

# Variação espaço-temporal do material inorgânico dissolvido na bacia Amazônica

Liz Stefanny Hidalgo SÁNCHEZ<sup>1\*</sup>, Adriana Maria Coimbra HORBE<sup>1,2</sup>, Jean-Sébastien MOQUET<sup>3</sup>, Francis SONDAG<sup>4,5</sup>, Jean-Loup GUYOT<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos 3000, 69050-290, Manaus, Amazonas, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Universitário Darcy Ribeiro ICC-Ala Central, 70910-900, Brasília, Brasil.

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária, 05508-080, São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> IRD/UMR/GET (Université Paul Sabatier, CNRS, IRD, OMP), 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

<sup>5</sup> Universidade de Brasília, Laboratório de Geocronologia, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70904-970, Brasília, Brasil.

<sup>6</sup> IRD/UMR/GET (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), Casilla 18-1209, Lima, Perú.

\* Autor correspondente: [lizstefanny@hotmail.com](mailto:lizstefanny@hotmail.com)

## RESUMO

A bacia do rio Amazonas é importante no aporte de material dissolvido para o oceano (4% a nível mundial). O objetivo deste trabalho foi estudar a variabilidade espaço-temporal do material inorgânico dissolvido nos principais rios da bacia Amazônica, para o qual foram utilizados dados entre 2003 e 2011 de seis estações hidrológicas do ORE-HYBAM localizadas nos rios Solimões, Purus, Madeira e Amazonas, analisados  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SiO}_2$ . Nas estações do rio Solimões e Amazonas as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  tiveram distribuição heterogênea ao longo dos anos e não apresentaram sazonalidade. Nas estações do rio Madeira a concentração desses íons mostraram sazonalidade inversamente proporcional à vazão (efeito diluição-concentração). Comportamento similar tiveram  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  nas estações dos rios Solimões, Amazonas e Madeira, indicando liberação quase constante desses fluxos ao longo do ciclo hidrológico.  $\text{K}^+$  e  $\text{SiO}_2$  apresentaram concentrações quase constantes ao longo dos anos e entre as estações, indicando que seus fluxos dependem da variação da vazão. Portanto, a variação temporal do fluxo de material inorgânico dissolvido no rio Solimões e Amazonas depende do fator hidroclimatológico e da heterogeneidade das fontes. Nos rios Madeira e Purus há menor influência desses fatores, o que evidencia maior aporte dos silicatos. 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 concluir que a variabilidade temporal desse fator controla a temporalidade dos fluxos do material dissolvido na bacia Amazônica.

**PALAVRAS CHAVE:** intemperismo, fluxos hidroquímicos, diluição teórica, hidroclimatologia.

## Spatial-temporal variation of dissolved inorganic material in the Amazon basin

### ABSTRACT

The Amazon River basin is important in the contribution of dissolved material to oceans (4% worldwide). The aim of this work was to study the spatial and the temporal variability of dissolved inorganic materials in the main rivers of the Amazon basin. Data from 2003 to 2011 from six gauging stations of the ORE-HYBAM localized in Solimões, Purus, Madeira and Amazon rivers were used for this study. The concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SiO}_2$  were analyzed. At the stations of Solimões and Amazon rivers, the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  had heterogeneous distribution over the years and did not show seasonality. At the stations of Madeira river, the concentration of these ions had seasonality inversely proportional to water discharge (dilution-concentration effect). Similar behavior was observed for the concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  at the stations of the Solimões, Amazon and Madeira rivers, indicating almost constant release of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  fluxes during the hydrological cycle.  $\text{K}^+$  and  $\text{SiO}_2$  showed almost constant concentrations throughout the years and all the stations, indicating that their flows depend on the river discharge variation. Therefore, the temporal variability of the dissolved inorganic material fluxes in the Solimões and Amazon rivers depends on the hydro-climatic factor and on the heterogeneity of the sources. In the Madeira and Purus rivers there is less influence of these factors, indicating that dissolved load fluxes are mainly associated to silicates weathering. As the Solimões basin contributes approximately 84% of the total flux of dissolved materials in the basin and is mainly under the influence of a hydro-climatic factor, we conclude that the temporal variability of this factor controls the temporal variability of the dissolved material fluxes of the Amazon basin.

**KEYWORDS:** weathering, hydrochemistry fluxes, theoretical dilution, hydroclimatology.

## INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Amazonas, a maior do mundo com área de  $6.2 \times 10^6$  km<sup>2</sup>, devido a sua grande dimensão a bacia experimenta variabilidade climática significativa, sendo que o seu clima é controlado principalmente por sua localização tropical no centro do sistema de monção Sul Americano, que traz massas de ar úmidas do oceano Atlântico. A precipitação média na bacia é de 2200 mm ano<sup>-1</sup> sendo que a metade provém do Atlântico e a outra metade da evapotranspiração (Salati e Vose 1984). O noroeste da bacia é a zona com maior precipitação (> 3000 mm ano<sup>-1</sup>). 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).

Assim também a bacia do rio Amazonas 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 torna a bacia do rio Amazonas 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, além de conhecer a origem (ex. erosão, intemperismo) e a variabilidade espacial e temporal destes fluxos.

Nos vários estudos na bacia hidrográfica do Amazonas focados no cálculo dos fluxos e na sua distribuição espacial do material dissolvido (Stallard e Edmond 1983; Gaillardet *et al.* 1997; Moquet *et al.* 2011) é mostrada a grande influência dos Andes na carga total dissolvida. Essa carga também é submetida a efeito de diluição como mostram Devol *et al.* (1995) e Mortatti e Probst (2003). Essa influência dos Andes e da diluição foram obtidos com dados pontuais, mas séries temporais podem fornecer informações mais precisas (Moquet *et al.* 2011). Por tanto o objetivo do trabalho foi detalhar os fatores que interveem na variação espacial e temporal do material inorgânico dissolvido na bacia Amazônica.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Área de estudo

Os rios selecionados para este estudo foram o Solimões, Purus, Madeira, e Amazonas. Na cabeceira andina do rio Solimões há grande variedade litológica, a porção norte é marcada por ativa zona vulcânica com rochas principalmente andesíticas. Na parte central e sul há evaporitos comumente disseminados em “red beds”, carbonatos e rochas vulcânicas andesíticas (Stallard e Edmond 1983; Moquet *et al.* 2011). 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; Azcuy e 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 silicáticas cenozoicas das formações Içá, Solimões e Alter do Chão, além de sedimentos quaternários nas planícies de inundação (Maia *et al.* 1977; Cunha *et al.* 1994) (Figura 1).

### Rede de estações escolhidas

Este estudo foi baseado no banco de dados de seis estações do ORE-HYBAM, ([www.ore-hybam.org](http://www.ore-hybam.org)) localizadas nos principais rios da bacia: as estações de 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).

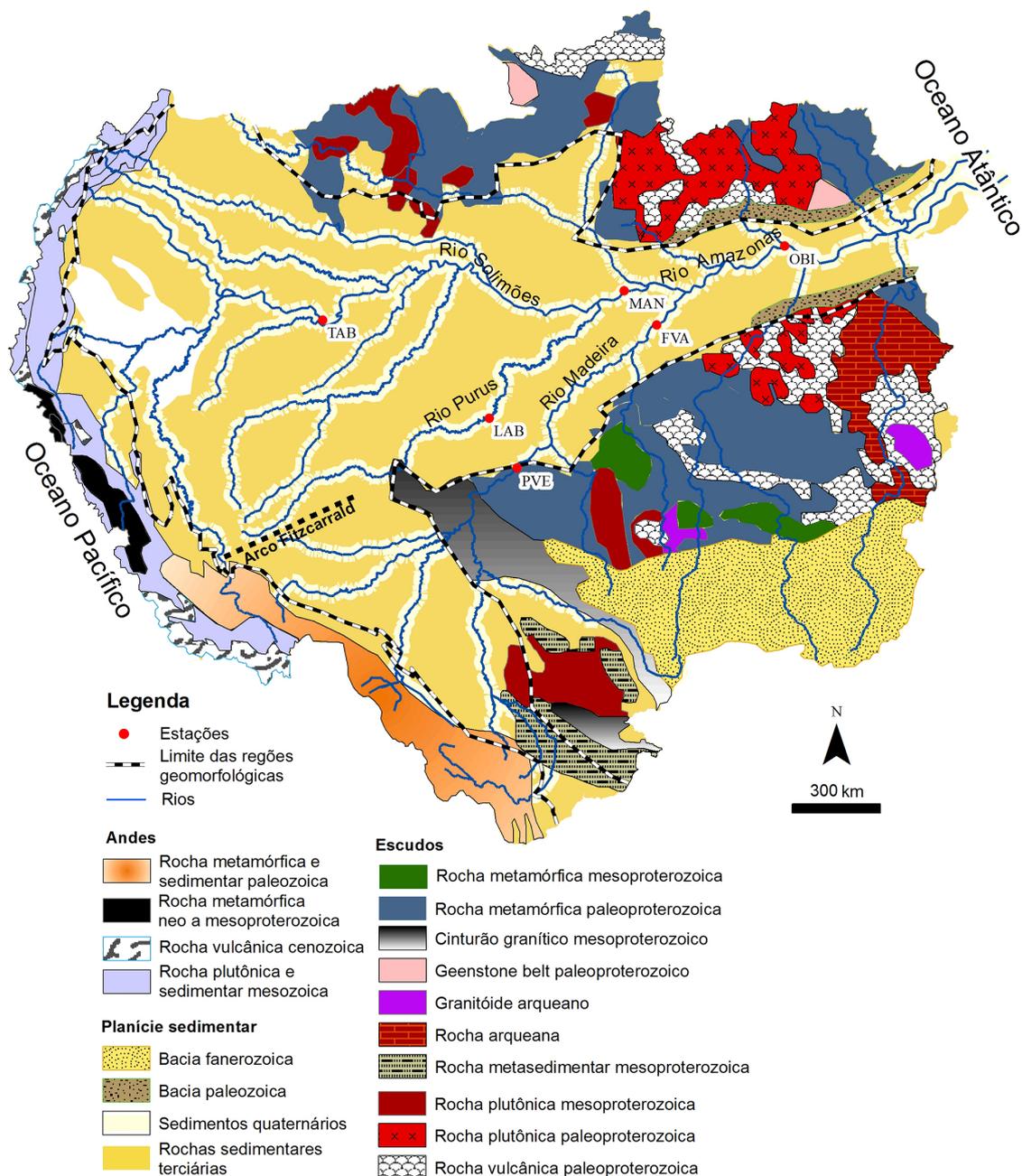
No rio Solimões na estação de Tabatinga-Nazareth o período de maior vazão foi entre janeiro e junho e o de menor vazão entre julho a dezembro (Figura 2). A vazão média nessa estação representa 20% da vazão total do rio Amazonas em Óbidos. Manacapuru teve defasagem de um mês no período de maior e menor vazão em relação a estação Tabatinga-Nazareth e representa 57% da vazão total do rio Amazonas. A estação de Óbidos, que representa 100% da vazão do rio Amazonas da área considerada neste estudo (Tabela 1), teve defasagem de um mês no início do período de maior vazão em relação a de Manacapuru (Figura 2).

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

Rio	Estação	Localização geográfica		Área (km <sup>2</sup> )	Vazão (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
		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	179.885

Entre as estações de Porto Velho e Borba-Fazenda Vista Alegre no rio Madeira, houve aumento de 49% na vazão média e a primeira estação teve sazonalidade semelhante à Tabatinga (Figura 2) e sua vazão média é 10% do total (Óbidos). Para jusante, a estação de Borba-Fazenda-Vista Alegre, com 14%

da vazão total, mostrou 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 sua sazonalidade foi similar à Tabatinga.



**Figura 1.** Mapa geológico da bacia Amazônica e localização das estações hidrológicas estudadas: Tabatinga-Nazareth (TAB) e Manacapuru (MAN) no rio Solimões, Porto Velho (PVE) e Fazenda Vista Alegre (FVA) no rio Madeira; Lábrea (LAB) no rio Purus e Óbidos (OBI) no rio Amazonas. Fonte: Clim Amazon (<http://www.clim-amazon.eu/content/view/full/51654>) e dados de GEOCATMIN - Geologia Mundial (<http://geocatmin.ingemmet.gob.pe/geocatmin/>). Esta figura é colorida na versão eletrônica.

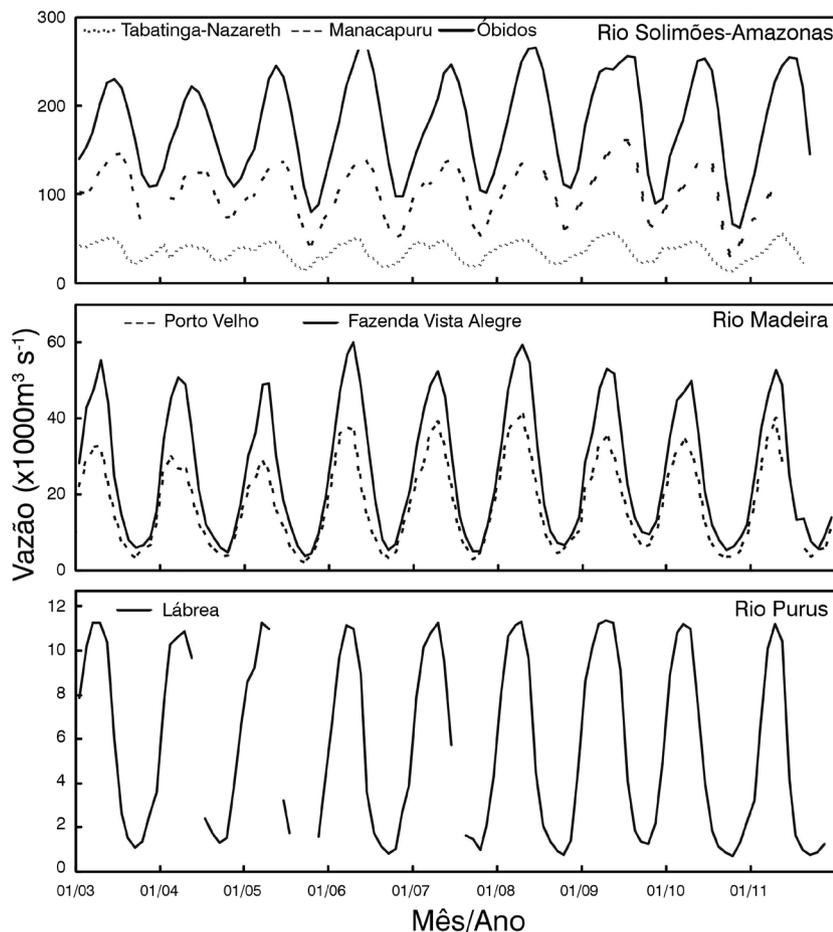


Figura 2. Variação da vazão nas estações dos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus entre 2003 e 2011.

### Tratamento dos dados físico-químicos

O banco de dados do ORE-HYBAM mostram que 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 as análises química das águas foram coletadas mensalmente 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,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SiO}_2$  foram analisados por ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (Horiba Jobin Yvon Ultima2, Bensheim, Alemanha),  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica (Dionex ICS 2000, Sunnyvale, CA, EE.UU) e  $\text{HCO}_3^-$  por titulometria (Cochonneau *et al.* 2006).

O total de sólidos dissolvidos (TDS) foi calculado pela soma das concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,

$\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SiO}_2$  em  $\text{mg L}^{-1}$  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  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , com a finalidade de analisar o equilíbrio entre as cargas. Não foram considerados  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NO}_3^-$  pois há poucos dados de concentrações desses íons no período estudado. Para a caracterização da água dos rios em estudo se usou o diagrama de Piper (Figura 3). O fluxo médio interanual foi calculado pela equação  $F = \sum C_m \times Q$ ; 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 regressão exponencial entre concentração e vazão (Meybeck 1979). Quando b é próximo de -1, o fluxo dos elementos é constante e independente dos processos hidrológicos; quando b é próximo de 0 a concentração dos elementos é constante e o fluxo controlado pela variação da vazão.

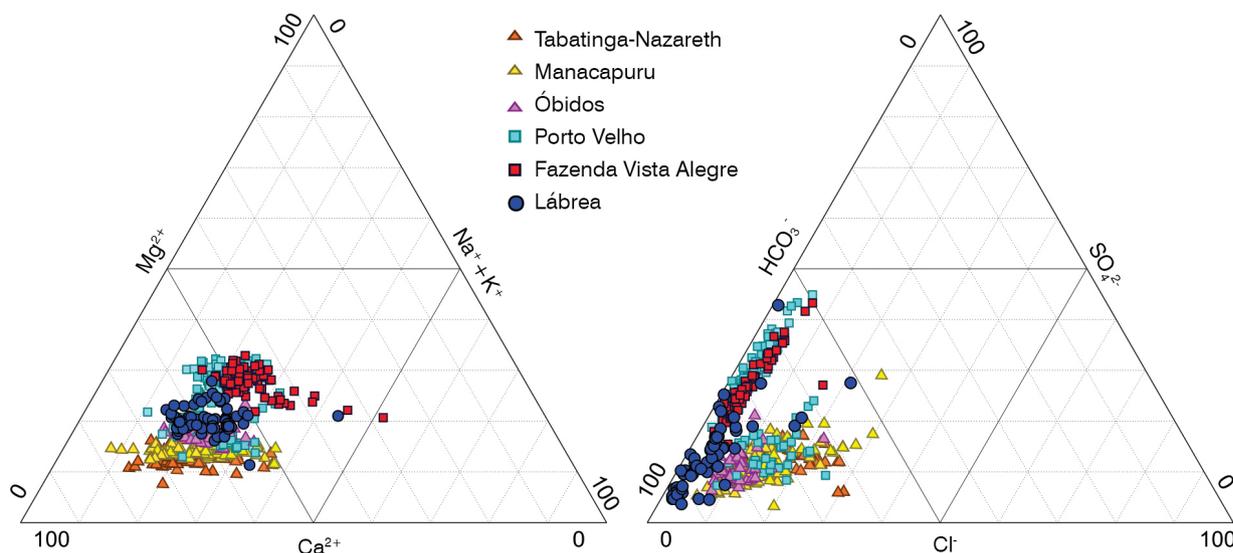


Figura 3. Diagrama ternário de íons maiores dissolvidos, expressado em  $\mu\text{eq}$  (%). Esta figura é colorida na versão eletrônica.

Essa relação entre vazão e concentração foi comparada com a curva de diluição teórica (Kattan e Probst 1986 em Laraque *et al.* 2013) mediante a equação:

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

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

Na apresentação dos valores médios (condutividade e TDS na Tabela 2) é indicado o seu respectivo desvio padrão, com a finalidade de mostrar a variação dos dados em relação à média. Por outro lado, além das constantes “a” e “b” da relação exponencial entre a concentração dos íons e a vazão, também é mostrado o  $R^2$  na Figura 5 para indicar o grau de dependência entre as variáveis.

**Tabela 2.** Valores médios de temperatura, condutividade, pH, NBCI (normalização do balanço de cargas inorgânicas) e TDS (Sólido Totais Dissolvidos) nos rios Solimões-Amazonas, Madeira e Purus.

Rio	Estações	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	NBCI (%)	TDS $\pm \sigma$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
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

## RESULTADOS

### Variação espacial

Nas estações mais a montante dos rios Solimões e Madeira (Tabatinga-Nazareth e Porto Velho respectivamente) as águas foram 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) foi a que apresentou menor condutividade e maior excesso catiônico (NBCI = 17%) (Tabela 2).

As concentrações dos sólidos totais dissolvidos (TDS) acompanharam o comportamento do pH e a condutividade, ou seja diminuíram de montante para jusante em todos os rios (Tabela 2). No período estudado a bacia amazônica aportou para o oceano um fluxo médio interanual de  $273 \times 10^6 \text{ t ano}^{-1}$  de TDS (em Óbidos). Desse fluxo 84% foi fornecido pela bacia do Solimões (do qual o 4% provem do rio Purus) e 16% pela bacia do rio Madeira.

$\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  foram os íons dominantes nas águas de todos os rios em estudo (Figura 3), portanto elas são cálcio-bicarbonatadas, porem houve variações entre as estações. Nas estações do rio Solimões e Amazonas  $\text{Ca}^{2+}$  variou entre 50 e 80%, seguido do  $\text{Mg}^{2+}$  que alcançou até 20% na estação de Tabatinga e até 30% em Manacapuru e Óbidos, enquanto  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  tiveram proporções entre 10 a 40% nessas três estações. A carga aniônica é dominada pelo  $\text{HCO}_3^-$  (60 – 98%), com  $\text{Cl}^-$  (5-30%) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (0-25%) como íons secundários (Figura 3).

No rio Madeira, na estação mais a montante (Porto Velho), o  $\text{Ca}^{2+}$  constituiu entre 50 e 70% da carga catiônica dissolvida e, foi ligeiramente menor que nas estações dos rios Solimões e Amazonas (Figura 3),  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  contribuíram entre 10 e 35% cada um e na estação de Borba-Fazenda Vista Alegre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  apresentaram proporções similares, porém com leve dominância do  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 3). Nessas duas estações na carga aniônica houve predomínio de  $\text{HCO}_3^-$ , seguido pelo  $\text{SO}_4^{2-}$  (10 – 40%) e  $\text{Cl}^-$  (0-10%) que estiveram respectivamente em maior e menor proporção em relação às estações do rio Solimões e Amazonas (Figura 3). No rio Purus, a estação de Lábrea teve proporção dos cátions e ânions similar a de Porto Velho, exceto pelo menor conteúdo de  $\text{SO}_4^{2-}$  dissolvido (até 30%) (Figura 3).

### Variación temporal dos íons

A variação das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram similares entre si ao longo dos oito anos estudados em todas as estações. No rio Solimões, na estação Tabatinga-Nazareth a concentração desses íons não apresentaram sazonalidade (p.ex.  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  na Figura 4), enquanto nas concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  houve sazonalidade com períodos inversamente proporcionais a da vazão (p.ex. Borba-Fazenda Vista Alegre, Figura 4). Na estação de Manacapuru  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com distribuições mais uniformes do que em Tabatinga-Nazareth, também não mostraram efeito da sazonalidade, enquanto  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  teve efeito sazonal similar à da estação Tabatinga-Nazareth a montante, o que também se observou nas estações do rio Madeira (p.ex. Borba-Fazenda Vista Alegre, Figura 4).

No rio Madeira, tanto na estação de Porto Velho como na de Borba-Fazenda Vista Alegre,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  tiveram distribuições homogêneas e apresentaram sazonalidade inversamente proporcional a vazão (p.ex. Porto Velho, Figura 4). Isso diferencia essas duas estações da maior heterogeneidade e da pouca ou nenhuma sazonalidade das estações de Tabatinga-Nazareth e Manacapuru, ao longo do rio Solimões.

No rio Purus o comportamento das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  ao longo dos anos foram similares as das estações do rio Madeira (homogênea e sazonal), mas com sazonalidade menos acentuada. O comportamento de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  foi diferente de todas as demais estações, pois

teve distribuição heterogênea e não apresentou efeito da sazonalidade (Lábrea, Figura 4).

Na estação de Óbidos no rio Amazonas, que recebe os aportes dos rios Solimões, Purus e Madeira, as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentaram certa sazonalidade, pois as mais altas concentrações ocorreram, geralmente um ou dois meses depois da menor vazão (novembro), enquanto que as concentrações mais baixas ocorreram no final do período de maior vazão (maio).  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  seguiram o mesmo comportamento sazonal inverso à vazão como nas estações do rio Solimões e Madeira.  $\text{K}^+$  e  $\text{SiO}_2$  apresentaram pouca variação de concentrações ao longo dos anos estudados, do mesmo modo que nas demais estações hidrológicas estudadas (p.ex. estação de Óbidos, Figura 4).

A relação entre vazão e concentração e a curva de diluição teórica (Kattan e Probst 1986) permite comparar o comportamento real e teórico dos íons. Nessa relação foi observado que na estação de Tabatinga-Nazareth no alto rio Solimões,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  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 (p.ex.  $\text{Cl}^-$  na estação de Manacapuru, Figura 5C). Os demais íons, com b menor que -0,3 não seguiram a curva de diluição teórica (p.ex.  $\text{Ca}^{2+}$ , Figura 5A). Essa mesma tendência manteve-se em Manacapuru, estação a jusante, exceto pelo  $\text{SO}_4^{2-}$  que mostrou efeito de diluição (b= -0,6) (Tabela 3), mas não seguiu estritamente a curva de diluição teórica.

Nas duas estações do rio Madeira o coeficiente b variou entre 0 e -0,5 para todos os íons (Tabela 3). Porém  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentaram valores de b (entre -0,2 e -0,3) maiores que nas estações do rio Solimões o que indica certo efeito de diluição. Contudo, quando a vazão é menor que  $10.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  esses íons seguiram a curva de diluição teórica e o valor de b aproxima-se de -1 (Figura 5B). Apesar de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  terem valores de b menores que no Solimões (Tabela 3), no Madeira eles também tenderam a seguir a curva de diluição teórica.  $\text{K}^+$  e  $\text{SiO}_2$  em todas as estações apresentaram valores de b próximo de zero (Tabela 3), portanto não acompanharam a curva de diluição teórica (Figura 5E e 5F).

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

Rios	Estações	Constante b							
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SiO}_2$
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

No rio Purus os valores de  $b$  para todos os íons foram semelhantes aos do rio Madeira, exceto  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  que tiveram os mais baixos valores de  $b$  (Tabela 3), portanto não seguiram a curva de diluição teórica (Figura 5D). Em Óbidos,  $\text{Na}^+$  e

$\text{Cl}^-$  mostraram maior efeito de diluição em relação as demais estações ( $b=-0,7$  e  $-0,8$  respectivamente), enquanto os outros íons apresentaram comportamento parecido com a estação de Manacapuru (Figura 5).

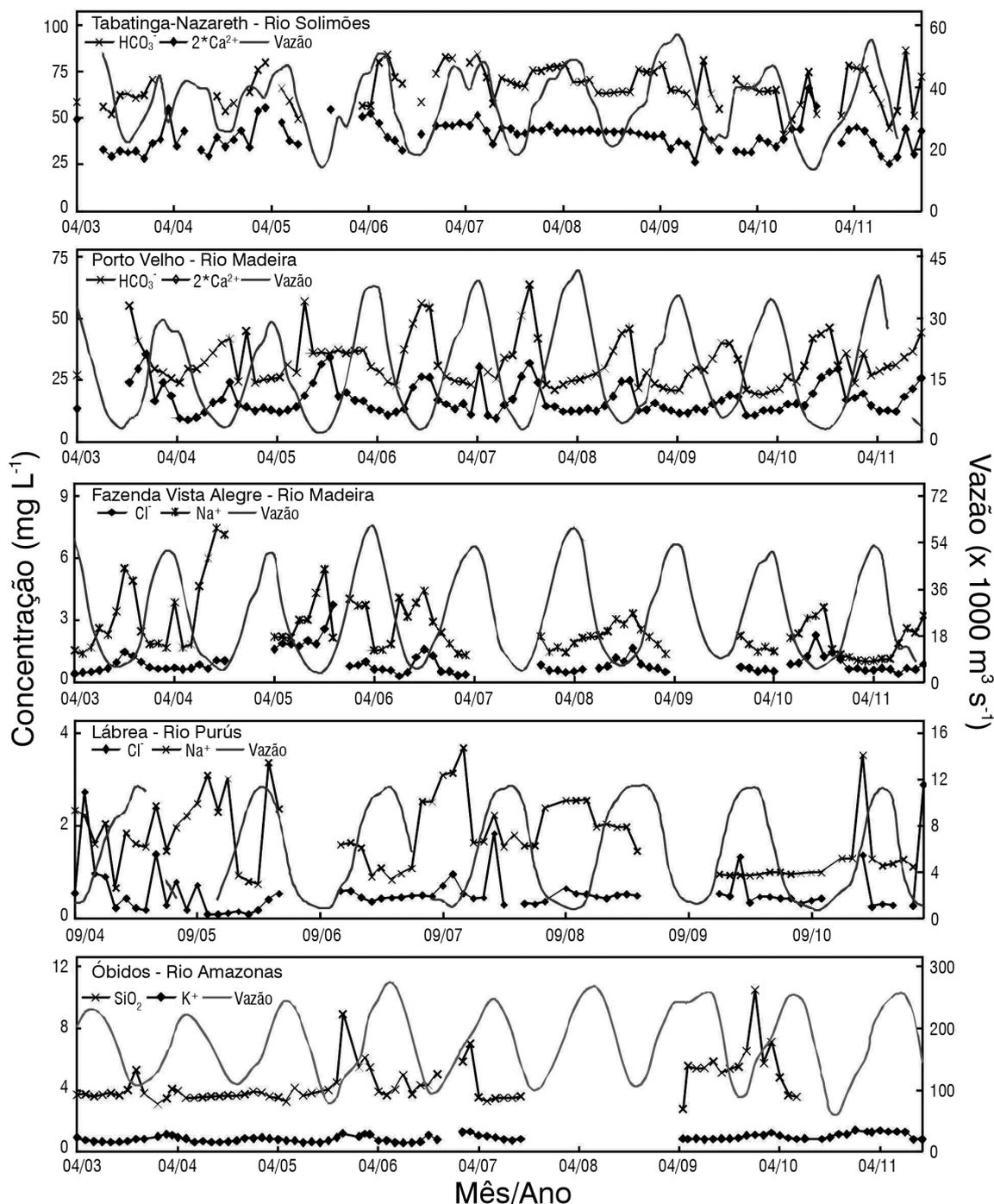
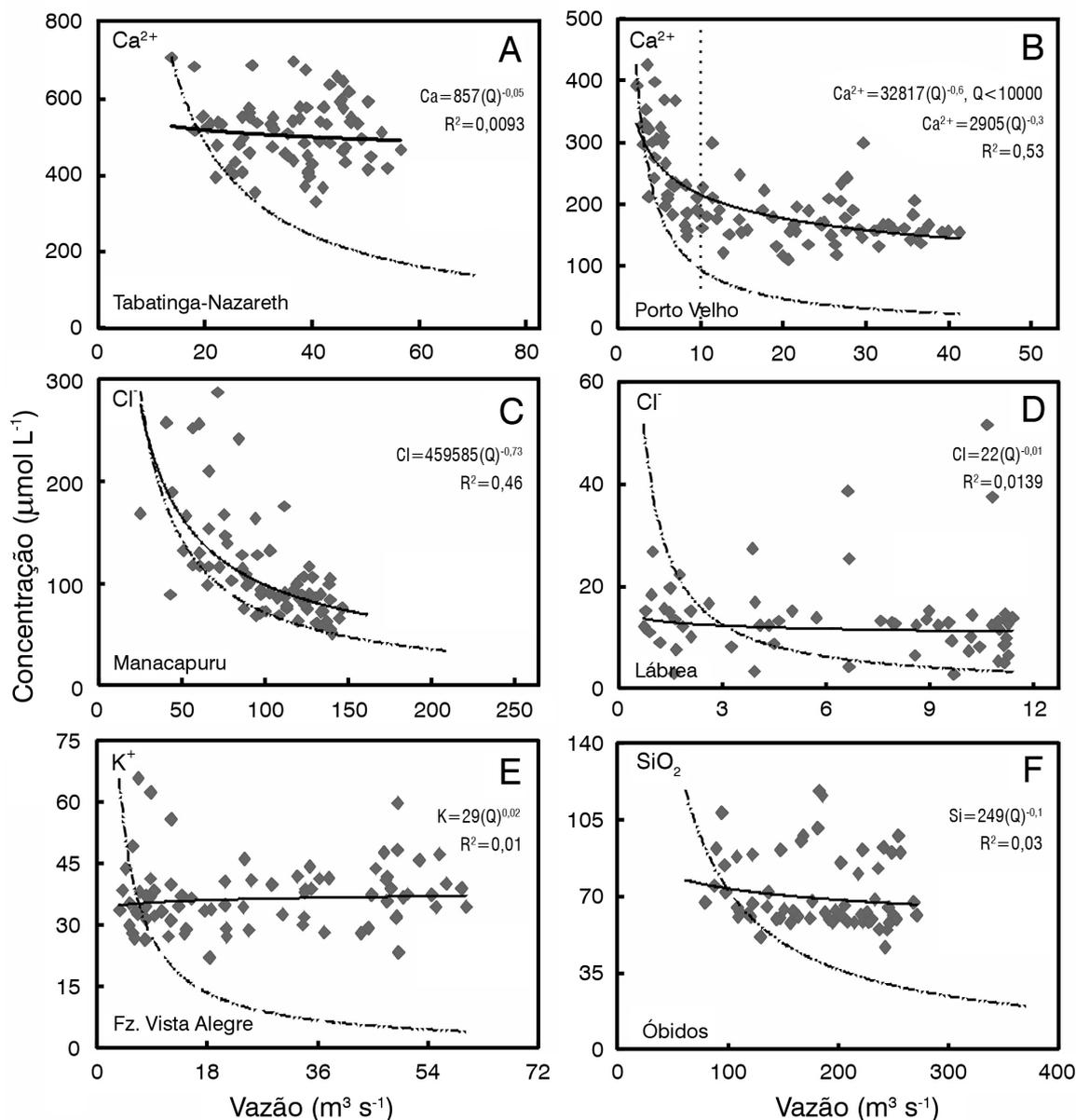


Figura 4. Variação das concentrações dos íons representativos entre 2003 e 2011.  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  nas estações de Tabatinga-Nazareth e Porto Velho.  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  nas estações de Fazenda Vista Alegre e Lábrea.  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}^+$  na estação de Óbidos.



**Figura 5.** Relação entre concentração dos íons e a vazão (linha contínua). A: Ca<sup>2+</sup> na estação de Tabatinga-Nazareth. B: Ca<sup>2+</sup> na estação de Porto Velho. C: Cl<sup>-</sup> na estação de Manacapuru. D: Cl<sup>-</sup> na estação de Lábrea. E e F: K<sup>+</sup> e SiO<sub>2</sub> na estação de Fazenda Vista Alegre e Óbidos respectivamente. A linha pontilhada indica a curva de diluição teórica (b = -1). No painel B a linha vertical pontilhada indica o ponto de inflexão onde a concentração começa a não seguir a curva de diluição teórica.

## DISCUSSÃO

### Variação espacial

O comportamento da concentração dos TDS reflete a influência da litologia. As rochas mais facilmente intemperizáveis (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 silicáticas que são mais resistentes ao intemperismo, as águas tornam-se mais diluídas e mais ácidas. Além disso, o aporte de afluentes poucos mineralizados como o rio Negro, que drenam os escudos e a planície (Stallard e Edmond 1987; Gaillardet *et al.* 1997; Mortatti e Probst 2003), participam na diluição das águas do Solimões-Amazonas. A diluição não afeta o NBCI já que as águas com maior excesso

de cargas positivas estão somente no Purus (17%). 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 à abundância de ânions orgânicos.

Essa diferença litológica, também responde pelas maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$  no rio Solimões em relação ao rio 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  $\text{SO}_4^{2-}$  nas águas do rio Madeira em relação as do 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.

### Variação temporal dos íons

O fato da diversidade de tipos litológicos controlarem a composição química dos rios é reforçado pela variação heterogênea e não sazonal de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  no rio Solimões ao longo dos anos estudados, 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  $b$  entre -0.1 e -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  $\text{K}^+$  e  $\text{SiO}_2$ . A pouca variação da concentração desses íons ao longo do ciclo hidrológico é conhecido como “chemostatic effect” que está associado a maior lixiviação de solos orgânicos (Walling e Webb 1986) e a dissolução de alumínio-silicatos de baixa cristalinidade (Clow e Mast 2010) nas épocas de maiores precipitações e consequentemente maior vazão. Relações similares são encontradas em outras bacias hidrológicas do mundo (e.g. Zakharova *et al.* 2005; Godsey *et al.* 2009; Laraque *et al.* 2013) sugerindo que estas observações podem ser globalmente aplicáveis.

O  $\text{SO}_4^{2-}$  na estação de Manacapuru que apresenta maior valor da constante  $b$  em relação a estação a montante (Tabatinga-Nazareth) indica que esse íon tem maior efeito de diluição o que estaria vinculado a ausência de fontes desse íon na zona de influência dessa estação e portanto a sua origem é unicamente na zona andina, como mencionado também por Moquet *et al.* (2011). Entretanto, a forte correlação entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  estaria relacionada basicamente a presença dos evaporitos nos Andes. Essa origem unicamente andina e pontual explicaria também a distribuição sazonal inversamente proporcional à vazão desses íons (Figura 4). Porém, Moquet *et al.* (2014) mostra evidência que até fevereiro de 2009 o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  são significativamente influenciados por aportes

antropogênicos associados a atividade petrolífera na parte andina do rio Solimões (Rio Maraón). Apesar disso, a constante  $b$  próxima a -1, indica o efeito de diluição desses íons e, portanto mostra a menor influência da hidroclimatologia na variação dos fluxos de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . No rio Madeira também há influência do fator hidroclimatológico nos fluxos de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , pois seguem a curva de diluição teórica apesar dos valores da constante  $b$  serem menores que no rio Solimões (Tabela 3). Entretanto, nas estações do rio Madeira o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  que não seguem estritamente a curva de diluição teórica, mas mostram um efeito de diluição (Figura 5B), indicam que uma parte dos fluxos desses íons é controlada pela hidroclimatologia. Contudo, 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 5B), 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 à medida que aumenta a vazão a influência desses reservatórios decresce.

Ao contrário dos rios Solimões, Madeira e Amazonas, o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  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 à 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 Madeira, ou seja, a hidroclimatologia controla uma parte dos fluxos desses íons.

No rio Amazonas, na estação de Óbidos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com as maiores concentrações geralmente defasadas um mês ou dois em relação à menor vazão e que acompanham em parte a curva de diluição teórica é atribuído à influência do rio Negro ( $28.400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) a montante, que com suas águas pouco mineralizadas diluem temporariamente a carga química dissolvida.

### CONCLUSÃO

As águas dos rios Solimões-Amazonas e de seus tributários, o Madeira e Purus são classificadas como cálcico-bicarbonatadas. As concentrações dos sólidos totais dissolvidos nessas bacias diminuem de montante para jusante. No rio Solimões e Amazonas a variação temporal dos fluxos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são controlados pela hidroclimatologia, entretanto no rio Madeira e Purus esse fator controla uma parte desses fluxos, pois apesar de não seguirem estritamente a curva de diluição teórica eles mostram um comportamento de diluição, que é atribuído ao lento intemperismo dos silicatos. Porém, a variação do fluxo dos íons que provem dos evaporitos ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ ) não

é fortemente controlada pela hidroclimatologia, devido à presença de afloramentos pontuais dessas rochas, entretanto  $K^+$  e  $SiO_2$  apresentam comportamento “chemostatic” (concentrações quase constantes ao longo do ciclo hidrológico) associado a maior lixiviação de solos orgânicos e a dissolução de aluminos-silicatos de baixa cristalinidade nas épocas de maiores precipitações. Contudo, como o material inorgânico dissolvido é controlado pelo comportamento da concentração dos íons mais abundantes ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ ) e esses estão sob influência do fator hidroclimático na bacia do Solimões, que aporta aproximadamente 84% da carga total dissolvida, pode-se estender a influência desse fator no fluxo de material dissolvido para toda a bacia amazônica. Nesse contexto a litologia das bacias (Solimões e Madeira) passa a ser um fator secundário na variação temporal dos fluxos de material inorgânico dissolvido, especialmente à medida que afluentes com águas mais diluídas provenientes dos crátons aportam ao rio Solimões-Amazonas.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos três revisores anônimos e a equipe de edição da revista Acta Amazonica pelas observações e sugestões que ajudaram a melhorar o presente trabalho, ao programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES) pela bolsa do primeiro autor e ao Observatório Ambiental da Hidrologia, Geoquímica e Geodinâmica da bacia Amazônica (ORE-HYBAM) pela disponibilização dos dados trabalhados.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- Ahlfeld, F. 1960. *Geologia de Bolivia*. Instituto Boliviano de Petroleo, La Paz - Bolivia, p.9-245.
- Azcuy, C.L.; Di Pasquo, M. 2005. Early Carboniferous palynoflora from the Ambo Formation, Pongo de Mainique, Peru. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 134: 153 – 184.
- 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: 247-273.
- Clow, D.W.; Mast, M.A. 2010 Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO<sub>2</sub> consumption by mineral weathering. *Chemical Geology*, 269: 40-51.
- Cochonneau, G.; Sondag, F.; Guyot, J.L.; Geraldo, B.; Filizola, N.; Fraizy, P.; et al. 2006. *L'Observatoire de Recherche en Environnement, ORE HYBAM sur les grands fleuves amazoniens, 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.; 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.; 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 Villar, J.C.; Ronchail, J.; Guyot, J.L.; Cochonneau, G.; Filizola, N.; Noriega, L.; Lavado, W.; Pombosa, R.; Romero, R.; 2009. Spatio-temporal rainfall variability in the Amazon basin countries (Brazil, Peru, Bolivia, and Ecuador). *International Journal of Climatology*, 29: 1574–1594.
- Espurt, 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*. Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex, UK, 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*, 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
- Kattan, Z.; Probst, J.L. 1986. Transports en solution et en suspension par la Moselle en périodes de crues. *Actes des Journées d'Hydrologie "Crue et inondations"*, France, Strasbourg, p. 143 -167.
- Laraque, A.; Moquet, J.S.; Alkattan, R.; Steiger J.; Mora, A.; Adèle, G.; et al. 2013. Seasonal variability of total dissolved fluxes and origin of major dissolved elements within a large tropical river: The Orinoco, Venezuela. *Journal of South American Earth Sciences*, 44: 4-17.
- 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. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique of Geology*, 21: 215-246.
- Milliman, J.D. 2001. River Inputs. In: Steele, J.H.; Trope, S.A.; Turekian, K.K. (Eds.). *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Academic Press, San Diego, p.2419-2427.
- 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*. Tese de Doutorado. Université Toulouse, Paris, 370 p.

- Moquet, J.S.; Crave A.; Viers, J.; Seyler, P.; Armijos, E.; Bourrel, L.; *et al.* 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287: 1–26.
- Moquet, J.S.; Maurice L.; Crave, A.; Viers, J.; Aravelo N.; Lagane, C.; Lavado Casimiro, W.S.; Guyot, J.-L. 2014. Cl and Na fluxes in an Andean foreland basin of the Peruvian Amazon: An anthropogenic impact evidence. *Aquatic Geochemistry*, 20: 613-637.
- Mortatti, J.; Probst, J.L. 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197: 177–196.
- Probst, J.L.; Nkounkou, R.R.; Krempp, G.; Bricquet, J.P.; Thiebaut, J.P.; 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.; Hermoza, W. 2009. Geomorphic evidence for recent uplift of the Fitzcarrald Arch (Peru): A response to the Nazca Ridge subduction. *Geomorphology*, 107: 107-117.
- Salati, E.; Vose, P.B. 1984. Amazon Basin: a system in equilibrium. *Science*, 225: 129-138.
- 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. 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.; 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. Solute 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.

Recebido em 17/07/2014

Aceito em 31/10/2014

