > calcita > pirita, gipso, anhydrita > halita (menos estável).
- A contribuição atmosférica essencialmente pela precipitação, também influencia a concentração de íons nas águas. O Cl^- em locais onde não há rochas evaporíticas, é considerado como indicador da contribuição atmosférica (Meybeck 1983). Stallard e

Edmond (1981) e Mortatti (1995), assinalam que a concentração de Cl^- na precipitação decresce com a distância ao oceano Atlântico.

- A contribuição da fonte biológica, principalmente a vegetação, é relacionada com o sequestro de K^+ e SiO_2 (Lucas 2001).
- A atividade vulcânica mediante a circulação geotérmica e emissão de gases (SO_4^{-2} , CO_2 , HCl entre outros), estabelecem níveis elevados de temperatura e pH baixos (Dessert et al. 2009) e alteram a química da água dos rios pela lixiviação de cinzas vulcânicas (Bernal et al. 2007, Gondran 2004), mas não são significativas na escala da bacia Amazônica (Moquet et al. 2011).
- A fonte antrópica proveniente de minas, indústria e urbanismo alteram a química dos rios (Flintrop et al. 1996, Meybeck 2003) porém, pela grande dimensão da bacia amazônica, o impacto das atividades antrópicas ainda não é considerado como significativo o que permite de estudar o ambiente natural.

Tabela 2: Fontes dominantes e fatores de controle dos íons maiores nos rios (Meybeck 2003).

	Íons maiores								Fatores de controle						
	SiO ₂	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	DIC	T ^o	t	q	d	QH	V	T
Fontes Naturais															
Atmosfera								↔					-		+
Intemperismo de silicatos	↔						↔		+		+			X	++
Pirita	↔							↔			+				
Carbonato								↔			+				+
Gipsita								↔			+				
Halita				↔							+				
Deep water	↔							↔							+
Fontes Antropogênicas															
Minas								↔	+						
Indústrias								↔	+						
Cidades				↔							+				
Agricultura				↔				↔				+			

DIC: Carbono inorgânico dissolvido; +, -: aumento e diminuição segundo os fatores de controle, x: relação complexa, T^o: Temperatura, t: tempo de residência da água, q: escoamento, d: distância do oceano; QH: história do quaternário; V: biomassa terrestre; T: vulcanismo.

1.3 O intemperismo no ciclo do carbono

Apesar da grande variedade de rochas, estas podem ser classificadas em três grupos, carbonáticas, evaporíticas e silicáticas (Gaillardet et al., 1997). Dentre essas rochas as carbonáticas e evaporíticas estão sujeitas a dissolução e são as mais facilmente alteráveis, portanto têm maior influência na química das águas. Os evaporitos são facilmente alterados pela água nas condições do ambiente natural, ao contrario dos carbonatos que requerem ambiente ácido para sua dissolução. Os silicatos do mesmo modo que os carbonatos também requerem um médio ácido para a hidrólise dos minerais. A fonte de acides para tais processos é basicamente proveniente do CO₂ da atmosfera segundo a reação seguinte:

Nesse sentido Raymo and Ruddiman (1992), sugerem que a formação de montanhas incrementa o sequestro de CO₂, pois nestes ambientes a erosão e o intemperismo químico são maiores.

1.4 A bacia hidrográfica do rio Amazonas

A bacia hidrográfica do rio Amazonas pode ser dividida em três principais ambientes geomorfológicos (Guyot 1993): (i) os Andes que é uma zona orogênica ativa, ocupam 11% da superfície da bacia, tem relevo próximo aos 7000 metros de altitude e fortes declividades (até 20 cm Km⁻¹); (ii) Os escudos das Guianas e Brasileiro que ocupam 44% da superfície da bacia, consistem essencialmente de rochas cristalinas, dobradas e metamorfasadas, apresentam relevo baixo, taxas de erosão muito baixas, cobertos por uma densa floresta tropical (Bordas 1991, Dunne et al. 1998); (iii) a planície, rodeada pelos escudos das Guianas e Brasileiro, ocupa 45% da superfície da bacia (Guyot 1993), é constituída de rochas sedimentares e apresenta baixa declividade, entre 1 e 3 cm Km⁻² (Sioli 1967).

Os rios apresentam características físicas e químicas diferentes de acordo com o ambiente geológico que drenam (Andes, escudos e planície) que Sioli e Klinge (1962) classificaram como rios de águas brancas, pretas e claras.

Os rios de águas brancas (rios Solimões, Amazonas, Madeira e Purus entre outros) têm cabeceiras principalmente nos Andes à exceção do rio Purus cuja nascente a leste dos Andes num alto estrutural (arco de Fitzcard, no Peru); as águas apresentam coloração marrom-amarelada, abundante material dissolvido e em suspensão ($TZ^+ > 450 \mu\text{eq L}^{-1}$), com predomínio de HCO₃⁻ e Ca²⁺ e pH entre 6 e 7 (Stallard e Edmond 1983 entre outros) (Tabela 3).

Os rios de águas pretas (ex. rio Negro e a maioria dos afluentes do Madeira, Solimões e Amazonas), provêm dos escudos, tem coloração escura devido à presença de substâncias húmicas e fúlvicas dissolvidas que também tornam as águas ácidas (pH 4). Apresentam pouco material dissolvido ($TZ^+ < 200 \mu\text{eq L}^{-1}$) e elevados teores de ferro, alumínio e sílica (Stallard e Edmond 1983) quando comparados aos de águas brancas.

Os rios de águas claras (Tapajós e Xingu) são oriundos da Amazônia Central e também carreiam pouco material dissolvido e em suspensão TZ^+ entre 200 e $450 \mu\text{eq L}^{-1}$ (Stallard e Edmond 1983), o que faz sua cor ser clara entre azulada e esverdeada, o pH varia entre 4,5 e 7,0 (Stallard e Edmond 1983) (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos (pH, íons em mg.l^{-1}) das águas do rio Rio Amazonas e seus tributários.

Rio	Referência	Localização	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SiO_2	TDS (mg L^{-1})
BRANCA.	Gillardet et al. (1997)	Montante de Manaus	6,80	7,45	1,20	2,41	0,90	2,20	1,92	29,40		45
	Mortatti e Probst (2003)	Próximo à confluência dos rios Marañon e Ucayali		18,32	1,94	5,01	1,25	4,54	8,36	60,28	9,73	109
	Dosseto et al. (2006)	Próximo ao rio Negro	7,20	9,47	1,19	2,76	0,94	2,8	2,82	33,50		53
	Moquet et al. (2011)	Estação Tabatinga	6,2-8,1	20,88	2,33	7,89	1,25	8,37	7,87	69,49	11,47	130
	Mortatti e Probst (2003)	Próximo da confluência		3,37	0,68	1,59	1,02	16,23	0,85	0,67	9,61	34
	Queiroz et al. (2009)	Próximo da confluência	6,70	4,30	1,00	1,70	1,40	0,40	5,80	13,50		28
	Moquet et al. (2011)	Estação Lábrea	5,9-7,6	5,41	1,14	1,66	1,09	19,10	0,46	2,11	12,92	44
	Gillardet et al. (1997)		6,70	2,65	1,22	1,40	0,90	0,46	3,20	15,60		25
	Dosseto et al. (2006)	Próximo da confluência	7,67	4,32	1,63	1,69	1,2	0,43	5,62	19,30		34
	Mortatti e Probst (2003)			5,33	1,92	2,18	1,48	0,96	5,38	23,06	8,47	49
PRETA	Gillardet et al. (1997)	Montante de Manaus	4,85	0,36	0,10	0,32	0,47	0,57	0,19		3,60	6
	Dosseto et al. (2006)	Montante de Manaus	4,38	0,17	0,06	0,27	0,23	0,2	0,15	0,80		2
	Mortatti e Probst (2003)	Próximo de Manaus		0,36	0,12	0,90	0,43	0,63	0,38	1,10	3,96	8
CLARA	Gillardet et al. (1997)	Confluência com Amazonas	6,68	0,84	0,41	0,76	0,82	0,43	0,29	6,96	9,61	20
	Dosseto et al. (2006)	Confluência com Amazonas	6,83	0,94	0,43	0,76	0,87	0,37	0,15	7,00		11

1.5 REFERÊNCIAS

- Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P. 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17: 1363-1377.
- Bernal, C., Laraque, L., Guyot, J.-L., Sondag, F., Lagane, C. 2007. Influence de l'activité volcanique dans la chimie du Napo: affluent de l'Amazone venant des Andes équatoriennes (Poster). In: IAHS (Editor). *Water quality and sediment behaviour of the future, Perugia*.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M. 1983. The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science New Haven*, 283: 641–683.
- Bordas M.P. 1991. An outline of hydrosedimentological zones in the Brazilian Amazon basin. In: Braga B.P.F. e Fernandez-Jauregui C. (Ed.). *Water Management of the Amazon Basin*, Publ. Unesco-Rostlac, Montevideo, p.191-203.
- Callède, J., Cochonneau, G., Ronchail, J., Vieira Alves, F., Guyot, J.L., Santos Guimaraes, V., De Oliveira, E. 2010. Les apports en eau de l'Amazone à l'océan Atlantique. *Revue des sciences de l'eau*, 23 (3).
- Dessert, C., Gaillardet, J., Dupre, B., Schott, J., Pokrovsky, O.S. 2009. Fluxes of high- versus low-temperature water-rock interactions in aerial volcanic areas: example from the Kamchatka Peninsula, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 148–169.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C.J., Filizola, N. 2006. Time scale and conditions of weathering under tropical climate: study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 71–89.
- Dunne, T., Mertes, L.A.K., Meade, R.H., Richey, J.E., Forsberg, B.R. 1998. Exchanges of sediment between the flood plain and channel of the Amazon River in Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, 110: 450-467.
- Filizola, N., Guyot, J-L. 2011. Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, 41: 566-576.
- Flintrop C., Hohlmann B., Jasper T., Korte C., Podlaha O. G., Sheele S., Veizer J. 1996. Anatomy of pollution: rivers of North Rhine-Westphalia, Germany. *American Journal Science* 296: 58–98.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142: 141–173.
- Gondran, R. 2004. Impact de l'éruption du Reventador sur la chimie de la phase dissoute du Rio Coca. (Rapport de stage LMTG-UPS-Toulouse).
- Guyot, J.-L. 1993. *Hydrogéochimie des fleuves de l'Amazonie Bolivienne*. Collection Etude & Thèses. ORSTOM, Paris, 261 pp.
- Lucas, Y. 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29: 135–163.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substance. In: B.W. Webb (Ed.). *Dissolved loads of Rivers and Surface Water Quantity / Quality Relationships*. IAHS, Hamburg, pp. 173-192.

- Meybeck, M. 2003. Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry*, In: HD Holland, K.K Turekian (Eds.). *Treatise on Geochemistry*, vol 5 *Surface and ground water, weathering and soils*, Pergamon, p.207-224.
- Milliman, J.D. 2001. River Inputs. In : J.H. Steele, S.A. Trope e K.K. Turekian (eds.) *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Academic Press, San Diego, p.2419-2427.
- Moquet, J.S., Crave A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W.S.L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.L. 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287: 1–26.
- Mortatti, J. 1995. *Erosão na Amazônia: Processos, Modelos e Balanço*. Tese de Livre-Docência, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, 150 p.
- Mortatti, J., Probst, J.L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197: 177–196.
- Queiroz, M.M.A. Horbe, A.M.C. Seyler, P. Moura, C.A.V. 2009. Hidrogeoquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. *Acta Amazônica*, 39: 941 – 950.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F. 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 359: 117–122.
- Sioli, H., 1967. Studies in Amazonian waters. Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica, Belém, p. 9-50.
- Sioli, H. e Klinge, H. 1962. Solos, típicos de vegetação e águas na Amazônia. *Amazoniana*, 1: 27-41.
- Sondag, F., Guyot, J-L., Moquet J.S., Laraque A., Adele G., Cochonneau G., Doudou J.C., Lagane C., Vauchel P. 2010. Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from the Guiana Shield: Maroni River at Langa Tabiki and Oyapock River at Saut Maripa (French Guiana). *Hydrological Processes*, 24: 1433-1445.
- Stallard, R.F., Edmond, J.M. 1981. Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the of peak discharge. *Journal of Geophysical Research*, 86: 9844- 9858.
- Stallard, R.F., e 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: 9671–9688.
- Tardy, Y. 1969. Géochimie des alterations. Etude des arenes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mém. 31, Serv. Carte Géologique. Alsace Lorraine, Strasbourg.
- Walker, J.C.C., Hays, P.B., Kasting, J.F. 1981. A negative feedback mechanism for longterm stabilization of earth's surface temperature. *Journal of Geophysical research*, 86: 9776–9782.

CAPITULO II: VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO MATERIAL INORGANICO DISSOLVIDO NA BACIA AMAZÔNICA

Liz Stefanny Hidalgo SÁNCHEZ¹, Adriana Maria Coimbra HORBE¹, Jean-Sébastien
MOQUET², Francis SONDAG^{3,4}, Jean-Loup GUYOT⁵

1. Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos 3000, Manaus, 69050-290; 2. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária, São Paulo, 05508-080; 3. IRD/UMR/GET (Université Paul Sabatier, CNRS, IRD, OMP), 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France; 4. Laboratório de Geocronologia, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil; 5. IRD/UMR/GET (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), Casilla 18-1209, Lima 18, Perú.

RESUMO

O presente trabalho estuda a variabilidade espaço-temporal da composição química do material inorgânico dissolvido (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e SiO_2) nas águas de seis estações hidrológicas da rede ORE-HYBAM na bacia Amazônica (Tabatinga-Nazareth, Manacapuru e Óbidos no rio Solimões-Amazonas; Porto Velho e Borba-Fazenda Vista Alegre no rio Madeira e Lábrea no rio Purus). Nas estações do rio Solimões e Amazonas as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} , têm distribuição heterogênea ao longo dos oito anos estudados e não apresentam sazonalidade. Entretanto nas estações do rio Madeira esses íons mostram variabilidade química sazonal e inversamente proporcional à vazão (efeito diluição-concentração). Este mesmo comportamento é observado para Cl^- e Na^+ nas estações do rio Solimões-Amazonas e Madeira o que indica a liberação de um fluxo quase constante ao longo do ciclo hidrológico. K^+ e SiO_2 , apresentam concentrações quase constantes ao longo dos anos e entre as estações, indicando que seus fluxos dependem da variabilidade da vazão. Identifica-se também que na distribuição dos fluxos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} nas estações do rio Solimões e Amazonas intervêm tanto fatores hidrológicos-climáticos como a heterogeneidade das fontes (ex. carbonatos, silicatos). No Madeira e Purus, há menor influência destes fatores, o que evidencia maior aporte dos silicatos com intemperismo mais lento que os carbonatos. Portanto, a geologia e os fatores hidroclimáticos influenciam a distribuição dos fluxos de material dissolvido. Porém como a bacia do Solimões aporta aproximadamente 85% do fluxo total de material dissolvido na bacia e está sob influência,

principalmente do fator hidroclimático, pode-se dizer que a variabilidade temporal desse fator controla a temporalidade dos fluxos de material dissolvido na bacia amazônica. Este estudo tem importância para o entendimento do processo geoquímico na bacia amazônica, além de servir de linha base para futuros estudos.

Palavras chaves: variação espaço-temporal, fluxos hidroquímicos, bacia amazônica,

ABSTRACT

The current work studies the space-time variety of dissolved inorganic material (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- e SiO_2) in 6 hydrological stations of the ORE-HYBAm network, which is located in the Amazon basin (Tabatinga-Nazareth, Manacapuru and Óbidos in the Solimões-Amazonas river; Porto Velho and Borba-Fazenda Vista Alegre in the Madeira river; and Lábrea in the Purús river). In the Solimões-Amazonas river, concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{-2} have heterogeneous distribution and do not exhibit seasonality; because of the correlation among their concentrations, it is suggested that they own similar mobilization dynamic. This correlation is also observed between the Madeira and Purús rivers. However, in these rivers, the mentioned ions show seasonal chemical variability and reversely proportional to caudal (dilution-concentration effect). This behavior is observed to Cl^- and Na^+ in the stations of the Solimões-Amazonas y Madeira rivers, which means the liberation of an almost constant flow during the hydrological cycle. Meanwhile, K^+ and SiO_2 own constant concentrations along the years and among the stations, indicating that their flows are dependent on the caudal. It also can be identified that in the distribution of flows of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{-2} , in the Solimões-Amazonas river, hydroclimatic factors as well as the heterogeneity of the sources (ex. carbonates, silicates) are involved. In the Madeira and Purus rivers there is less influence of these factors, which indicates greater contribution of the silicates with weathering slower than carbonates. Therefore, the geology and hydroclimatic factors influence in the distribution of the flows of dissolved inorganic material in the Amazon basin. But as the Solimões basin contributes approximately 85% of the total flux of

dissolved materials in the basin and is under hydroclimatic factors influence, one can say that the temporal variability of this factor controls the temporal flows of dissolved material in the Amazon basin. This research has importance to the understanding of the geochemical process in the Amazon basin, as well as to provide a basis to future studies.

Key words: space-time variety, hydrochemistry fluxes, Amazon basin.

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Amazonas, a maior do mundo com área de $6.2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, é importante em termos de transferência de material continental para o oceano, pois fornece aproximadamente, a nível mundial, 17% de água continental (Callède et al. 2010), 4% de material dissolvido e 3% de material em suspensão para o oceano (Milliman 2001, Filizola e Guyot 2011). Isso a torna chave para entender a distribuição dos fluxos de matéria e/ou energia (fluxos de calor, água, material dissolvido, sedimentos, organismos biológicos, entre outros) entre o continente e o oceano, sendo uma questão científica importante conhecer a origem (ex. erosão, intemperismo) e a variabilidade espacial e temporal destes fluxos.

Vários estudos na bacia hidrográfica do Amazonas foram focados no cálculo dos fluxos de material dissolvido e na sua distribuição espacial (Stallard e Edmond 1983, Gaillardet et al. 1997, Moquet et al. 2011 entre outros) e todos constataam a grande influência dos Andes na carga total dissolvida. Contudo, poucos estudos focaram-se na distribuição temporal do material dissolvido na bacia amazônica (Devol et al. 1995, Mortatti e Probst 2003) mostrando de maneira geral que há diluição das espécies dissolvidas.

O consórcio internacional Observatório Ambiental da Hidrologia, Geoquímica e Geodinâmica da bacia Amazônica (ORE-HYBAM), adquire dados hidrológicos e hidrogeoquímicos do rio Amazonas e seus principais tributários desde 2003. Tem 13 estações de alta resolução temporal (diária para dados hidrológicos e mensais para dados químicos), distribuídas nos três principais ambientes geomorfológicos da bacia (Andes, escudos e planície); as quais formam uma base de dados única que permite estudar os processos que ocorrem na bacia amazônica.

O objetivo deste trabalho foi entender os fatores que interveem na distribuição espacial e temporal do material dissolvido na bacia amazônica. Para isso foram selecionados seus principais tributários os rios Solimões, Madeira com nascentes nos Andes e o Purus no arco de Fitzcarrald. Os dados mensais de vazão, pH, condutividade e concentrações dos íons maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) e SiO_2 dissolvidos nas águas entre 2003 a 2011, de seis estações hidrológicas da rede ORE-HYBAM (www.ore-hybam.org) foram utilizados neste estudo

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Amazonas está localizada entre as latitudes $0^\circ 47'N$ e $20^\circ 28'S$ e longitudes $79^\circ 36'W$ e $50^\circ 45'W$ (Figura 1). Estende-se sobre três diferentes regiões geomorfológicas: os Andes, os escudos e a planície. Os Andes abrangem 12 % da área total da bacia, apresentam altitudes entre os 400 e 6700 m e fortes declividades (até 20 cm Km^{-1}), os escudos ocupam aproximadamente 44% da área da bacia com altitudes entre 150 e 550 m e declividades intermédias entre os Andes e a planície. A planície ocupa a mesma

proporção que os escudos, alcança altitudes de até 120m e apresenta baixas declividades (1 a 3 cm Km⁻¹) (Sioli 1967, Guyot 1993).

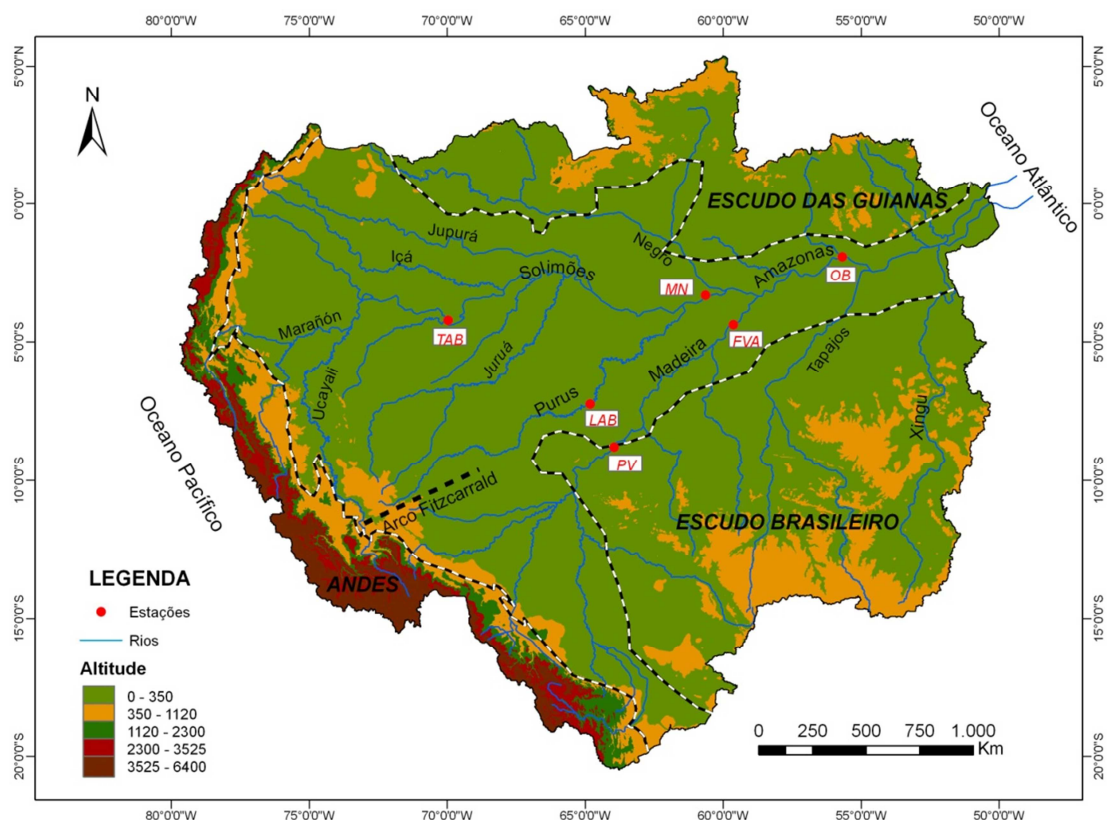


Figura 1: Localização das estações hidrológicas estudadas: Tabatinga-Nazareth (TAB) e Manacapuru (MN) no rio Solimões, Porto Velho (PV) e Fazenda Vista Alegre (FVA) no rio Madeira; Lábrea (LAB) no rio Purus e Óbidos (OB) no rio Amazonas.

A bacia amazônica encontra-se principalmente conformada por rochas silicáticas dos crátons da Guiana e Brasil Central. Entretanto, na cabeceira andina do rio Solimões há grande variedade litológica, a porção norte que envolve os afluentes do rio Napo é marcada por ativa zona vulcânica com rochas principalmente andesíticas. Na parte central e sul onde

estão os rios Marañón e Ucayali há evaporitos, comumente disseminados em “red beds”, carbonatos e rochas vulcânicas andesíticas (Benavides 1968, Stallard e Edmond 1983, Moquet et al. 2011). Entretanto, a cabeceira andina do rio Madeira é essencialmente composta por rochas sedimentares silicáticas, mas com lentes de gipsita, carbonatos, evaporitos e folhelhos, enquanto na zona central (alto Beni) há presença de pirita associada a “black shales” (Ahlfeld 1960, Azcu y Pasquo 2005). A cabeceira do rio Purus está mais a leste dos Andes, no alto estrutural denominado arco de Fitzcarrald (Figura 1) que é uma zona de erosão, com altitudes próximas aos 500m, onde predominam rochas sedimentares cenozoicas (Espurt et al. 2010, Regard et al. 2009).

Os crátons das Guianas e Brasil Central, onde estão vários afluentes dos rios Solimões, Madeira e Amazonas, são constituídos por rochas magmáticas e metamórficas proterozóicas (Tassinari e Macambira 1999), enquanto a planície Amazônica é constituída por rochas sedimentares cenozóicas das formações Içá, Solimões e Alter do Chão, além de sedimentos quaternários nas planícies de inundação (Maia et al. 1977, Cunha et al. 1994, Rossetti et al. 2005). O intemperismo sobre as unidades mais jovens (Formações Içá e Solimões) pouco afetou as rochas sedimentares, desenvolveu apenas gleissolos com caulinita, quartzo, muscovita, k-feldspato, illita e esmectita (Horbe et al. 2007). Sobre a Formação Alter do Chão e as rochas do Cráton o intemperismo foi mais atuante e se desenvolveram espessos perfis lateríticos com crosta ferruginosa e, eventualmente crosta bauxítica recobertas por latossolos e espodossolos. Estes horizontes são constituídos basicamente por caulinita, quartzo, goetita, hematita e, às vezes, por gibbsita (Boulangé e Carvalho 1997, Lucas et al. 1989, Horbe et al. 2001).

O clima na bacia amazônica é controlado, principalmente por sua localização tropical por meio do sistema de monção Sul Americano que traz as massas de ar úmidas do oceano Atlântico. A precipitação média na bacia é de 2200 mm ano⁻¹ sendo que a metade provem do Atlântico e a outra metade da evapotranspiração (Salati e Vase 1964). O noroeste da bacia é a zona com maior precipitação (> 3000 mm ano⁻¹). Contudo, há marcada diferença entre o norte da bacia, que não apresenta marcada sazonalidade das precipitações, e o sul onde a sazonalidade é bem marcada. Essa diferença é devida ao aquecimento alternado de cada hemisfério e ao sistema de monção sul americano (Espinoza et al. 2009).

Tabela 1- Localização, dados de área e vazão média anual das estações hidrológicas no período entre 2003 e 2011 (www.ore-hybam.org).

Rio	Estação	Localização geográfica		Área Km ²	Vazão m ³ s ⁻¹
		Longitude	Latitude		
Solimões	Tabatinga-Nazareth	-69,9622	-4,2181	880.250	36 087
Solimões	Manacapuru	-60,6303	-3,3122	2.147.740	99 641
Madeira	Porto Velho	-63,9460	-8,7997	954.290	17 845
Madeira	Fazenda Vista Alegre	-59,6225	-4,3778	1.324.700	26 581
Purus	Lábrea	-64,8111	-7,2567	220.000	6 212
Amazonas	Óbidos	-55,6753	-1,9225	4.618.750	179885

A confluência dos rios Napo, Marañon e Ucayali forma o rio Solimões na região dos Andes e ao longo do seu curso recebe por sua margem esquerda aportes dos rios Içá e Jupurá e pela margem direita, as contribuições dos rios Juruá e Purus. Próximo a Manaus, o rio Negro se encontra com o rio Solimões e forma o rio Amazonas. A jusante de Manaus, o rio Amazonas recebe o rio Madeira, Tapajós e Xingu pela margem direita e os rios Uatumã, Trombetas e Jarí pela margem esquerda, além de outros afluentes de menor ordem (Figura 1). Contudo, os principais tributários do rio Amzonas em relação a sua descarga líquida são

os rios Solimões (incluindo o Purus) que aporta o 56% da vazão total, o Negro (16%), rio Madeira (17%), entretanto o Tapajós, Trombetas e Xingu juntos aportam 11% (Molinier et al. 1996)

No rio Solimões na estação de Tabatinga-Nazareth os períodos de maior vazão são entre janeiro e junho e os de menor entre julho a dezembro (Figura 2) e sua vazão média nesse local representa 20% da vazão total do rio Amazonas em Óbidos. Manacapuru, cuja vazão média representa 57% da vazão total do rio Amazonas, tem defasagem de um mês no período de maior e menor vazão em relação a estação Tabatinga-Nazareth. Entretanto Óbidos, com vazão média de $179.885 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Tabela 1), apresenta defasagem de um mês no início de período de maior vazão em relação a Manacapuru (Figura 2).

Entre as estações Porto Velho e Fazenda Borba-Vista Alegre no rio Madeira, há aumento de 49% na vazão média, a primeira estação tem sazonalidade semelhante à Tabatinga (Figura 2) e sua vazão média é 10% do total (Óbidos). Para jusante, a estação de Fazenda Borba-Vista Alegre, com 14% da vazão total, mostra defasagem de um mês em relação a estação de Porto Velho. Finalmente, na estação de Lábrea no rio Purus a vazão média representa 3% do total e a sua sazonalidade é similar à de Tabatinga.

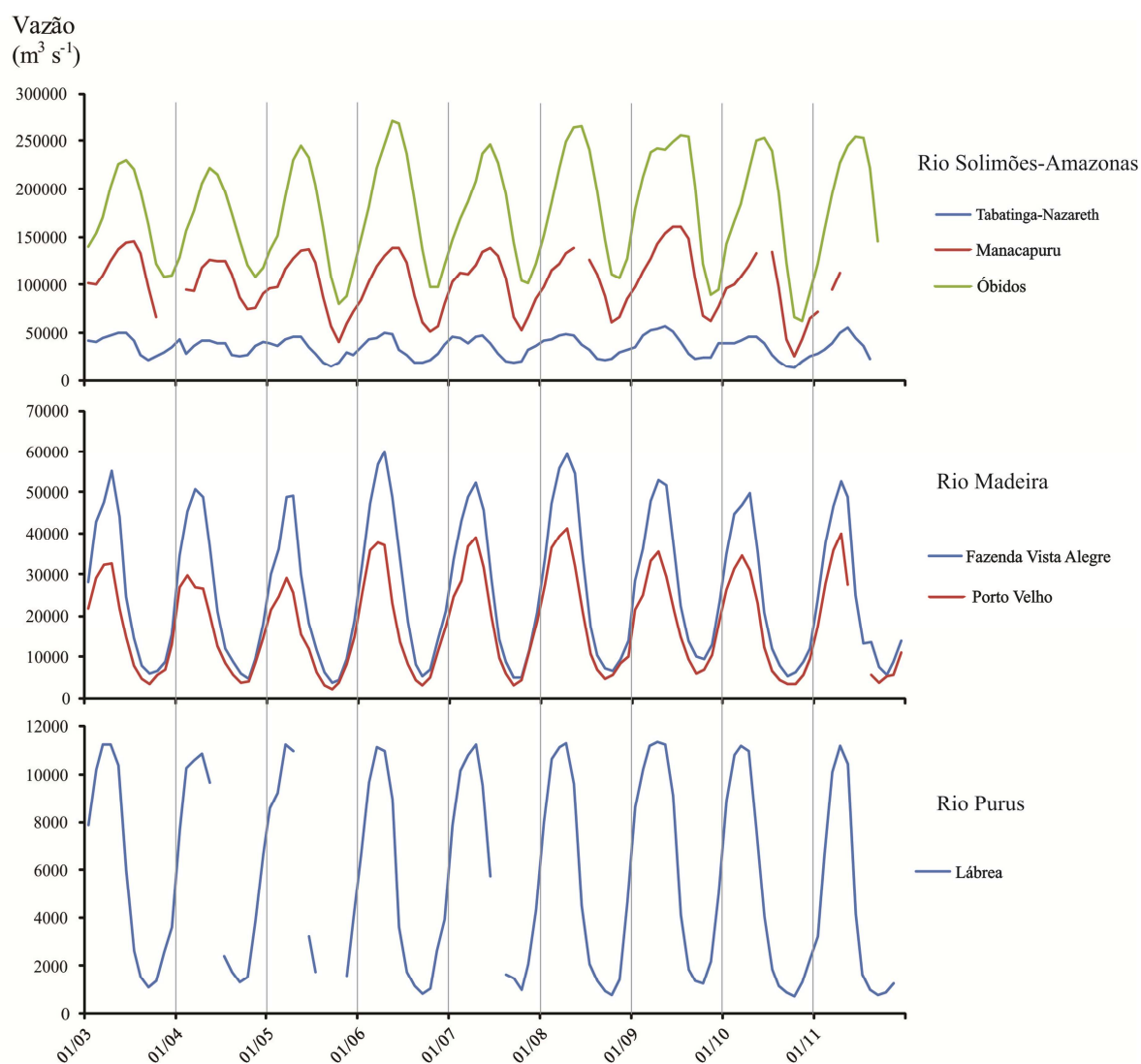


Figura 2: Variação da vazão nas estações dos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus entre 2003 e 2011.

Tratamento dos dados físico-químicos

Foram selecionadas as estações hidrológicas Tabatinga-Nazareth e Manacapuru no rio Solimões, Porto Velho e Borba-Fazenda Vista Alegre no rio Madeira, Lábrea no rio Purus e Óbidos no rio Amazonas (Figura 1 e Tabela 1), por serem estes os principais rios que aportam material dissolvido na bacia Amazônica. A vazão foi medida pelo sistema ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) cujo método é detalhado em Filizola e Guyot (2004); o

pH e a condutividade foram medidos in situ e para as análises química foram mensalmente coletadas amostras de água superficial em garrafas de polietileno de 1000 ml e filtradas em membrana de celulose de 0,2µm. Essas amostras foram analisadas no laboratório de Géosciences Environnement Toulouse (GET, OMP - Toulouse, França) e/ou no Laboratório de Geoquímica da UnB (LAGEQ) em Brasília. Os íons, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e SiO_2 foram analisados por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy), Cl^- e SO_4^{2-} por cromatografia iônica e HCO_3^- por titulometria (Cochonneau et al. 2006).

O total de sólidos dissolvidos (TDS) foi calculado pela soma das concentrações de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- e SiO_2 em mg L^{-1} e a normalização do balanço de cargas inorgânicas (NBCI) segundo $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}) - (2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)] / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+})$ em $\mu\text{moles L}^{-1}$, com a finalidade de analisar o equilíbrio entre as cargas. Dentre os íons maiores não foram considerados o PO_4 e o NO_3 , pois há poucos dados de concentração nos oito anos em estudo. Para a caracterização da água dos rios em estudo se usou o digrama de Piper (Figura 3). O fluxo médio interanual foi calculado pela equação $F = \sum C_m x Q$; onde F é o fluxo médio interanual, C_m e Q são respectivamente a concentração e vazão media mensal interanual.

A relação entre vazão e concentração é dada pela equação $C=aQ^b$, onde C é a concentração do íon mensal, Q a vazão correspondente e “a” e “b” são as constantes geradas pela relação exponencial entre concentração e vazão (Meybeck 1979). Essa relação foi comparada com a curva de diluição teórica estabelecida por Kattan e Probst (1986) mediante a equação:

$$C_{\text{teórica}} = (C_{\text{min}} * Q_{\text{max}}) / Q_i$$

Onde $C_{teórica}$ é a concentração teórica para um fluxo constante, C_{min} e Q_{max} são a concentração mínima e a vazão máxima, respectivamente de todo o período estudado e Q_i é a vazão mensal.

RESULTADOS

Parâmetros físico-químicos

Nas estações mais a montante dos rios Solimões e Madeira (Tabatinga-Nazareth e Porto Velho respectivamente) as águas são levemente alcalinas e mais condutivas em relação às estações mais a jusante (Óbidos no rio Amazonas e Borba-Fazenda Vista Alegre no rio Madeira) (Tabela 2). Dentre as estações hidrológicas estudadas, a do rio Purus (Lábrea) é a que apresenta a menor condutividade e o maior excesso catiônico (NICB = 17%) (Tabela 2). Esse desbalanço de cargas é similar ao encontrado nas bacias dos rios Congo (Probst et al. 1992; Dupré et al. 1996), Orinoco (Edmond et al. 1995) e em alguns rios na Guiana (Sondag et al. 2010) e é atribuído a presença de ânions orgânicos.

Tabela 2: Valores médios de temperatura, condutividade, pH, NICB e TDS nos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus.

Rio	Estações	Temperatura (° C)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	NICB (%)	TDS+ (mg L^{-1})
Solimões	Tabatinga	29,5	138 $\pm$ 26	7,5	5,12	121 $\pm$ 11
Solimões	Manacapuru	28,6	77 $\pm$ 15	6,9	1,57	66 $\pm$ 9
Purus	Lábrea	29,0	40 $\pm$ 20	6,9	17,08	43 $\pm$ 7
Madeira	Porto Velho	29,5	77 $\pm$ 23	7,2	3,07	46 $\pm$ 8
Madeira	F. Vista Alegre	28,4	53 $\pm$ 19	6,9	5,08	41 $\pm$ 12
Amazonas	Óbidos	28,8	51 $\pm$ 13	6,9	2,65	63 $\pm$ 11

Sólidos totais dissolvidos

As concentrações dos sólidos totais dissolvidos (TDS) acompanha o comportamento do pH e a condutividade, ou seja diminui de montante para jusante em todos os rios (Tabela 2). Contudo, no período estudado a bacia amazônica aporta para o oceano um fluxo médio interanual de $273 \times 10^6 \text{ t ano}^{-1}$ de sólidos totais dissolvidos (em Óbidos). Desse fluxo 84% é fornecido pela bacia do Solimões (do qual o 4% provem do rio Purus) e 16% pela bacia do rio Madeira. Ca^{2+} e HCO_3^- são os íons dominantes nas águas (Fig. 3), portanto elas são cálcico-bicarbonatadas, porem há variações entre as estações. Nas estações do rio Solimões e Amazonas o Ca^{2+} varia entre 50 e 80%, seguido do Mg^{2+} que alcança até 20% na estação de Tabatinga e até 30% em Manacapuru e Óbidos, enquanto $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ têm proporções entre 10 a 40% nas três estações. A carga aniônica é dominada pelo HCO_3^- (60 – 98%), tendo Cl^- (5-30%) e SO_4^{2-} (0-25%) como íons secundários (Figura 3).

No rio Madeira, na estação mais a montante (Porto Velho), o Ca^{2+} constitui entre 50 e 70% da carga catiônica dissolvida, é ligeiramente menor que nas estações dos rios Solimões e Amazonas (Figura 3), enquanto Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ contribuem entre 10 e 35% cada um e na estação de Borba-Fazenda Vista Alegre Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ apresentam proporções similares entre eles, porém com leve dominância do Ca^{2+} (Figura 3). Nessas duas estações o predomínio de HCO_3^- é seguido pelo SO_4^{2-} (10 – 40%) e Cl^- (0-10%) que estão respectivamente em maior e menor proporção com relação às estações do rio Solimões e Amazonas (Figura 3). No rio Purus, a estação de Lábrea tem proporção dos cátions e dos ânions similar a de Porto Velho exceto pelo menor conteúdo de SO_4^{2-} dissolvido (até 30%) (Figura 3).

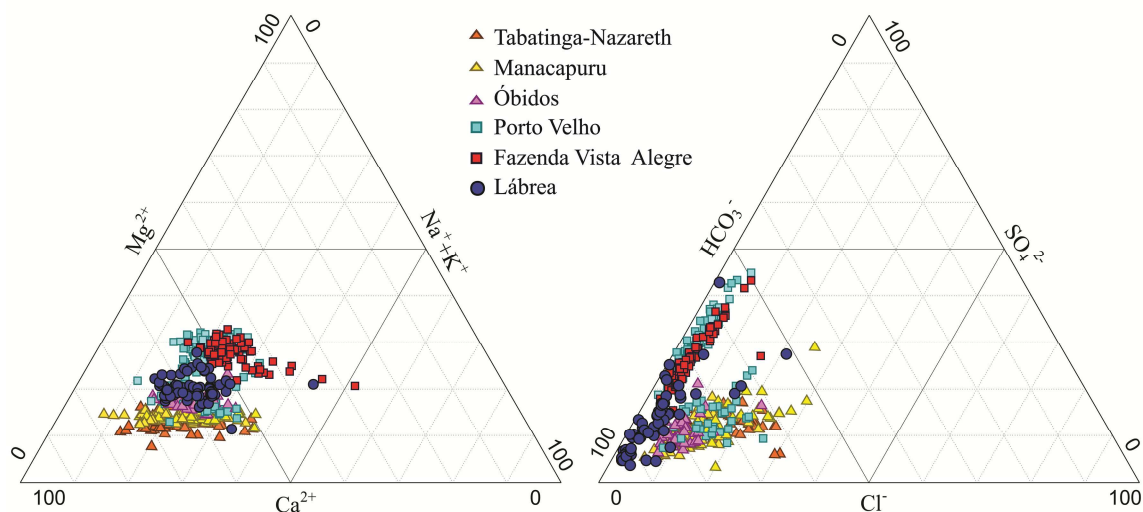


Figura 3: Diagrama ternário de íons maiores dissolvidos, expressado em μeq (%).

Variação temporal dos íons.

No rio Solimões, na estação Tabatinga-Nazareth as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^{-} e SO_4^{2-} são similares entre si ao longo dos oito anos estudados e não apresentaram sazonalidade (ex. Ca^{2+} e HCO_3^{-} em Figura 4), enquanto as concentrações de Na^{+} e Cl^{-} mostraram efeito da sazonalidade com períodos inversamente proporcionais à da vazão (Figura 4). Na estação de Manacapuru Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^{-} e SO_4^{2-} com distribuições mais uniformes do observado em Tabatinga-Nazareth, também não demonstram efeito da sazonalidade, enquanto os íons Na^{+} e Cl^{-} têm efeito sazonal similar à da estação de Tabatinga-Nazareth, a montante, o que também se observa nas estações do rio Madeira (ex. Borba-Fazenda Vista Alegre, Figura 4).

No rio Madeira, tanto na estação de Porto Velho como na de Borba-Fazenda Vista Alegre, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^{-} e SO_4^{2-} com distribuição homogênea, apresentam sazonalidade inversamente proporcional a vazão (ex. Ca^{2+} e HCO_3^{-} , Figura 4), o que diferencia essas

duas estações da maior heterogeneidade e pouca ou nenhuma sazonalidade apresentada nas estações de Tabatinga-Nazareth e Manacapuru, ao longo do rio Solimões.

No rio Purus as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} ao longo dos anos são similares as das estações do rio Madeira (homogênea e sazonal), mas com sazonalidade menos acentuada. Entretanto o comportamento de Na^+ e Cl^- é diferente das demais estações, pois têm distribuição heterogênea e não tem efeito da sazonalidade. (Figura 4).

Na estação de Óbidos no rio Amazonas, que recebe os aportes dos rios Solimões, Purus e Madeira, as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} apresentam certa sazonalidade pois as mais altas concentrações ocorrem, geralmente um mês ou dois depois da menor vazão (novembro), enquanto que as concentrações mais baixas ocorrem no final do período de maior vazão (maio). Na^+ e Cl^- seguem o mesmo comportamento sazonal inverso à vazão como nas estações do rio Solimões e Madeira. K^+ e SiO_2 apresentam pouca variação de concentrações ao longo dos anos estudados, do mesmo modo que nas demais estações hidrológicas estudadas (ex. estação de Óbidos, Figura 4).

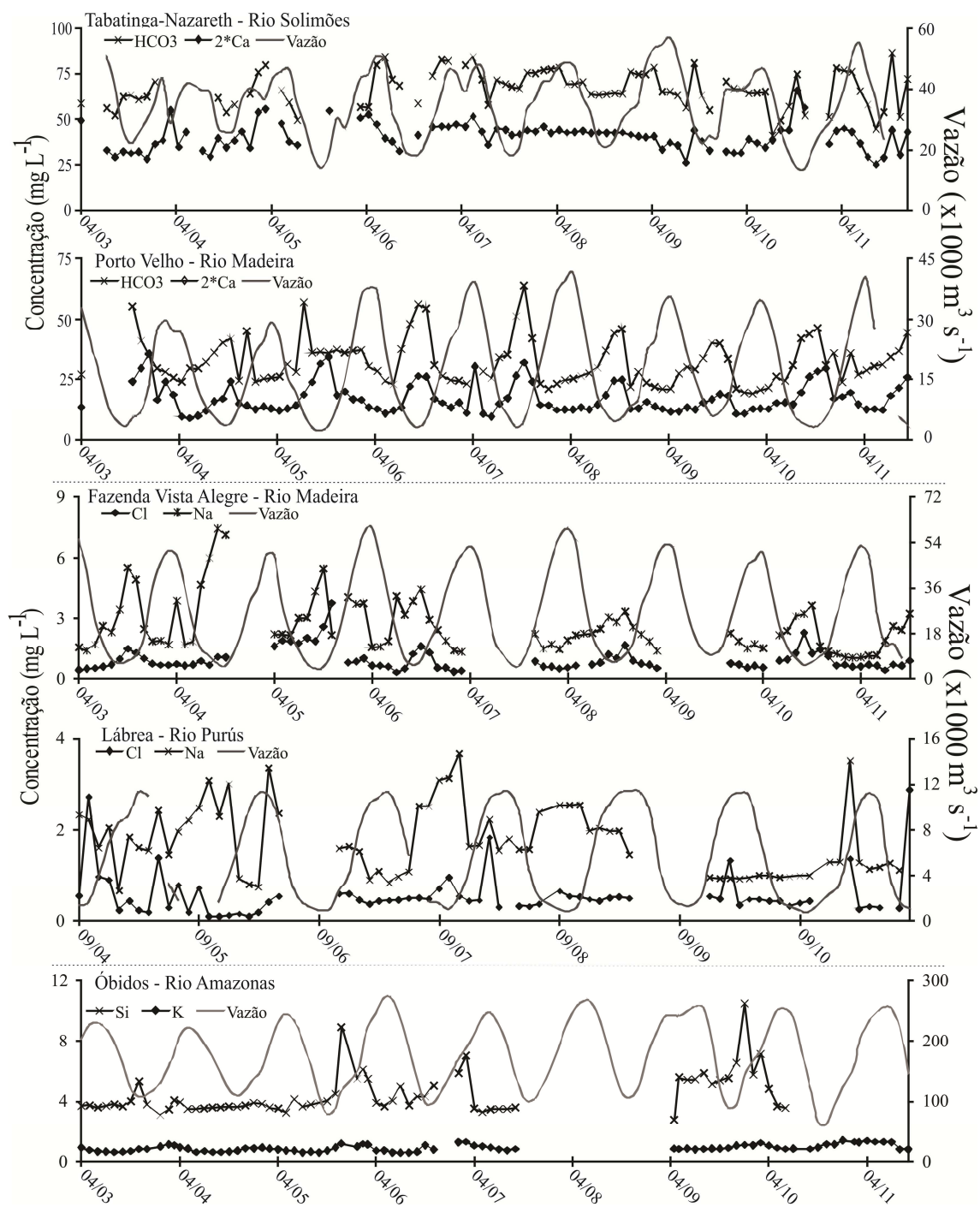


Figura 4: Concentrações dos íons entre 2003 e 2011. Ca^{2+} e HCO_3^- na estação de Tabatinga-Nazareth e Porto Velho exemplificam também o comportamento de Mg^{2+} e SO_4^{2-} nas estações de suas respectivas bacias. Cl^- e Na^+ em Porto Velho, que também exemplifica o comportamento em todas as demais estações, exceto Lábrea que tem distribuição heterogênea. Si e K^+ em Óbidos, que apresentam similar comportamento nas demais estações em estudo

Relação entre vazão e concentração

A relação entre vazão e concentração e a curva de diluição teórica (Kattan e Probst 1986) permitem comparar o comportamento real e teórico dos íons.

Na estação de Tabatinga-Nazareth no alto rio Solimões, Na^+ e Cl^- mostram efeito de diluição, pois os valores de b (-0,6 e -0,7 respectivamente) tendem a -1 (Tabela 3) e, portanto seguem a curva de diluição teórica (ex. Cl^- na estação de Manacapuru, Figura 5). Os demais íons, com b menor que -0,3 não seguem a curva de diluição teórica (ex. HCO_3^- , Figura 5). Essa mesma tendência mantém-se em Manacapuru, estação a jusante, exceto pelo SO_4^{2-} que mostra efeito de diluição ($b = -0,6$) (Tabela 3), mas não segue estritamente a curva de diluição teórica.

Tabela 3: Valores calculados da constante b para cada íon nas estações hidrológicas estudadas.

Rios	Estações	Constante b							
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2
Solimões	Tabatinga-Nazareth	-0,10	-0,30	0,04	-0,60	-0,10	-0,70	-0,30	-0,10
	Manacapuru	-0,12	-0,18	0,05	-0,56	-0,06	-0,73	-0,57	-0,22
Madeira	Porto Velho	-0,27	-0,26	-0,07	-0,34	-0,24	-0,48	-0,26	0,00
	Borba-F. Vista Alegre	-0,29	-0,26	-0,02	-0,39	-0,20	-0,35	-0,29	-0,01
Purus	Lábrea	-0,23	-0,19	0,04	-0,16	-0,3	-0,17	-0,03	-0,08
Amazonas	Óbidos	-0,19	-0,28	0,06	-0,73	-0,12	-0,84	-0,59	-0,17

Nas duas estações do rio Madeira o coeficiente b varia entre 0 e -0,5 para todos os íons (Tabela 3). Porém Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} apresentam valores de b (entre -0,2 e -0,3) maiores que nas estações do rio Solimões o que sugere algum efeito de diluição. Quando a vazão é menor que $10.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ esses íons seguem a curva de diluição teórica e o valor de

b é -0,6 (Figura 5). Apesar de Na^+ e Cl^- terem valores de b menores que no Solimões, no Madeira, eles também tendem a seguir a curva de diluição teórica (Figura 5). K^+ e SiO_2 apresentaram valores de b próximo de zero (Tabela 3), portanto não acompanham a curva de diluição teórica.

No rio Purus os valores de b para todos os íons são semelhantes aos do rio Madeira, exceto Na^+ e Cl^- que têm os mais baixos valores de b (Tabela 3), portanto não seguem a curva de diluição teórica. Em Óbidos, Na^+ e Cl^- mostram maior efeito de diluição em relação as demais estações (b=-0,7 e -0,8 respectivamente), enquanto os outros íons apresentam comportamento bastante parecido com a estação de Manacapuru (Figura 5).

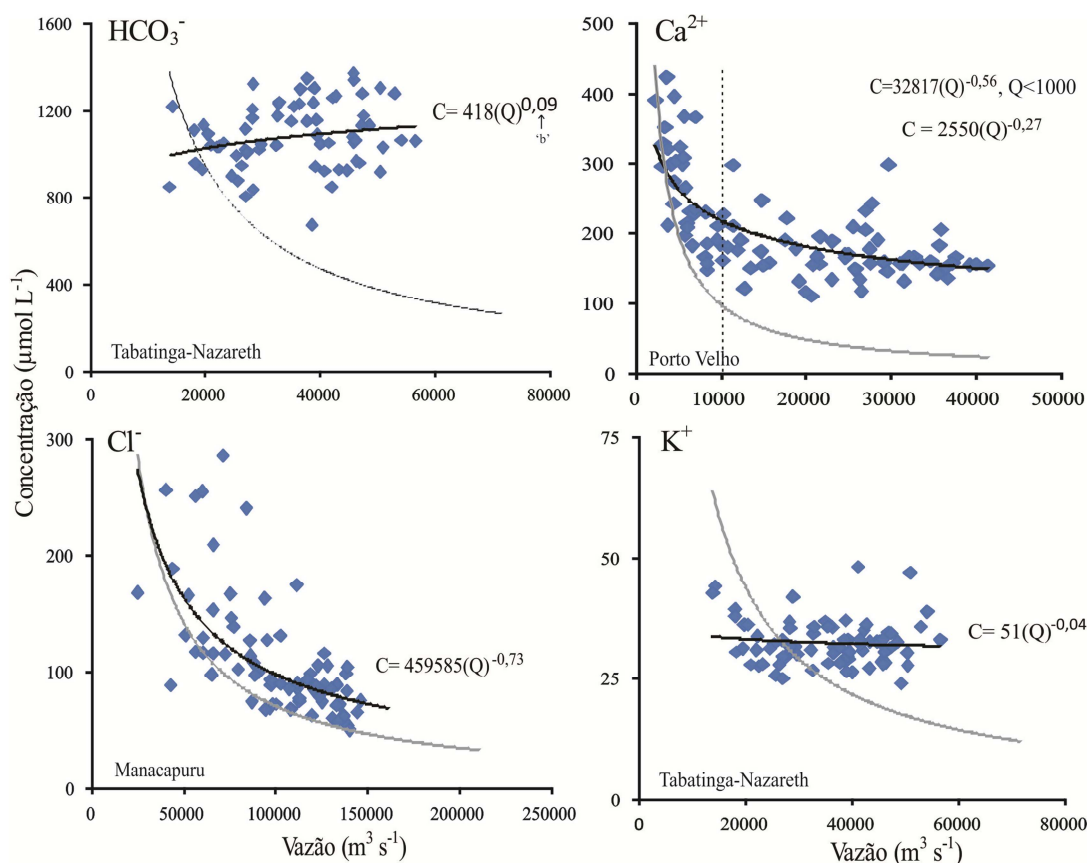


Figura 5: Relação entre concentração e vazão (linha preta) e a curva de diluição teórica (linha cinza ($b=-1$)). HCO_3^- na estação de Tabatinga-Nazareth exemplifica também o comportamento de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} nessa estação. Ca^{2+} na estação de Porto Velho com comportamento similar ao de HCO_3^- , Mg^{2+} e SO_4^{2-} exemplifica também a estação de Fazenda Vista Alegre. Cl^- na estação de Manacapuru com similar comportamento que o Na^{2+} exemplifica as estações do Solimões e Madeira. K^+ com similar comportamento que a SiO_2 em Tabatinga-Nazareth exemplifica as demais estações estudadas. A linha vertical pontilhada no diagrama do Ca^{2+} marca o ponto de inflexão onde a concentração começa a não seguir a curva de diluição teórica.

DISCUSSÃO

Na bacia Amazônica o efeito antrópico ainda é considerado baixo, portanto o comportamento do TDS reflete essencialmente a influência das rochas. As rochas mais facilmente intemperisáveis (carbonato e evaporito) na parte andina da bacia do Solimões (Stallard e Edmond 1983, 1987) são a causa da maior concentração de íons dissolvidos em

relação ao Madeira onde essas rochas ocorrem apenas em lentes associadas a sedimentares silicáticas e folhelhos. Contudo, à medida que as águas alcançam a zona de planície, onde predominam as rochas sedimentares siliciclásticas, que são mais resistentes ao intemperismo e têm menor capacidade de dissolução, as águas tornam-se mais diluídas e mais ácidas. Além disso, o aporte de afluentes poucos mineralizados (ex. o rio Negro), originados nos escudos e na planície (Stallard e Edmond 1987, Gaillardet 1997, Mortatti e Probst 2003 entre outros), ajudam a diluir as águas do Solimões-Amazonas. A diluição não afeta o NICB já que as águas com maior excesso de cargas positivas estão somente no Purus (17%). Esse desbalanço é atribuído à abundância de ânions orgânicos não analisados (Edmond et al. 1995, Gaillardet et al. 1997, Sondag et al. 2010).

A diferença litológica entre a bacia do rio Solimões e a do rio Madeira, também responde pelas maiores concentrações de Cl^- no Solimões em relação ao Madeira. Entretanto, o rio Purus com a menor concentração desse íon em relação aos demais rios e a ausência de evaporitos na sua bacia, indica que sua origem está relacionada apenas ao aporte atmosférico. A maior concentração de SO_4^{2-} nas águas do rio Madeira em relação ao Solimões estaria relacionado com a oxidação da pirita presente nos folhelhos que ocorrem na parte andina do rio Madeira (Azcuy e Pasquo 2005). Contudo, a influência desses tipos litológicos é menor que a dos carbonatos, já que as águas se classificam como cálcico-bicarbonatadas.

O fato da diversidade de tipos litológicos controlarem a composição química dos rios é reforçado pela variação heterogênea e não sazonal de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} no rio Solimões, o que também pode estar relacionado aos carbonatos que têm maior facilidade de liberação de íons que os silicatos. Porém, como esses íons têm valores da constante b

menores que -0,3 e não seguem a curva de diluição teórica, eles manifestam a forte influência da vazão e, portanto da hidroclimatologia na variação dos seus fluxos independente da fonte. Isso também ocorre com K^+ e SiO_2 em 0. A pouca variação da concentração destes íons ao longo do ciclo hidrológico é conhecido como “chemostatic effect” que está associado a maior lixiviação de solos orgânicos (Walling and Webb 1986) e a dissolução de alumino-silicatos de baixa cristalinidade (Clow e Matt 2011) nas épocas de maiores precipitações e, conseqüentemente maior vazão. Relações similares são encontradas em outras bacias hidrológicas do mundo (Zakharova *et al.* 2005, Godsey *et al.* 2009, Laraque *et al.* 2011 entre outros) sugerindo que estas observações podem ser globalmente aplicáveis.

O ligeiro efeito de diluição observado no SO_4^{2-} na estação de Manacapuru pela constante b, um pouco maior que na estação de Tabatinga-Nazareth, estaria vinculado a ausência de fontes desse íon na zona de influência dessa estação, indicando assim que este íons tem origem unicamente na zona andina, como mencionado também por Moquet *et al.* (2011). Além da forte correlação entre Na^+ e Cl^- , que estaria relacionada basicamente a presença dos evaporitos nos Andes, essa origem unicamente andina explicaria também a distribuição sazonal inversamente proporcional à vazão desses íons (Figura 4). Além disso, a constante b próxima a -1, que indica o efeito de diluição nesses íons, mostra a menor influência da hidroclimatologia na variação dos fluxos de Na^+ e Cl^- . No rio Madeira a influência desse fator nos fluxos de Na^+ e Cl^- é um pouco maior que nos rio Solimões (Tabela 3).

A pouca influência da hidroclimatologia, também se observa para Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} nas estações do rio Madeira, especialmente quando a vazão é menor que $10.000\ m^3\ s^{-1}$

¹. Contudo, neste caso são os silicatos, com taxa de intemperismo mais lenta que os carbonatos, que explicam o comportamento sazonal e inverso à vazão das concentrações desses íons. A menor influência da vazão quando ela é menor que $10.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (fluxo quase constante, Figura 5), sugere rápida reconexão dos reservatórios que estavam inativos durante a estiagem, como ocorre na parte andina da bacia, no rio Alto Beni (Moquet 2011), mas a medida que aumenta a vazão a influência desses reservatórios decresce.

Ao contrário dos rios Solimões, Madeira e Amazonas, o Na^+ e Cl^- na estação de Lábrea no rio Purus não acompanham a curva de diluição teórica e ao longo dos anos têm comportamentos heterogêneos e não sazonal o que é devido a ausência de evaporitos na bacia. Portanto, o fluxo destes íons no rio Purus é dependente da pluviosidade e consequentemente da vazão. Os demais íons têm comportamento similar ao rio Solimões, ou seja, estão sob a influência da hidroclimatologia.

No rio Amazonas, na estação de Óbidos Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e SO_4^{2-} com as maiores concentrações, geralmente defasadas um mês ou dois em relação a menor vazão, e que acompanham levemente a curva de diluição teórica, são atribuídas à influência do rio Negro ($28400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) a montante, que com suas águas pouco mineralizadas diluem temporariamente a carga química dissolvida.

CONCLUSÃO

O estudo da distribuição espacial e temporal (em seis estações hidrológicas entre 2003 a 2011) dos íons maiores dissolvidos nos rios Solimões-Amazonas e em dois de seus principais tributários, o Madeira e Purus, mostram que o fluxo do material inorgânico dissolvido é controlado, principalmente pela hidroclimatologia (vazão). No rio Madeira

esse controle é menos acentuado e atribuído ao lento intemperismo dos silicatos. Como o rio Solimões aporta aproximadamente 85% da carga total dissolvida, pode-se estender a influência do fator hidroclimático no fluxo de material dissolvido para toda a bacia amazônica. Desse modo a diferença litológica entre as bacias (Solimões e Madeira) é um fator secundário, especialmente à medida que afluentes com águas mais diluídas provenientes do cráton aportam ao rio Solimões-Amazonas.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas, a CAPES pela bolsa do primeiro autor e ao ORE-HYBAM pela disponibilização dos dados trabalhados.

REFERÊNCIAS

- Ahlfeld, F. 1960. Geologia de Bolivia. Instituto Boliviano de Petroleo, La Paz - Bolivia, pp.9-245.
- Azcuy, C.L. and Di Pasquo, M. 2005. Early Carboniferous palynoflora from the Ambo Formation, Pongo de Mainique, Peru. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 134: 153 - 184
- Benavides, V. 1968. Saline deposits of South America. The Geological Society of America, Inc., pp. 249–290.
- Boulangé B. e Carvalho A. 1997. The bauxite of Porto Trombetas. In: Carvalho A., Boulangé B., Melfi A. J. e Lucas Y. (coord.) Brazilian bauxites. USP/FAPESP/ORSTOM, Brazil, pp. 55-73.
- Callède, J., Cochonneau, G., Ronchail, J., Vieira Alves, F., Guyot, J.L., Santos Guimaraes, V., De Oliveira, E. 2010. Les apports en eau de l'Amazonie à l'océan Atlantique. *Revue des sciences de l'eau*, 23(3) : 247-273
- Cochonneau, G., Sondag, F., Guyot, J.L., Geraldo, B., Filizola, N., Fraizy, P., Laraque, A., Magat, P., Martinez, J.M., Luis, N., Oliveira, E., Ordoñez, J., Pombosa, R., Seyler, F., Sidgwick, J., Vauchel, P. 2006. L'Observatoire de Recherche en Environnement, ORE HYBAM sur les grands fleuves amazoniens = The Environmental Observation and Research project, ORE HYBAM, and the rivers of the Amazon basin, the Fifth FRIEND World Conference held Climate: variability and Change—Hydrological Impacts. IAHS, Havana, Cuba. Publicação 308.

- Cunha P.R.C., Gonzaga, F.G., Coutinho, L.F.C., Feijó, F.J. 1994. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, 8: 47-55.
- Devol, A.H., Forsberg, B.R., Richey, J.E., Pimentel, T.P. 1995. Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon (Solimões) River: A multiyear times series. *Global Biogeochemical Cycles*, 9: 307-328
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C.J. 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1301-1321.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B. and Stallard, R.F. 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3301-3325.
- Espinoza V.J.C. 2009. *Impact de la variabilité climatique sur l'hydrologie du bassin amazonien*. Thèses Doctorade. Université Paris 6 – Marie Curie, Paris, 207 p.
- Esput N., Baby P., Brusset S., Roddaz M., Hermoza W., Barbarand J. 2010. The Nazca ridge and uplift of the Fitzcarrald arch: implications for regional geology in northern South America. In: Hoorn C., Wesselingh F. (Eds.), *Amazonia, landscape and species evolution: a look into the past*. Chichester: Wiley-Blackwell, p. 89-100.
- Filizola, N., Guyot J.L. 2004. The use of Doppler technology for suspended sediment discharge determinations in the River Amazon. *Hydrological Sciences-Journal des Sciences Hydrologiques*, 49: 143-153.
- Filizola, N., Guyot, J-L. 2011. Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, 41: 566-576
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142: 141-173.
- Godsey, S.E., Kirchner, J.W., Clow, D.W. (2009). Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of us catchments. *Hydrological Processes*, 2: 1844
- Guyot, J.-L. 1993. *Hydrogéochimie des fleuves de l'Amazonie Bolivienne*. Collection Etude & Thèses. ORSTOM, Paris, 261 pp.
- Horbe, A.M.C., Nogueira, A.C.R., Horbe, M.A., Costa, M.L., Suguio, K. 2001. A lateritização na gênese das superfícies de aplanamento da região de Presidente Figueiredo-Balbina, nordeste do Amazonas. *Contribuições a Geologia do Amazonas*, 2: 148-176.
- Horbe, A. M. C., Paiva, M. R. P., Motta, M. B., Horbe, M. A. 2007. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari - Amazonas. *Acta Amazônica*, 37: 81-90.
- Kattan, Z., Probst, J.L. 1986. Transports en solution et en suspension par la Moselle en périodes de crues. In: *Actes des Journées d'Hydrologie "Crue et inondations"*. Strasbourg, France, p. 143-167.
- Laraque, A., Moquet, J.S., Alkattan, R., Steiger J., Mora, A., Adèle, G., Castellanos, B., Lagane, C., Lopez, J.L., Perez, J., Rodriguez, M., Rosales, J. 2011. Seasonal variability of total dissolved fluxes and origin of major dissolved elements within a large tropical river: The Orinoco, Venezuela. *Jornal of South American Earth Sciences*, 44: 4-17
- Lucas, Y., Kolbisek, B., Chauvel, A. 1989. Structure, genesis and present evolution of amazonian bauxites developed on sediments. International Congress ICSOBA 6, Poços de Caldas, 1989 vol. 22. Anais, Poços de Caldas, Brazil, pp. 81-94.

- Maia, R.G.N., Godoy, H.K., Yamaguti, H.S., Moura, P.A., Costa, F.S.F., Holanda, M.A., Costa, J.A. 1977. Projeto Carvão no Alto Solimões. Relatório Final, CPRM-DNPM, p. 137.
- Meybeck, M. 1979. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Reveu de Géologie Dynamique et de Géographie Physique of Geology* 21, 215-246.
- Milliman, J.D. 2001. River Inputs. In : J.H. Steele, S.A. Trope e K.K. Turekian (eds.) *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Academic Press, San Diego, p.2419-2427.
- Molinier, M., Guyot, J.-L., Oliveira, E., e Guimares, V. 1996. Les régimes hydrologiques de l'Amazone et de ses affluents. In: P. Chevallier e B. Pouyaud (Ed.). *L'hydrologie tropicale: géoscience et outil pour le développement*. IAHS Publ., 238: 209–222.
- Moquet, J.S. 2011. *Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical-Cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazone*. Thèses Doctorate. Université Toulouse, Paris, 370 p.
- Moquet, J.S., Crave A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W.S.L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.L. 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287: 1–26.
- Mortatti, J., Probst, J.L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197: 177–196.
- Probst, J.L., Nkounkou, R.R., Krempp, G., Bricquet, J.P., Thiebaut, J.P. and Olivry, J.C. 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. *Journal of Hydrology*, 135: 237-257
- Regard, V., Lagnous, R., Espurt, N., Darrozes, J., Baby, P., Roddaz, M., Calderon, Y. e Hermoza, W. 2009. Geomorphic evidence for recent uplift of the Fitzcarrald Arch (Peru): A response to the Nazca Ridge subduction. *Geomorphology*, 107: 107-117.
- Rossetti, D. F., Toledo, P. M. e Góes, A. M. 2005. New geological framework for Western Amazonia (BRAZIL) and implications for biogeography and evolution. *Quaternary Research*, 63: 78-89.
- Salati, E. e Vase, P.B. 1984. Amazon Basin: a system in equilibrium. *Science*, 225: 129-138.
- Sioli, H. 1967. Studies in Amazonian waters. *Atas do Simposio sobre a Biota Amazônica*, Belém, pp. 9-50.
- Sondag, F., Guyot, J.-L., Moquet J.S., Laraque A., Adele G., Cochonneau G., Doudou J.C., Lagane C., Vauchel P. 2010. Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from the Guiana Shield: Maroni River at Langa Tabiki and Oyapock River at Saut Maripa (French Guiana). *Hydrological Processes*, 24: 1433-1445.
- Stallard, R.F., e 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: 9671–9688.
- Stallard, R.F. e Edmond, J.M. 1987. Geochemistry of the Amazon. 3. Weathering Chemistry and Limits to Dissolved Inputs. *Journal of Geophysical Research*, 92: 8293-8302.
- Tassinari, C.C.G., Macambira, M.J.B. 1999. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes* 22: 174-182.

- Walling, D. E.; Webb, B.W. 1986. Solutes in river systems. In: Trudgill, S. T. (Ed.), *Solute Processes*. John Wiley and Sons, Chichester, p. 251-327.
- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupré, B. 2005. Zaslavskaya. Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chemical Geology*, 214:223-248

CAPITULO III: O Na^+ COMO INDICADOR DO INTEMPERISMO DE SILICATOS NA BACIA AMAZÔNICA

INTRODUÇÃO

Na superfície da Terra e ao longo do tempo geológico, o intemperismo de silicatos controla a pressão parcial de CO_2 e, portanto pode influenciar a temperatura em escala global (Walker et al. 1981, Berner et al. 1983, Berner e Maasch 1996, Berner e Kothavala 2001). Portanto, segundo Raymond e Ruddima (1992) a formação de montanhas e o consequente intemperismo aumenta o consumo de CO_2 . Na bacia Amazônica os trabalhos focados no consumo de CO_2 pelo intemperismo (Gaillardet et al. 1997, Mortatti e Probst 2003, Moquet et al. 2011) mostram a forte influência dos Andes, mas há poucos trabalhos sobre a dinâmica do intemperismo dos silicatos e na variação dos seus fluxos ao longo do tempo (Moquet 2011, Hughes et al. 2013). Nesse contexto é importante entender a dinâmica do intemperismo de silicatos e os fatores controladores na bacia amazônica.

Os íons dissolvidos provenientes do intemperismo de silicatos são Si , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Stallard e Edmond 1987, Meybeck 2003). Embora o Na^+ provenha também da atmosfera e dos evaporitos, é possível retirar a contribuição dessas duas fontes de modo que o Na^+ resultante pode ser usado como indicador do intemperismo de silicatos (Stallard e Edmond 1987). Portanto, com base nessa possibilidade foram analisados os fatores que controlam a dinâmica de produção dos silicatos na bacia amazônica em relação ao Na^+ .

MATERIAIS E MÉTODOS

O consórcio internacional Observatório Ambiental da Hidrologia, Geoquímica e Geodinâmica da bacia Amazônica (ORE-HYBAM), adquire dados hidrológicos e hidrogeoquímicos do rio Amazonas e seus principais tributários desde 2003. Tem 13 estações de alta resolução temporal (diária para dados hidrológicos e mensais para dados químicos), distribuídos nos três principais ambientes geomorfológicos da bacia (Andes, escudos e planície) as quais formam uma base de dados única que permite estudar os processos que ocorrem na bacia amazônica.

Usaram-se os dados mensais de vazão, concentrações dos íons maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) e Si dissolvidos nas águas entre 2003 a 2011, de seis estações hidrológicas da rede ORE-HYBAM (www.ore-hybam.org), localizadas nos rios Solimões e Madeira com nascentes nos Andes e o Purus no arco de Fitzcarrald no Peru.

A área de estudo, as estações hidrológicas e os métodos de determinação de vazão e análises químicas dos íons são os mesmos que usadas no capítulo II. Para determinar a concentração dos íons dissolvidos na água de rios que provêm unicamente do intemperismo das rochas, retirou-se a entrada atmosférica. Para isso considera-se que todo o Cl^- provém do mar mediante a equação $X_{\text{atm}} = \text{Cl}_{\text{rio}}(X/\text{Cl})_{\text{mar}}$ (Meybeck 1983), onde X_{atm} é a concentração do elemento derivado da atmosfera, Cl_{rio} é a concentração de Cl^- no rio e $(X/\text{Cl})_{\text{mar}}$ é a relação entre a concentração do elemento e Cl^- no mar, definida por Berner e Berner (1987). Como a equação usa o Cl^- como indicador da contribuição atmosférica ela é válida unicamente para bacias que não drenam evaporitos (Meybeck 1983, Gaillardet et al. 1997), por isso foi aplicada apenas na bacia do rio Purus na estação Lábrea. Os valores obtidos nessa estação foram considerados como entradas atmosféricas para toda a bacia,

pois a concentração média de Cl^-_{atm} no rio Purus (16 mg L^{-1}) é próxima à concentração média de Cl^-_{atm} (18 mg L^{-1}) calculada para a bacia amazônica por Stallard e Edmond (1981).

Após a correção atmosférica, o valor de Na^+ é atribuído unicamente aos silicatos na bacia do rio Purus, pois não drena evaporitos. Nas bacias dos rios Solimões e Madeira, onde o Na^+ resultante é proveniente tanto dos evaporitos como dos silicatos, para obter o Na^+ exclusivamente dos silicatos (Na^+_{sil}) se subtrai o Na^+ proveniente dos evaporitos, o qual é igual à concentração do Cl^- após a retirada da contribuição atmosférica segundo a seguinte equação $\text{Na}^+_{\text{sil}} = \text{Na}^+ - (\text{Na}^+_{\text{evap}} = \text{Cl}^-_{\text{evap}})$.

Resultados e Discussões

Entradas atmosféricas

Os aportes atmosféricos do Cl^- e Na^+ variam nas bacias estudadas. No rio Purus, que não drena evaporitos, o aporte atmosférico do Cl^- na estação de Lábrea é considerado 100%, seguido do Na^+ com 18% (Tabela 1 e Figura 1). No rio Solimões, que drena evaporitos, a contribuição atmosférica nas estações de Tabatinga-Nazareth é de 7% de Cl^- e 4% de Na^+ , porém na estação Manacapuru mais a jusante, essa contribuição é maior (14 e 9% de Cl^- e Na^+ respectivamente). No rio Madeira a porcentagem de contribuição atmosférica é maior que no Solimões, pois na estação de Porto Velho a contribuição de Cl^- e Na^+ é respectivamente 62 e 11% e varia muito pouco para jusante, a estação Borba-Fazenda Vista Alegre apresenta 60% de Cl^- e 12% do Na^+ . Na estação de Óbidos no rio Amazonas as contribuições são menores que no rio Madeira e maiores que no rio Solimões (Tabela 1e Figura 1). A contribuição atmosférica para os demais íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ,

HCO_3^- e SO_4^{2-}) em todas as estações é pouco significativa (<3%) e insignificante para Ca^{2+} e HCO_3^- (<0,2%) (Tabela 1).

Tabela 1: Porcentagens da contribuição atmosférica nas seis estações em estudo.

Estações	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	TDS
Rio Solimões								
Tabatinga Nazareth	0,1	1,6	0,9	4,1	0,0	7,0	0,9	121 $\pm$ 11
Manacapuru	0,1	2,7	1,2	8,4	0,0	14,4	1,8	66 $\pm$ 9
Rio Purus								
Lábrea	0,2	3,0	1,1	18,2	0,0	100,0	3,3	63 $\pm$ 11
Rio Madeira								
Porto Velho	0,1	1,4	0,8	11,0	0,0	62,0	0,7	46 $\pm$ 8
Fz. Vista Alegre	0,2	2,0	0,8	12,2	0,0	60,4	1,1	41 $\pm$ 12
Rio Amazonas								
Óbidos	0,2	3,5	1,3	14,4	0,0	27,3	2,6	43 $\pm$ 7

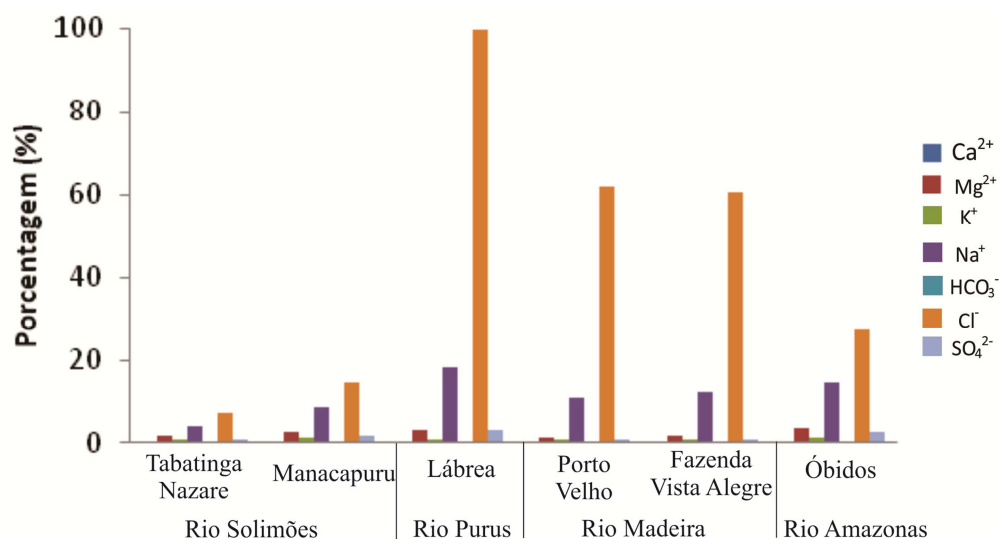


Figura 1: Porcentagens da contribuição atmosférica nas seis estações em estudo.

Os íons nas águas, após a retirada da influência atmosférica, têm como fonte principal as rochas, que são agrupadas em três grupos: as silicáticas (representadas por basaltos e

granitos), as carbonáticas e as evaporíticas (Gaillardet *et al.* 1997). Usando essa classificação e a relação Mg/Ca vs. Ca/Na constata-se que no rio Solimões e Amazonas as amostras dispõem-se ao longo da linha evaporitos-carbonatos, mas também mostram influência dos silicatos (Figura 2). Essa tendência também é observada nos afluentes a montante (Marañon e Ucayali), mas com maior influência dos evaporitos (Moquet *et al.* 2011). Entretanto, as águas do rio Madeira estão distribuídas entre os silicatos e carbonatos, mas com maior influência dos silicatos em relação ao Solimões (Figura 2), de modo similar aos rios a montante conforme apresentado por Moquet *et al.* (2011).

A relativa alta influência dos carbonatos em Lábrea, no rio Purus, em relação às estações do rio Solimões não é consistente com a litologia, portanto a alta razão Ca/Na (>1) é atribuída ao baixo Na^+ após a retirada atmosférica, entretanto a influência no Ca^{2+} é insignificante. Isto também é observado no rio Negro por Gaillardet *et al.* (1997) que estabelece uma relação Ca/Na ($1 \pm 0,5$) dos silicatos (endmember) exclusivamente para o rio Negro, pois para Solimões e Amazonas os valores são menores ($0,5 \pm 0,3$)

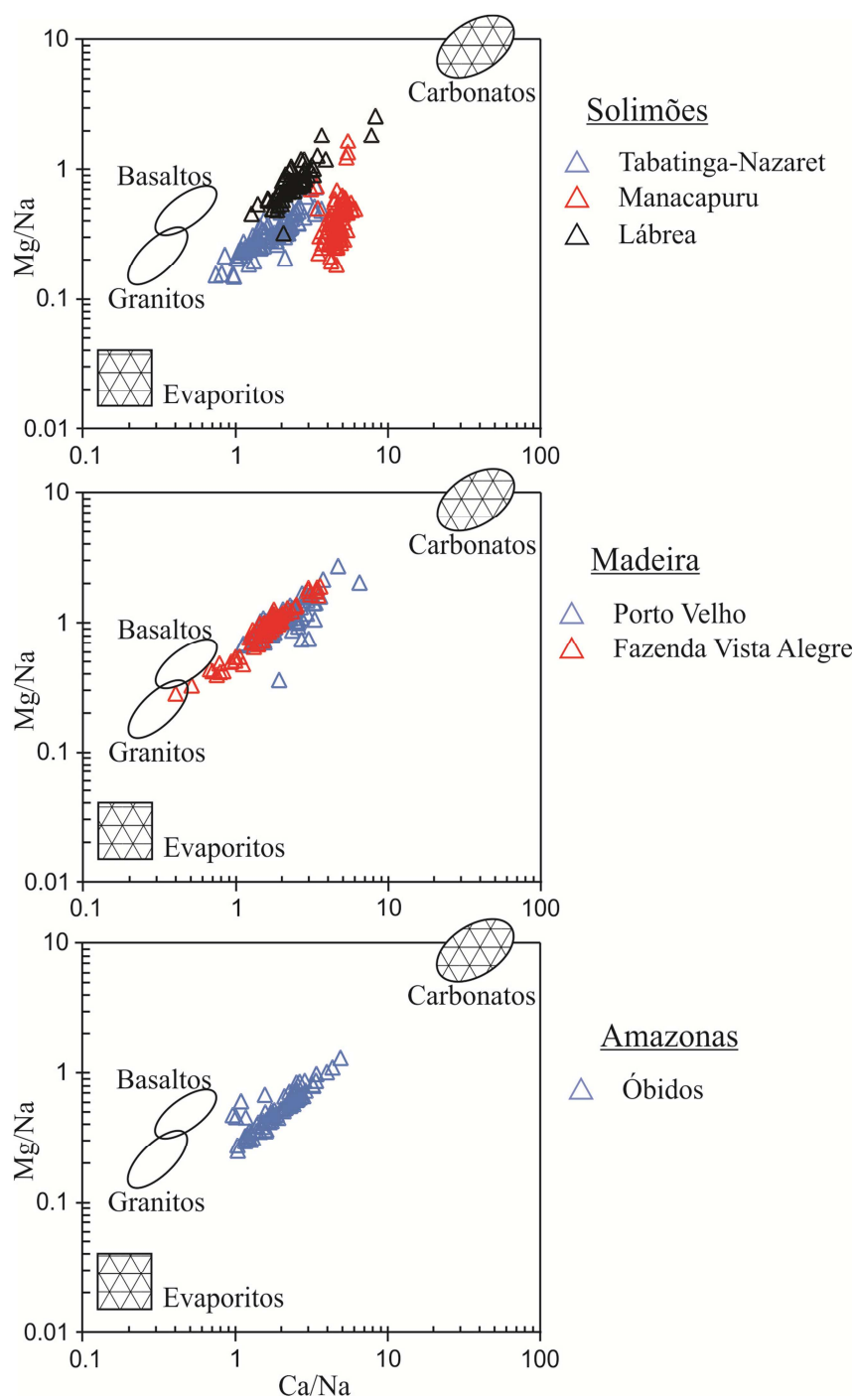


Figura 2: Relação Mg/Na e Ca/Na (μmol) das amostras mensais entre 2003 e 2011 segundo as estações. O campo dos evaporitos, silicatos (basaltos e granitos) e carbonatos foram definidos por Gaillardet et al. (1997).

O Na^+ (após correção atmosférica) pode ter como fonte os evaporitos e silicatos (Stallard e Edmond 1987, Edmond 1995, Meybeck 2003). No rio Solimões o Na^+ entre 56 e 67% provem, principalmente dos evaporitos (Tabela 2), isso mostra a importante influência da dissolução dessas rochas nessa bacia (Stallard e Edmond 1983, Gaillardet et al. 1997, Moquet et al. 2011). Entretanto nas estações do rio Madeira predomina o aporte dos silicatos e na estação Óbidos o aporte por evaporitos e silicatos é equivalente (Tabela 2).

Tabela 2: Porcentagem de contribuição de evaporitos e silicatos na concentração de Na^+ .

Estações	% Na^+		
	Atmosfera	Evaporitos	Silicatos
Rio Solimões			
Tabatinga-Nazareth	4	67	29
Manacapuru	8	56	36
Rio Purus			
Lábrea	18	-	82
Rio Madeira			
Porto Velho	11	9	80
Fz. Vista Alegre	12	9	79
Rio Amazonas			
Óbidos	14	42	43

Após a retirada da contribuição atmosférica e dos evaporitos, a concentração resultante de Na^{2+} ($\text{Na}^{2+}_{\text{sil}}$) é considerada como proveniente exclusivamente dos silicatos (Stallard e Edmond 1987). Comparativamente, é o rio Solimões que mais aporta Na^+ proveniente dos silicatos no fluxo total da bacia amazônica (81%). O restante é proveniente do rio Madeira (17% na Fazenda Vista Alegre) e em menor proporção do rio Purus com apenas 8% (Tabela 3).

Tabela 3: Vazão, concentração e fluxo de Na^{2+} proveniente dos silicatos e porcentagem de contribuição das estações em estudo a produção as exportações no rio Amazonas.

Estações	Vazão $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Na^{2+}		Fluxo $\times 10^5 \text{ton ano}^{-1}$	Contribuição %
		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{mol L}^{-1}$		
Tabatinga-Nazareth	36087	2303	100	26	48
Manacapuru	99641	1391	60	43	81
Lábrea	17845	1459	63	8	15
Porto Velho	26581	2329	101	19	36
Fz. Vista Alegre	6212	2080	90	4	8
Óbidos	179885	956	42	54	100

A análise da concentração de Na^+_{sil} ao longo dos oito anos estudados mostra nas estações de Tabatinga-Nazareth e Manacapuru distribuição heterogênea e sem sazonalidade e nem segue a curva de diluição teórica, portanto o seu fluxo é influenciado pela vazão (Figura 3). Isso poderia estar relacionado ao fato que parte da concentração de Na^+ pode ter origem da atividade petrolífera que até o ano 2009 afetou o rio El Tigre, afluente do Marañon ao norte da bacia amazônica no Peru (Moquet 2011). Entretanto, nas duas estações do rio Madeira com variação sazonal inversamente proporcional á vazão (comportamento de diluição) (Figura 3) o fluxo de Na^+_{sil} tem pouca influência da hidrologia e se mantém constante ao longo do tempo. Na estação de Lábrea com certa tendência a sazonalidade (Figura 3B) pode-se considerar que o fluxo de Na^+_{sil} tem pouco influência da hidrologia. Finalmente, na estação de Óbidos, que recebe o aporte dos demais rios estudados, e portanto representa o comportamento médio do Na^+_{sil} na bacia Amazônica, a variação é totalmente heterogênea ao longo dos oito anos estudados e não apresenta comportamento de diluição (Figura 3) o que sugere que seu fluxo é controlado pela variação da hidrologia.

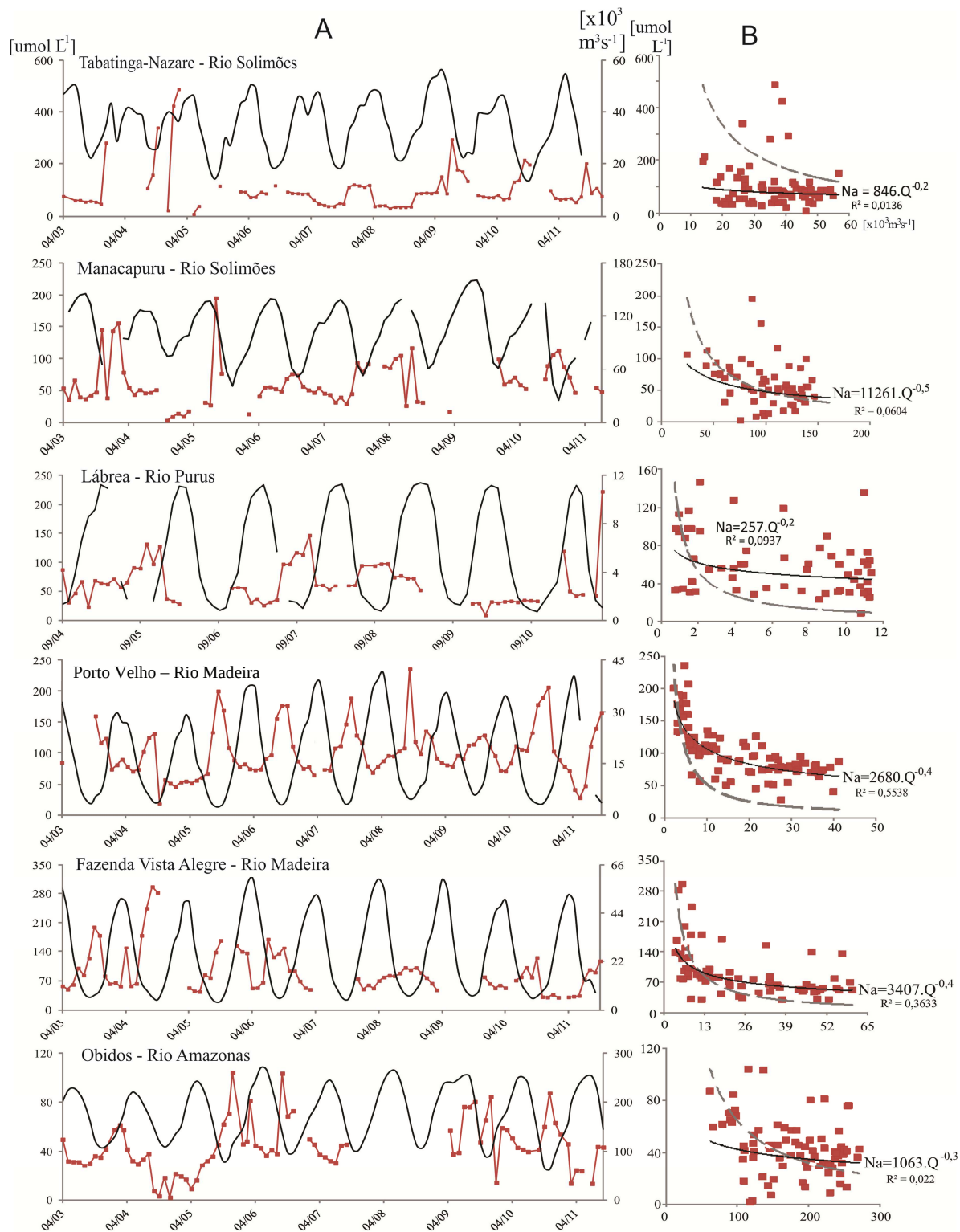


Figura 3: A. Variação temporal da concentração de Na^+ ao longo dos oito anos estudados e B. Relação entre concentração e vazão, a curva tracejada representa a diluição teórica.

CONCLUSÕES

Considerando que o Na^+ proveniente dos silicatos pode ser indicador do intemperismo dessas rochas, e que a sua variação temporal é similar a apresentada pelo TDS (capítulo II), constata-se que é o intemperismo dos silicatos que governa a variação temporal da fração dissolvida inorgânica na bacia Amazônica. Contudo, são os carbonatos a principal fonte de material dissolvido na bacia (Gaillardet et al. 1997, Moquet et al., 2011).

A importante influência dos evaporitos na bacia do rio Solimões (Stallard e Edmond 1983, Gaillardet et al. 1997, Moquet et al. 2011) é constatada pela forte contribuição de Na^+ dissolvido, entretanto no rio Madeira e Purus os silicatos são os que influenciam em maior proporção e no rio Amazonas há similar contribuição de silicatos e carbonatos.

A semelhança entre os fluxos de TDS (Capítulo 2) e de Na_{sil}^+ na bacia amazônica indica que este também é controlado pela variação da hidroclimatologia. Esse fator controla o intemperismo de silicatos, portanto também o consumo de CO_2 .

A atividade antrópica é uma fonte de íons dissolvidos nas águas que deve ser considerada na geoquímica da bacia amazônica.

REFERENCIA

- Berner, E.K.; Berner, R.A. 1987. *The global water cycle: geochemistry and environment*. Englewood Cliffs, New Jersey. 397 pp.
- Berner, R.A., Kothavala, Z. 2001. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301:182– 204.
- Berner, R.A., Maasch, K.A. 1996. Chemical weathering and controls on atmospheric O₂ and CO₂: fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 60: 1633–1637.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M. 1983. The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science New Haven*, 283: 641–683.
- Drever, J.I., Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. v31. Mineralogical. Society of America, p. 463–48.
- Edmond, J.M., 1992. Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258: 1594.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B., Stallard, R.F. 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3301-3325.
- Frayse, F., Cantais, F., Pokrovsky, O.S., Schott, J., and Meunier, J.D. 2006. Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: Physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 202-205.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allégre, C.J., Négrel, P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142: 141–173.
- Hughes, H., Sondag, F., Santos, R.V., André, L., and Cardinal, D. 2013. The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121: 637-651
- Hughes, H., Sondag, F., Santos, R.V., André, L., and Cardinal, D. 2013. The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121: 637-651
- Konhauser, K.O., Mann, H., and Fyfe, W.S., 1992, Prolific organic SiO₂ precipitation in a solute deficient river: Rio Negro, Brazil. *Geology*, 20: 227-230.
- Lucas, Y. 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: Importance of biological pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 29: 135-63.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substance. In: B.W. Webb (Ed.). *Dissolved loads of Rivers and Surface Water Quantity / Quality Relationships*. IAHS, Hamburg, p. 173-192.
- Meybeck, M. 2003. Global occurrence of major elements in rivers. In: HD Holland, K.K Turekian (Eds.). *Treatise on Geochemistry, vol 5 Surface and ground water, weathering and soils*, Pergamon p. 207-224.
- Moquet, J.S. 2011. *Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical-Cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazone*. Thèses Doctorade. Université Toulouse, Paris. 370 p

- Moquet, J.S., Crave A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W.S.L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.L. 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287: 1–26.
- Mortatti, J., Probst, J.L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197: 177–196.
- Moulton, K., West, J., Berner, R.A. 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *American Journal of Science*, 300: 539–570.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F. 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 359: 117–122.
- Stallard, R.F., Edmond, J.M. 1981. Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the of peak discharge. *Journal of Geophysical Research*, 86: 9844–9858.
- Stallard, R.F., e 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: 9671–9688.
- Stallard, R.F. e Edmond, J.M. 1987. Geochemistry of the Amazon. 3. Weathering Chemistry and Limits to Dissolved Inputs. *Journal of Geophysical Research*, 92: 8293–8302.
- Walker, J.C.C., Hays, P.B., Kasting, J.F. 1981. A negative feedback mechanism for longterm stabilization of earth's surface temperature. *Journal of Geophysical research*, 86: 9776–9782.