



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

---

**TESE DE DOUTORADO**

**HIDROGEOQUÍMICA DO BAIXO E MÉDIO RIO  
MADEIRA E DE SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS,  
AMAZONAS – BRASIL**

**Tese apresentada por:**

**MARIA MIREIDE ANDRADE QUEIROZ**

**Orientadora: Profa. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe (UFAM)**

**Coorientador: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)**

---

Belém  
2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

Q3h Queiroz, Maria Mireide Andrade

Hidrogeoquímica do baixo e médio rio Madeira e de seus principais tributários, Amazonas – Brasil / Maria Mireide Andrade Queiroz; Orientador: Adriana Maria Coimbra Horbe – 2011  
xv, 101 f.: il.

Tese (Doutorado em Geoquímica) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

1. Sedimentos dissolvidos. 2. Sedimentos em suspensão. 3. Sedimento de fundo. 4. Isótopos de Sr-Pb. 5. Rio Madeira (AM). I. Horbe, Adriana Maria Coimbra, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.:551.304098113

---



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

## **HIDROGEOQUÍMICA DO BAIXO E MÉDIO RIO MADEIRA E DE SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS, AMAZONAS – BRASIL**

TESE APRESENTADA POR:

**MARIA MIREIDE ANDRADE QUEIROZ**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data da defesa: 30/08/2011.

Banca Examinadora:

Prof.ª ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE  
(Orientadora/UFAM)

Prof. JEAN LOUIS GUYOT  
(Membro/IRD-UnB)

Prof. DANIEL MARCOS BONOTTO  
(Membro/UNESP)

Prof. JEAN-MICHEL LAFON  
(Membro/UFPA)

Prof. MARCO ANTONIO GALARZA TORO  
(Membro/UFPA)

*Dedicado aos meus pais, meus irmãos,  
sobrinhos e amigos pelo incentivo para a  
realização desta tese.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar nas estradas da vida;

À Profa. Dra. Adriana M. Coimbe Horbe (IG/UFAM), pela orientação, revisões, paciência imprescindível para desenvolvimento desta tese;

À Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos (COHIDRO), pelo apoio logístico nas etapas de coleta de campo;

A todos que contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho, em especial: A Universidade Federal do Para (UFPA), Instituto de Geociências (IG), através do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), pela infra-estrutura prestada;

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudo;

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM), através do Departamento Geociências (DEGEO), pelo suporte laboratorial;

Ao pesquisador Dr. Candido Augusto V. Moura, pela co-orientação;

As amigas Rose Brabo, Elma Oliveira, Etiana Oliveira e Iza do Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA por todo o apoio e pelo coleguismo durante parte deste trabalho;

Ao Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará, pela disposição nas análises isotópicas.

*“Se consegui ver mais adiante é por que  
me apoiei em ombros de gigantes.”*  
Isaac Newton.

## RESUMO

Este trabalho enfoca o estudo das águas e dos sedimentos do rio Madeira e de seus afluentes entre Porto Velho e sua foz no Amazonas, NE do Amazonas, com o objetivo de avaliar a variação composicional das águas e dos sedimentos transportados pelos grandes rios da Amazônia e determinar a influência do ambiente tropical da Amazônia e da diversidade geológica. Nas águas foram analisados os íons maiores, os elementos traços, incluindo os ETR e isótopos de Sr, em três períodos hidrológicos, vazante, cheia e transição para a vazante entre 2009 e 2010. Nos sedimentos foi realizado o estudo com base em análises granulométricas, mineralógicas e químicas, incluindo isótopos de Pb. Constatou-se que há um controle do ciclo hidrológico na química das águas, mas que atua de modo diferenciado segundo a ordem de grandeza dos elementos dissolvidos. Tanto na água do rio Madeira como na dos tributários a maioria dos elementos traços têm maior diluição na cheia, enquanto para os ETR isso ocorre na vazante, assim como a razão isotópica do Sr é menor também nesse período. Há influência da vegetação bem como da geologia na química das águas bem evidente na diferença entre a composição química das águas do rio Madeira proveniente dos Andes e a dos tributários provenientes do ambiente cratônico estável do sul da Amazônia. O conjunto de dados mostra que os sedimentos de fundo do rio Madeira têm granulometria, mineralogia e química distintas de seus principais tributários. Os sedimentos do rio Madeira são mais arenosos, têm maior quantidade de quartzo, menor conteúdo de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$  e elementos-traço, e a maturidade aumenta de montante para jusante. Dentre os sedimentos dos tributários, os rios Machado e, secundariamente o rio Marmelos, são os que mais se aproximam da composição dos sedimentos do rio Madeira, enquanto os sedimentos do Jamari, com maior proporção de  $TiO_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta e ETR é o mais distinto. Apesar do ambiente de intenso intemperismo e erosão, em condições tropicais úmidas, a que estão submetidas as rochas drenadas pela bacia do rio Madeira, os valores das razões Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co e a composição isotópica de Pb indicam fontes distintas para os sedimentos de fundo estudados. Os sedimentos do rio Madeira seriam provenientes, principalmente, de rochas máficas enquanto que os sedimentos de seus tributários teriam como fonte essencialmente rochas félsicas.

Palavras-Chave: Rio Madeira, composição química, sedimentos dissolvidos, sedimentos em suspensão, sedimento de fundo e isótopos de Sr-Pb.

## ABSTRACT

The present work addresses the Madeira River along with its effluents' waters and sediments, from the city of Porto Velho right down its mouth into the Amazonas river, aiming to determine the compositional and mineralogical influence brought about by sediments carried by the large Amazonian rivers with headwaters, in the Andes, originating from cratonic rocks. Major ions, trace elements, including REEs, and Sr isotopes were analyzed in the waters during three hydrological periods, low water, high water and transition, between 2009 and 2010. On sediments we carried out a study based on granulometric, mineralogical, chemical, including Pb isotop, analyses. There is an apparent hydrological cycle control on the chemistry of the waters, yet it acts in a differentiated mode according to the dissolved element order of greatness, since in both the Madeira river and its tributaries water, most trace elements present greater dilution in high water, whereas for REEs, this occurs in low water, along with the Sr isotopic ratio showing to be lower in the latter. There is influence of both vegetation and geology on the chemistry of the waters, which becomes quite evident in the difference between the Madeira river water, originating from the Andes, and that of its tributaries originating from the southern Amazonian stable cratonic environment, presenting low erosive capacity, therefore generating more diluted waters. Data shows the Madeira River's bed sediments to be granulometrical, mineralogical and chemically distinct from those of its main affluents. Madeira River sediments are sandier, present larger quantity of quartz, lower content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  and trace elements, and their maturity increases downriver. Among tributary sediments, those from from the Machado and then Marmelos Rivers are the ones showing to be closer to Madeira River's sediment composition, while Jamari sediments, with higher  $\text{TiO}_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta and REE are the most distinct ones. Despite the intensive weathering and erosion environment, in the humid tropical conditions, to which rocks drained by Madeira River basin, are submitted to, Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co ratios and Pb isotopic composition values indicate distinct sources for the studied sediments. Madeira River sediments would originate mainly from mafic rocks, while those from its tributaries would essentially have felsic rocks as their source.

**Keywords:** Madeira River, dissolved sediments, suspended sediments, bed sediments and Sr-Pb isotopes.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### 1. Introdução

Figura 1. Mapa de localização da área de estudo..... 2

### 2. Mineralogia e Química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil

Figura 1. Mapa geológico e localização das amostras da região estudada..... 38

Figura 2. Composição mineralógica dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus principais tributários (1 a 5 rio Madeira, 6 rio Sampaio, 7 rio Aripuanã, 8 rio Manicoré, 9 rio Marmelos, 10 rio Antônio, 11 rio Puruzinho, 12 rio Machado e 13 rio Jamari); Q – Quartzo, H+G – Hematita+Goethita, Mu – Muscovita, C – Caulinita, I – Ilita, Mt-montmorilonita..... 39

Figura 3. Variações dos elementos *versus* SiO<sub>2</sub> dos sedimentos de fundo do rio Madeira e de seus tributários..... 40

Figura 4. Fracionamento dos elementos-traços em relação a CCS e ao PAAS de Taylor e McLennan (1985); aos condritos de Haskin *et al.* (1968) do rio Madeira e seus principais tributários..... 41

Figura 5. Diagramas de correlações:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  *versus*  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  *versus*  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  nos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus principais tributários; \*Allègre *et al.* (1996); \*\*Taylor e McLennan (1985); \*\*\* Horbe e Trindade (2009), número e letras dentro do círculo representam os sedimentos de rios de água branca e os demais rios de água preta. O retângulo representa o campo de variação da composição isotópica do Pb de sedimentos de rio segundo Millot *et al.* (2004), média da crosta continental superior (CCS) de Taylor e McLennan (1985)..... 42

Figura 6. CP1 *versus* CP2 das amostras de sedimentos de fundo da bacia do Madeira..... 43

### 3. Hidroquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários – Amazonas – Brasil

Figura 1. Mapa de localização das amostras..... 63

Figura 2. Proporção dos íons na composição química das águas: A) rio Madeira, B) Principais tributários e C) Coleta mensal em Nova Olinda do Norte-AM. As amostras estão no sentido de jusante para montante. Madeira (1, 3, 4, 6, 8, 10 e 13), Canumã (2), Madeirinha (5), Aripuanã (7), Manicoré (9), Marmelos (11) e Acará (12)..... 64

Figura 3. Classificação química das águas com base no digrama de Piper..... 65

Figura 4. Padrões de distribuição dos elementos-traço das águas estudadas, normalizados em relação à crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985)..... 66

Figura 5. Concentrações dos ETR nas amostras de águas estudadas, normalizadas pelos condritos

de Haskin <i>et al.</i> (1968), crosta continental superior (CCS) e os folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985).....	67
Figura 6. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ das amostras de água em relação a rochas e sedimentos.....	68
<b>4. Hydrogeochemistry from middle and lower Madeira River and their main tributaries – Amazon- Brazil</b>	
Figure 1. Geological map and location of samples in the studied region.....	92
Figure 2. Chemical classification of waters based on the Piper diagram.....	93
Figure 3. Distribution patterns of trace elements and REE normalized water studied by upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985).....	94
Figure 4. Mineralogical composition of suspended load and bed load of the Madeira River and its major tributaries.....	95
Figure 5. Fractionation of trace elements in relation to the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985) of the Madeira river sediments and its main tributaries.....	96
Figure 6. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$ of water samples, suspended load and bed load of the Madeira and its main tributaries for sediment (Allègre <i>et al.</i> 1996; Gaillardet <i>et al.</i> 1997; Queiroz <i>et al.</i> 2009).....	97
Figure 7. Diagrams correlations: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ suspended load and bed load of the Madeira River and its main tributaries; * Allègre <i>et al.</i> (1996); ** Taylor and McLennan (1985); *** Horbe and Trindade (2009), numbers and letters inside the circle represent the bed load of rivers of white water. The rectangle represents the field variation of Pb isotopic composition of river sediments second Millot <i>et al.</i> (2004), UCC - average upper continental crust of Taylor and McLennan (1985).....	98
Figure 8. Reasons ionic Ca/Na as a function of Mg/Na.....	99
Figure 9. Diagram of stability: a) Na + K as a function of $\text{SiO}_2$ (Edmond <i>et al.</i> 1995) b) Na/(Na+Ca) as a function of TDS (Gibbs, 1972).....	99
Figure 10. Discriminant diagrams of origin of McLennan <i>et al.</i> (1980).....	100

## LISTA DE TABELAS

### 1. Introdução

Tabela 1. Média dos parâmetros físico-químico das águas de alguns rios da Amazônia (íons e elementos em $\text{mg L}^{-1}$ e condutividade em $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).....	7
Tabela 2. Composição química do material particulado de alguns rios da Amazônia.....	9
Tabela 3. Razão dos carbonatos, silicatos, evaporitos e da crosta superior (Drever, 1997; Negrel <i>et al.</i> 1993; Taylor e McLennan, 1985).....	12
Tabela 4. Razões de alguns elementos em diferentes ambientes geológicos (Taylor e McLennan, 1985; Allègre <i>et al.</i> 1996).....	12
Tabela 5. Razões isotópicas de Pb em alguns reservatórios e em sedimentos.....	13
Tabela 6. Razões isotópicas de Sr em alguns reservatórios e em água.....	14

### 2. Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil

Tabela 1. Pontos de coletas, coordenadas geográficas e granulometria dos sedimentos de fundo estudados.....	35
Tabela 2. Minerais identificados, suas respectivas composições centesimais e procedimentos para a quantificação dos minerais presentes nas amostras.....	35
Tabela 3. Química dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários, elementos maiores em % e traços em $\text{mg kg}^{-1}$ comparados com a crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985).....	36
Tabela 4. Elementos terras raras ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e razões de elementos dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários, comparados com a CCS e PAAS de Taylor e McLennan (1985).....	37
Tabela 5. Carga do primeiro componente principal da química dos sedimentos de fundo da bacia do Madeira.....	37

### 3. Hidroquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários – Amazonas – Brasil

Tabela 1. Resultados dos parâmetros analisados nos pontos amostrados.....	59
Tabela 2. Concentração dos elementos-traço em $\mu\text{g L}^{-1}$ nas estações amostradas.....	61
Tabela 3. Concentração dos elementos ETR do rio Madeira e de seus principais tributários em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	62

### 4. Hydrogeochemistry from middle and lower Madeira River and their main tributaries – Amazon – Brazil

Table 1. Physico-chemical parameters, concentration of trace elements and REE of the Madeira	
--	--

River and its main tributaries $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	84
Table 2. Chemistry of suspended load of the Madeira River, the major elements in % and trace elements and REE in $\text{mg kg}^{-1}$ compared with the upper continental crust (UCC) of Taylor e McLennan (1985).....	86
Table 3. Chemistry of bed load of the Madeira River and its major tributaries, major elements in % and trace elements and REE in $\text{mg kg}^{-1}$ compared with the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985).....	88
Table 4. Reasons for suspended load dissolved load analyzed.....	89
Table 5. Isotopic composition of Sr and Pb of the dissolved load, suspended load and bed load of the Madeira River and its major tributaries.....	90
Table 6. Average composition of the waters of the Madeira River and its major tributaries subtracted the influence of rainwater.....	91
Table 7. Reasons reservoir rocks in the waters of rivers of the Amazon, according Gaillardet <i>et al.</i> (1997).....	91

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b>	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b>	v
<b>EPÍGRAFE</b>	vi
<b>RESUMO</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xi
<b>SUMÁRIO</b>	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	2
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS	3
<b>1.3.1 Análises isotópicas de Sr e Pb por ICPMS</b>	4
<b>1.3.1.1 Análise isotópica de Sr em água</b>	4
<i>Preparação da Coluna Cromatográfica</i>	5
<i>Separação Cromatográfica do Sr</i>	5
<b>1.3.1.2 Análise isotópica de Pb</b>	5
1.4 CONHECIMENTO ATUAL SOBRE A GEOQUÍMICA DOS RIOS DA AMAZÔNIA	6
1.4.1 O rio Madeira	9
1.4.2 Fatores que controlam a Geoquímica das bacias de drenagem	10
1.5 REFERÊNCIAS	14
<b>2. MINERALOGIA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO MÉDIO E BAIXO MADEIRA E DE SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS – AMAZONAS – BRASIL</b>	19
<b>Resumo</b>	20
<b>Abstract</b>	21
<b>1 Introdução</b>	22
<b>2 Contexto Fisiográfico e Geológicos</b>	23
<b>3 Material e Métodos</b>	24
<b>4 Resultados e Discussão</b>	25
4.1 Composição Granulométrica e Mineralógica	25
4.2 Composição Química	25
4.3 Elementos-traço	26

4.4 Isótopos de Pb.....	28
4.5 Delineamento Estatístico .....	29
<b>5 Conclusão .....</b>	<b>30</b>
<b>Agradecimentos .....</b>	<b>31</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>32</b>
<b>3. HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DO MÉDIO E BAIXO RIO MADEIRA E SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS – AMAZONAS – BRASIL.....</b>	<b>44</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>45</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>45</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>47</b>
<b>2 Caracterização da Área de Estudo.....</b>	<b>48</b>
<b>3 Materiais e Métodos .....</b>	<b>49</b>
<b>4 Resultados e Discussão .....</b>	<b>50</b>
4.1 Parâmetros Físicos e Químicos.....	50
4.2 Elementos-traço .....	51
4.3 Elementos Terra Raras.....	53
4.4 Composição Isotópica de Sr .....	53
4.5 Discussão e Conclusão .....	54
<b>Agradecimentos .....</b>	<b>55</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>55</b>
<b>4. MID AND LOWER MADEIRA RIVER AND ITS MAIN TRIBUTARIES HYDROGEOCHEMISTRY – AMAZONIA- BRAZIL .....</b>	<b>69</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>69</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>71</b>
<b>2 Materials and Methods .....</b>	<b>71</b>
<b>3 Results.....</b>	<b>73</b>
3.1 Dissolved Material.....	73
3.2 Madeira River’s water and bed suspended material .....	74
3.3 Partition between the particulate and dissolved load.....	75
3.4 Isotopic composition.....	76
3.4.1 Ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of waters, suspended sediment and river bed sediment pertaining to Madeira River and its tributaries.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

3.4.2 Isotope ratio from Pb suspended load and bed load of the Madeira River and its tributaries.....	76
<b>4 Discussion e Conclusion .....</b>	<b>76</b>
4.1 Identification of the source of weathering.....	77
4.2 Sediments.....	79
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>80</b>
<b>References.....</b>	<b>81</b>
<b>5 Conclusões.....</b>	<b>101</b>

## APRESENTAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE

O estudo da hidrogeoquímica das águas e sedimentos do médio e baixo rio Madeira e seus principais afluentes é o tema desta tese. O Capítulo 1 inclui a introdução, localização e vias de acesso, objetivos propostos para esta tese, materiais e métodos empregados, revisão bibliográfica de estudos realizados sobre a geoquímica de sedimentos e água de rios e sua problemática na Amazônia e as referências bibliográficas utilizadas.

O capítulo 2 aborda os sedimentos de fundo no artigo - Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil. O artigo está no prelo com previsão de publicação para setembro de 2011 na Acta Amazônica.

O capítulo 3 trata da química da água do rio Madeira e de seus principais tributários. Aborda a variação sazonal dos parâmetros físico-químico e dos principais íons. O artigo resultante foi enviado ao Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi.

O capítulo 4, integra os resultados dos sedimentos de fundo, suspensão e de água e aborda as influências da água da chuva e das rochas da bacia. Este último foi enviado para Chemical Geology.

As considerações finais sobre a geoquímica das águas e sedimentos da bacia do médio e baixo rio Madeira encerram esta tese. As referências bibliográficas utilizadas estão listadas no final de cada capítulo.



## 1. INTRODUÇÃO

O rio Madeira, afluente do Amazonas, com aproximadamente 1.450 km de extensão, corta a porção sudoeste da Amazônia, classificado como de água branca (Sioli 1968), tem nascente na Bolívia a partir da confluência dos rios Guaporé, Mamoré, Beni e Madre de Dios. É um rio classificado como de água branca devido a grande carga de sedimentos em suspensão (Sioli 1968) e ao longo do seu curso recebe inúmeros afluentes de águas pretas (Abunã, Jaci-Paraná, Candeias do Jamari, Machado, Marmelos, Aripuanã, Canumã, Madeirinha e Acará). Suas águas drenam rochas da cordilheira dos Andes, do Cráton Brasileiro e da bacia do Amazonas e ao longo das margens há vastas planícies aluviais formadas a partir da deposição de sedimentos carreados pelas drenagens (Figura 1).

Rios como o Madeira, que cortam unidades geológicas e morfo-estruturais distintas e por serem as principais vias por onde os produtos de erosão dos continentes alcançam os oceanos, são ideais para entender como ocorrem os processos de interação rocha-água nos continentes. Nesses processos a composição química e isotópica dos produtos transportados pelos rios são influenciados por vários fatores que incluem: 1) composição das rochas ígneas e sedimentares da região de estudo; 2) clima e taxa de intemperismo das rochas na bacia de drenagem; 3) atividades antropogênicas, e 4) aportes eólicos e glaciais (Goldstein & Jacobsen 1988). Portanto, a interação entre as frações transportadas pelos rios, à particulada que representa o produto da erosão e a dissolvida, que resulta da dissolução das rochas e do aporte atmosférico, permite identificar os processos envolvidos (Nègrel *et al.* 1993).

Com base no exposto esta tese de doutorado, procura investigar os diferentes ambientes geoquímicos (água, sedimento em suspensão e de fundo) na bacia do rio Madeira. Esse rio foi escolhido, pois abrange a diversidade dos rios da Amazônia: é extenso (1.450km), de água branca, mas têm afluentes de águas pretas e drena ambientes geológicos distintos (rochas ígneas e metamórficas do Grupo Colider (*riolitos, andesitos e brechas*), Suite Intrusiva São Romão (*granitos, metagranitos e gnaisses calcialcalinos*), Suite Intrusiva Serra da Providência (*granito, charnockito, mangerito e rochas máficas*), Complexo Jamari (*ortognaisse tonalítico, quartzo-diorito, gnaisse calcissilicático e micaxisto*) do paleoproterozóico e as sedimentares do Grupo Alto Tapajós (*arenitos, siltitos e calcários*) (CPRM 2006). Essas características permitem compará-lo com o rio Amazonas, cujas características são bem mais conhecidas.

## 1.1 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A região de estudo, engloba parte do rio Madeira, entre Porto Velho e a foz do rio Amazonas, e os seus principais tributários (Canumã, Aripuanã, Manicoré, Marmelos e Machado) pela margem direita e rios Madeirinha e Acará pela margem esquerda (Figura 1). O acesso aos locais de coleta só foi possível por via fluvial a partir de Manaus em barco de médio porte. Para o acesso aos rios e igarapés foi utilizado um pequeno bote de alumínio a motor.



**Figura 1-** Mapa de localização da área de estudo.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo compreender como processam e quais as influências a que estão submetidos às águas e sedimentos dos grandes rios da Amazônia, como o rio Madeira, cujas nascentes estão nos Andes, enquanto seus afluentes provêm de rochas cratônicas.

Foram avaliadas a relação entre a geologia e os elementos dissolvidos na água, a variabilidade química das águas e dos sedimentos segundo o ciclo sazonal e a aplicação dos isótopos de Sr e Pb na identificação e proveniência dos ambientes geoquímico.

### 1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este tese foram coletadas sazonalmente 21 amostras de águas ao longo do Madeira entre a cidade de Humaitá e sua foz com o Amazonas, 11 amostras de água mensais, 18 amostras de água sazonais dos tributários, 7 amostras dos sedimentos em suspensão e 13 amostras de sedimento de fundo (Figura 1). As amostras sazonais foram coletadas em agosto/2009 (estação vazante), fevereiro/2010 (estação cheia) e maio/2010 (transição para vazante). A coleta dos sedimentos em suspensão e fundo foram realizadas em agosto/2009 e julho/2007 respectivamente e as mensais coletadas próximo a cidade de Nova Olinda do Norte (latitude Sul  $03^{\circ} 53'23,3''$ , longitude Oeste  $59^{\circ} 06'50,5''$ ) de outubro de 2009 a agosto de 2010.

As amostras de água foram recolhidas com seringa e unidades filtrantes com membrana de  $0,45\mu\text{m}$  de poros descartáveis. Foram separadas 4 alíquotas para análise de cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), ânions ( $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-}$ ),  $\text{SiO}_2$  e isótopos (Sr e Pb). Cada alíquota foi coletada entre 10 e 20 centímetros abaixo da superfície da água em frascos de polipropileno de 100 mL cada, previamente tratados com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 25% (v/v), lavados com água deionizada e secos. Cada frasco foi lavado três vezes com a água do rio no local da amostragem, antes de ser coletada. Para preservação dos cátions solúveis nas amostras foi adicionado timol antes de sua identificação e lacre final. Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração (cerca de  $4^{\circ}\text{C}$ ) até o momento da análise. No local de coleta foram analisados temperatura, pH, condutividade específica, turbidez e em 24 horas alcalinidade total.

Para as amostras de sedimento em suspensão foram coletadas 5 litros em garrafas plásticas, previamente, lavadas com água deionizada e secas. Durante a amostragem os recipientes foram lavados três vezes com a própria amostra. A profundidade na coleta das amostras variou de 10 a 20 centímetros abaixo da superfície do rio. Após a coleta, cada amostra foi filtrada com auxílio de bomba de vácuo manual em membranas de celulose de  $0,45\mu\text{m}$ . As membranas são previamente secas na estufa e pesadas. Após filtragem o material retido na membrana é seco e pesado. Assim, obteve a quantidade de material em suspensão em relação ao volume de água.

O sedimento de fundo foi obtido com uma draga coletora e armazenado em saco plástico e no laboratório foram secos, pesados e quarteados. Para determinar as características granulométricas foram utilizadas as peneiras de malhas 0,50 mm; 0,250 mm; 0,125 mm e < 0,125 mm onde obteve-se respectivamente as frações areia grossa, média, fina e silte+argila.

Foram analisados nas amostras de água o pH, condutividade elétrica (potenciometria), turbidez (turbidimetria),  $\text{HCO}_3^-$  (titulometria) uma vez que esses parâmetros se modificam rapidamente. Nas alíquotas reservadas para os cátions e ânions foram adicionados aproximadamente 0,02 g de timol (para preservação dos íons) e nos elementos-traço, duas gotas ácido nítrico da MERCK bidestilado (para reduzir o pH e evitar precipitação), antes de sua identificação e lacre final.

Os cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) por cromatografia iônica no Laboratório de Geoquímica, do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas. A análise de  $\text{SiO}_2$  foi determinada por espectrofotometria no Laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Para medir a qualidade das análises, utilizaram-se padrões DIONEX, além de amostra de referência do INPA que possui controle de análises com base em amostras com certificados internacionais.

Os elementos-traço das águas e sedimentos de fundo (S, Al, Fe, P, Sb, Sr, Ba, Zn, Br, Mn, Ti, B, Rb, Cu, Li, Sc, Ni, Co, Cr, V, As, Se, Pb, Mo, Pd, Y, Hg, In, Tb, Tl, Pt, Re, Rh, Nb, Cs, Hf, Zr, U, W, Ta, Ag, Au, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Ru, Sn, Te, Th, ETR), e os isótopos de Pb do sedimento de fundo, foram analisados por ICPMS na Acme Analytical Laboratories LTD, em Vancouver no Canadá. Os isótopos de Sr das águas e os de Pb dos sedimento em suspensão e fundo, estão sendo analisados no Laboratório de Geologia Isotópica do Centro de Geociências da UFPA – Pará-Iso.

### ***1.3.1 Análises isotópicas de Sr e Pb por ICPMS***

As análises isotópicas de Sr e Pb foram realizadas na Acme – Canadá e no laboratório Pará-Iso (UFPA). As amostras realizadas no Pará-Iso (UFPA) seguiram a metodologia abaixo:

#### ***1.3.1.1 Análise isotópica de Sr em água***

Da amostra filtrada foram separados 50 mL. Estas foram evaporadas completamente na chapa de grafite em temperatura em torno de 100 °C em béqueres de teflon. Em seguida

foram solubilizadas com 1 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado a 3,5 N para posterior separação cromatográfica do Sr em coluna de teflon utilizando resina específica de Sr, fabricada pela indústria Eichrom e tem nome comercial Sr. Spec.

#### Preparação da Coluna Cromatográfica

Adicionou 300 µL da resina Sr.spec nas colunas. O objetivo do uso da resina é separar o Sr sem interferências de metais, como cálcio, alumínio e ferro, mesmo que esses metais estejam presentes em quantidades que excedam a capacidade da coluna. Essa propriedade faz com que a Sr.spec seja ideal para a separação de Sr envolvendo amostras ambientais. Efetuou a limpeza da resina com duas lavagens consecutivas de 500 µL de água ultra pura, tendo o cuidado de esperar descer toda a água para a segunda lavagem. Após a descida da água, condicionou-se a resina com 500 µL de HNO<sub>3</sub> bidestilado a 3,5 N.

#### Separação Cromatográfica do Sr

Antes de iniciar a separação, todas as amostras foram solubilizadas com 1 mL de HNO<sub>3</sub>. Adicionou 500 µL da amostra e enxaguou a coluna quatro vezes consecutiva com 300 µL de HNO<sub>3</sub> bidestilado a 3,5 N. Esperou a descida total de cada parcela para fazer a introdução da seguinte e após a última lavagem retirou-se o recipiente que coleta os líquidos que passaram pela coluna, os quais serão descartados e trocados por béqueres de teflon para a coleta da porção enriquecida de Sr.

Iniciou a eluição do Sr introduzindo duas vezes 500 µL de água ultra pura para a coleta da solução concentrada de Sr e adicionou-se 10 µL de ácido ortofósforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a 0,1 M. Descartou a resina e lavou-se a coluna com água ultra pura. Colocou os béqueres na chapa aquecedora a 100 °C até secura. Encaminhou os béqueres da chapa aquecedora para análise espectrométrica (Tabela 2).

### **1.3.1.2 Análise isotópica de Pb**

#### Lixiviação no sedimento

Pese cerca de 1g de amostra em tubo de centrífuga e adicione 3 mL de HNO<sub>3</sub>\*\* 5N (bidestilado) e deixe por 24 horas sob agitação automática. Posteriormente retire o sobrenadante e transfira a solução para um cadinho e deixe evaporando em chapa quente à 100°C até a secura. Após esta etapa adicione no resíduo seco 2 mL de HBr\*\*\*\*\* 8N (tetradestilado) e deixe evaporando na chapa à 100°C, após a secura adicione 60 gotas de HBr\*\*\*\*\* 0,5N no resíduo.

### Separação cromatográfica do Pb

A separação e purificação do Pb é realizada em coluna de resina de troca iônica. A coluna de teflon tem dimensões em torno de 20 mm de altura e 4 mm de diâmetro e preenchida com resina, tipo Dowex AG 1x8, 240-400 mesh, a qual é limpa com a introdução de água Milli-Q e HCl\*\*\* 6N (tridestilado) alternadamente. Após esta etapa é realizado o condicionamento da resina com 3 gotas de HBr\*\*\*\* 0,5N e mais 0,5mL do mesmo ácido (meia coluna). É adicionado 1mL da solução amostra, posteriormente é acrescido duas vezes 3 gotas de HBr\*\*\*\* 0,5N. Em seguida é colocado o HBr\*\*\*\* 0,5N preenchendo a coluna toda, após esta etapa é vertido mais 0,5mL de HBr\*\*\*\* 0,5N. Então é realizada a coleta de Pb adicionando 3 gotas de HCl\*\*\* 6N e depois preenchendo toda a coluna com o mesmo ácido (1mL), e finalmente após a coleta de Pb, a solução é seca a 100°C e posteriormente é adicionado no resíduo 2mL da mistura HNO3\*\* 3% + Tl (Tálio) e então realizado a leitura da amostra.

## **1.4 CONHECIMENTO ATUAL SOBRE A GEOQUÍMICA DOS RIOS DA AMAZÔNIA**

Os primeiros dados sobre a química das águas superficiais da Amazônia datam do início do século passado (Paiva 1929 *apud* Santos *et al.* 1984). Contudo, só a partir da década de 50, com o maior refinamento das técnicas analíticas, é que os estudos se tornaram mais sistemáticos. Nesse sentido, destaca-se o trabalho de Sioli (1967) que identificou três tipos distintos de águas superficiais na Amazônia que classificou de: brancas, pretas e claras. Os principais rios com águas brancas são Amazonas, Solimões, Marañon, Ucayali, Javari, Juruá, Purus, Madeira, Içá, Japurá e Branco; de águas claras o Tapajós, Xingu, Tocantins, Trombetas, Maicuru, Paru e Jari; e de águas pretas o Negro e Uatumã, além de inúmeros afluentes menores de toda a bacia Amazônica (Figura 1).

Os rios de águas brancas possuem elevada quantidade de material em suspensão e sais dissolvidos provenientes dos Andes e da erosão dos sedimentos encontrados ao longo das bacias de drenagens. O pH é próximo a 7, são relativamente ricas em alcalinos terrosos, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{HCO}_3^-$ , o que as classificam como carbonatadas (Furch 1984, Konhauser *et al.* 1994, Gaillardet, *et al.* 1997).

Os rios de águas pretas, também denominados de rios orgânicos (Dupré *et al.* 1996), provêm da drenagem dos escudos das Guianas e Brasileiro. Sua cor é resultado de substâncias fúlvicas e húmicas dissolvidas, têm altos conteúdos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , Fe, Al e Mn o que acarreta

menor pH (< 4,0) (Tab. 1) que os rios de águas brancas (Furch 1984, Konhauser *et al.* 1994, Gaillardet *et al.* 1997).

Os rios de águas claras são oriundos do escudo Brasileiro, que em virtude do relevo mais regular oferece menor taxa de erosão. As águas são límpidas, apresentam características químicas de transição entre os dois tipos anteriores e o pH varia entre 4,5 e 7,0 (Junk 1984, Gaillardet *et al.* 1997).

Apesar dessas diferenças marcantes entre os três tipos de águas, Furch (1984) concluiu que todos os cursos de água amazônicos são quimicamente pobres, possuem concentrações de íons abaixo da média mundial para as águas superficiais, e mesmo as águas brancas só são enriquecidas em sais dissolvidos se comparadas com as águas pretas. Comparativamente a outros rios como o Congo, Mississipi, Orinoco e Cuyuní os rios da Amazônia são mais diluídos (Tabela 1).

**Tabela 1.** Média dos parâmetros físico-químico das águas de alguns rios da Amazônia (íons e elementos em mg L<sup>-1</sup> e condutividade em µS cm<sup>-1</sup>).

	Branca <sup>1</sup>	Preta <sup>2</sup>	Clara <sup>3</sup>	Média dos rios no Mundo	Congo <sup>4</sup>	Orinoco <sup>4</sup>	Mississipi <sup>4</sup>	Cuyuní <sup>5</sup>
pH	6,8	3,3	6,2	--	--	--	--	4,9
Cond.	11,4	3	13,9	--	--	--	--	12,7
Ca <sup>2+</sup>	5,2	3,2	0,4	14,7	2,4	3,3	34	10,7
Na <sup>+</sup>	1,5	2,1	0,1	7,2	1,7	1,5	11	34,8
K <sup>+</sup>	0,8	1,3	0,2	1,4	1,1	0,65	2,8	3,8
Mg <sup>2+</sup>	1,5	0,5	0,2	3,7	1,3	1	8,9	23,4
Cl <sup>-</sup>	0,8	0,1	0,1	8,3	2,9	2,9	10,3	19,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14	6	3	53	11	11	116	--
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,3	0,6	0,2	11,5	3	3,4	25,5	2,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	--	0,1	--	--	--	--	--	--
Fe	0,3	0,5	0,05	0,02	--	--	--	0,2
Si	1,8	6,1	0,2	6,5	--	--	--	92,0
Al	0,02	0,05	0,01	0,05	--	--	--	0,1
Zn	0,005	0,002	0,001	0,02	--	--	--	0,06
Sr	0,002	0,003	0,003	0,07	--	--	--	0,007
Mn	0,001	0,007	0,001	0,007	--	--	--	0,02
Cu	0,001	0,0008	0,0002	0,007	--	--	--	0,002
Ba	0,02	0,07	0,02	0,02	--	--	--	0,006
Ni	0,0004	0,0002	0,0002	0,0003	--	--	--	0,001
Rb	0,001	0,0008	0,002	0,001	--	--	--	0,0009
V	0,0005	0,0001	--	0,0009	--	--	--	0,0005
Pb	0,0002	0,0001	0,0001	0,001	--	--	--	0,002
Mo	0,0001	0,0001	--	0,0006	--	--	--	0,00009

<sup>1</sup>Água Branca: rio Amazonas (Gaillardet *et al.* 1997); Solimões (Furch, 1984, Konhauser *et al.* 1993, Gaillardet *et al.* 1997); Madeira (Gaillardet *et al.* (1997); <sup>2</sup>Água Preta: rio Negro (Furch 1984, Konhauser *et al.* 1994, Gaillardet *et al.* 1997);

<sup>3</sup>Água Clara: rio Tapajós (Junk *et al.* 1984, Gaillardet *et al.* 1997);

<sup>4</sup>Faure (1986).

<sup>5</sup>Tosiane *et al.* (2004).

Viers *et al.* (2004), constataram que há correlação direta entre a descarga e o conteúdo de elementos-traço na fração dissolvida. Mn, Cu e Rb aumentam, enquanto Sr, Mo e V diminuem com o incremento da descarga. Além disso, o Ba tem seu pico no nível mais baixo

das águas e o U tem comportamento oposto. Mn, Fe, Ba e Sr têm maiores concentrações nos lagos que na água dos rios, especialmente Mn na estiagem.

Mortatti & Probst (2003) estimaram que a atmosfera contribui com 57% do  $\text{SO}_4^{2-}$ , 22% do Cl, 6% do Ca, 4% de Mg, 14% de Na e 32% de K, desses o K é de origem terrestre e  $\text{SO}_4^{2-}$  da vegetação, os demais provêm da atmosfera.

Os primeiros trabalhos sobre transporte de sedimentos na bacia do Amazonas foram efetuados por Sioli (1957) e Gibbs (1967) que determinaram a intensa contribuição dos Andes como fonte de sedimentos em suspensão dos rios e, também observaram redução na concentração de sedimentos ao longo do curso principal. Segundo Filizola (1999), 95% dos sedimentos transportado pelo rio Amazonas provem dos Andes.

Os sedimentos dos rios Andinos, como o Madeira, Solimões, Purus, Juruá, caracterizam-se por apresentarem predominância de mica, clorita, feldspatos, plagioclásio, enquanto para jusante aumenta a proporção de montmorilonita (Irion 1983 e 1984, Guyot *et al.* 2005). Nos rios de áreas cratônicas e no médio e baixo curso do Amazonas, caulinita é o mineral predominante e a quantidade de material em suspensão é menor (Franzinelli & Potter 1983, Irion 1984, Martinelli *et al.* 1993). Essa seqüência mineralógica ao longo do Solimões/Amazonas indica aumento de maturidade entre os Andes e a sua foz no Oceano Atlântico e implica em mudança na química das águas, dos sedimentos em suspensão e nos das planícies aluviais.

Seyler & Boaventura (2003) constataram que no rio Solimões as concentrações são mais elevadas para V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cs e Pb estão na fase particulada e Cu, Rb, Sr, Ba e U estão tanto na particulada como na dissolvida. A proporção desses elementos aumenta em cada uma dessas fases no rio Negro.

Konhauser *et al.* (1994) e Elbaz-Poulichet *et al.* (1999) identificaram perfeita correlação entre os sedimentos das várzeas e as águas ao longo do Solimões e Amazonas, com as fontes litológicas dos Andes, crátons e sedimentos siliciclásticos que ocorrem ao longo da bacia Amazônica.

Os dados de Gaillardet *et al.* (1997), Seyler e Boaventura (2003), Bonotto & Silveira (2003) sobre as concentrações dos elementos-traço nos sedimentos em suspensão dos rios da bacia do Amazonas indicam, de modo geral, que as águas brancas, contém maior concentração de V, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb e Sr em relação as águas pretas e claras (Tabela 2).



**Tabela 2.** Composição química do material particulado de alguns rios da Amazônia.

MATERIAIS	Fe	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	U
	%	%	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
rio Solimões <sup>1</sup>	5	10	139	73	707	16	60	44	132	67	542	623	3
rio Madeira <sup>1</sup>	3	6	58	40	439	9	58	21	101	51	198	312	1
rio Negro <sup>1</sup>	32	11	56	57	344	11	35	26	229	34	412	510	3
rio Tapajós <sup>1</sup>	1	3	--	205	1273	57	228	29	130	--	218	2320	9
rio Madeira <sup>2</sup>	--	--	--	330	1217	--	330	593	723	--	--	1255	--
rio Amazonas <sup>3</sup>	--	--	--	107	--	15	50	--	--	44	112	508	--

<sup>1</sup>Seyler & Boaventura (2003); <sup>2</sup>Bonotto & Silveira (2003); <sup>3</sup>Gaillardet *et al.* 1997.

### 1.4.1 O rio Madeira

A região drenada pelo rio Madeira caracteriza-se pelo clima quente e úmido com estação seca pouco pronunciada, do tipo “Am” na classificação de Koppen (1948). A temperatura anual média varia entre 25 e 27 °C. A umidade relativa do ar é de aproximadamente 85% e a precipitação de até 2200 mm/ano. O período mais chuvoso na região é de janeiro a março e a época mais seca de junho a agosto. As menores temperaturas verificam-se de junho a julho, com mínimas absolutas de 10° C a 16° C (CPRM 2001). Segundo Terezo *et al.* (1975) a floresta domina grande parte da região e o cerrado ocupa apenas ilhas no seu interior, próximo ao limite entre Rondônia e Mato Grosso.

O rio Madeira drena três unidades morfo-estruturais principais: a cordilheira dos Andes (15%), o escudo Brasileiro (41% da bacia) e a planície Amazônica (44%), com litologias e geomorfologia distintas. A porção estudada da bacia do Madeira, entre Porto Velho e a foz com o Amazonas, está inserida nas duas últimas unidades. O escudo Brasileiro tem geomorfologia baixa, é constituído de platôs e colinas formadas por rochas de idades arqueanas, pré-cambrianas e paleozóicas.

A porção da bacia do rio Madeira estudada inclui rochas ígneas e metamórficas do Grupo Colider (*riolitos, andesitos e brechas*), Suite Intrusiva São Romão (*granitos, metagranitos e gnaisses calcialcalinos*), Suite Intrusiva Serra da Providência (*granito, charnockito, mangerito e rochas máficas*), Complexo Jamari (*ortognaisse tonalítico, quartzo-diorito, gnaisse calcissilicático e micaxisto*) do paleoproterozóico e as sedimentares do Grupo Alto Tapajós (*arenitos, siltitos e calcários*) (CPRM 2006). Essas rochas compõem as cabeceiras e o médio curso dos afluentes da margem direita do rio Madeira.

Há poucos trabalhos enfocando a geoquímica da bacia do rio Madeira, a maior parte apresenta dados pontuais, geralmente nas proximidades da sua foz com o rio Amazonas (Gibbs 1967, Martinelli *et al.* 1993, Gaillardet *et al.* 1997, Benedetti *et al.* 2003, Mortatti & Probst 2003, Seyler & Boaventura 2003, Seyler *et al.* 2003, Tardy *et al.* 2005, Dosseto *et al.*

2006). Há maior detalhamento da química da água e sedimentos em suspensão no seu alto curso, na Bolívia (Elbaz-Poulichet *et al.* 1999, Dosseto *et al.* 2006b, Guyot *et al.* 2005). Segundo esses autores a carga dissolvida no alto curso do rio Madeira apresenta pH próximo ao neutro, alta concentração de íons dissolvidos e os teores de Ca + Mg são superiores aos de Na + K, típico de águas brancas relacionados a aportes proveniente de rochas carbonáticas, evaporitos e folhelhos.

Illita, clorita e caulinita são os principais minerais do material em suspensão no alto curso do Madeira. Há correlação química entre as razões K/Na e Na/Mg de acordo com a variação mineralógica, mas Si, Al e K se mantêm constantes. Mo, Rb, Ba e U mantêm associação com o pH e os cátions e ânions principais e Mn, Ni e Cu, por serem adsorvidos no material particulado ou pela vegetação, diminuem com o aumento do pH. Isso indica que a mineralogia do material em suspensão influencia diretamente na química dos elementos dissolvidos na água.

#### **1.4.2 Fatores que controlam a Geoquímica das bacias de drenagem**

A geoquímica das bacias de drenagem é controlada pela composição da água da chuva, que interage com os aerossóis da atmosfera, a vegetação e a geologia. Esse conjunto de fatores influencia a composição da água, que congrega os produtos solúveis gerados pelo intemperismo químico e os sedimentos resultantes da erosão. Desse modo é nas bacias que ocorre a mistura dos elementos químicos provenientes dessas diferentes fontes. A fração dissolvida está mais ligada ao clima e é influenciada pela precipitação, vazão e temperatura, enquanto que a particulada depende do relevo, da atividade tectônica e da área da bacia (Canfield 1997). A relação entre ambas as frações dá informações sobre a mobilidade dos elementos e o intemperismo físico e químico das rochas, e permite calcular o coeficiente de partição dos elementos entre a fase dissolvida e particulada (Gaillardet *et al.* 1997).

Stallard & Edmond (1983) consideram que o substrato litológico e os regimes de erosão exercem controle na química das águas superficiais. Stallard & Edmond (1987) descrevem os processos intempéricos atuantes na bacia Amazônica com auxílio de modelos de balanço de massa da química das águas fluviais em relação ao substrato rochoso. Os autores sustentam que a intensidade do intemperismo dos minerais primários é, em grande parte, controlada pela disponibilidade de uma fonte de prótons ( $H^+$ ) em solução representada, principalmente pelos ácidos orgânicos e carbônicos: os íons  $H^+$  deslocam os cátions trocáveis e hidrolisam as ligações Si-O, Al-O e Fe-O.

As águas naturais são influenciadas diretamente por entradas antropogênicas, biogênicas, atmosféricas e pelo intemperismo de rochas. A bacia do rio Madeira na porção estudada é pouco ocupada de modo que as influências antropogênicas podem ser desconsideradas. Segundo Négrel *et al.* (1993) para determinar a influência dos aerossóis da atmosfera na química das águas dos rios é por meio da chuva, enquanto que os principais grupos de rochas (silicáticas, carbonáticas, evaporitos) considerados os reservatórios dos elementos químicos de uma bacia hidrográfica, fornecem informações gerais sobre o aporte de elementos a partir delas para a água (Négrel *et al.* 1993, Mortatti 1994, Gaillardet *et al.* 1997, Gaillardet *et al.* 1997, Viers *et al.* 2000, Millot *et al.* 2004).

A influência biogênica afeta basicamente o K e Si, segundo Moquet (no prelo), quando a concentração de K for inferior a 20% da soma dos cátions a influência biogênica pode ser desconsiderada. A influência atmosférica pode ser determinada a partir de dois métodos. No primeiro método as entradas atmosféricas são conservadas na água do rio e utiliza-se a concentração dos principais elementos X (Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K) do rio multiplicado pela concentração do elemento X na água da chuva e pela evapotranspiração. No segundo método a determinação da concentração do elemento X do rio é feita multiplicando o teor de Cl e X/Cl da água da chuva. Isso é feito por que o Cl é originado inteiramente por entradas atmosféricas, quando o rio não drena rochas evaporíticas. Segundo Moquet (no prelo) os dois métodos fornecem valores similares.

A influência intempérica das rochas nas águas fluviais pode ser determinada por comparação com base na relação Ca/Na, Mg/Na, HCO<sub>3</sub>/Na para cada reservatório (silicatos, evaporitos e carbonatos) e para os tipos de rocha (Tabela 3). Também pode ser determinada pela razão Si/(Na+K) que é comumente relacionada com a intensidade de intemperismo de silicatos. A alta concentração de Si/(Na+K) indica influência de rochas evaporíticas. Moon *et al.* (2007) determinou que para substrato silicático com caolinita e gibbsita as razões Si/(Na+K) variam de 2 a 3,3. Pode haver ainda a influência da pirita na liberação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, da gipsita/anidrita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O)/(CaSO<sub>4</sub>) ou do sulfato de magnésio. A influência dos dois primeiros podem ser medidas pela relação Ca+Mg/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O excesso de carbonato gera excesso de Ca+Mg. A diferença entre a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub> e Ca+Mg pode ser atribuída a oxidação da pirita. Outro modo de determinar a influência das rochas é pelo diagrama ternário HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - SiO<sub>2</sub> - (Cl+SO<sub>4</sub>). Excesso de gipsita e sulfato de magnésio é indicado quando as amostras plotam próximo ao vértice Cl+SO<sub>4</sub>. A oxidação da pirita e a dissolução de carbonatos é determinada pela proximidade com a linha HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - (Cl+SO<sub>4</sub>) e a oxidação da pirita com

concomitante intemperismo de silicatos posiciona as amostras no centro do diagrama. Todos esses métodos indicam tendências e dão informações qualitativas.

**Tabela 3** - Razão dos carbonatos, silicatos, evaporitos e da crosta superior (Drever 1997, Negrel *et al.* 1993, Taylor & McLennan, 1985).

RAZÃO	Carbonatos	Silicatos	Evaporitos	Metamórficas e Plutônicas	Vulcânicas	Arenitos	Folhelho	Média da crosta superior
Cl/Na	--	--	1,16	--	--	--	--	--
Ca/Na	60	0,35	1	0,35±0,15	1,29	0,3	0,05	0,6
Sr/Na	0,04	0,001	1	--	--	--	--	0,003
Ca/Sr	1500	350	--	--	--	--	--	190
Mg/Na	30	0,25	0,1	0,24±0,12	0,68	0,76	1,63	0,48
Mg/Ca	0,5	0,71	--	--	--	--	--	0,77

Pode-se ainda correlacionar os elementos químicos com a crosta continental ou outros tipos de rochas, especialmente para determinar proveniência dos sedimentos. Neste caso usam-se razões entre elementos-traço (Tabela 4), além das razões isotópicas.

**Tabela 4** - Razões de alguns elementos em diferentes ambientes geológicos (Taylor & McLennan 1985, Allègre *et al.* 1996).

	Crosta Continental	Folhelhos australianos pós-arqueanos	Granitos cratônicos brasileiros	Sedimentos em susp. bacia Amazônica	Ultra-Máfica	Máfica	Félsica	Basalto	Granito
<b>Th/U</b>	3,82	4,71	5,21	4,5	3	4	3,8	3,6	3,5
<b>La/Th</b>	3,81	2,6	3,48	2,94	1100	4,6	5,4	4,8	1,5
<b>La/Sc</b>	0,53	2,38	12,62	2,75	0,3	0,1	7,4	0,3	5
<b>Th/Sc</b>	0,14	0,91	3,62	0,93	0,0003	0,02	1,4	0,06	3,4
<b>Eu/Eu*</b>	0,99	0,66	0,31	--	--	--	--	--	--
<b>La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub></b>	4,91	9,16	7,55	9,3	--	1	16,7	--	--

Os poucos dados disponíveis sobre isótopos de Pb nos sedimentos em suspensão dos rios da Amazônia indicam que não há diferenças significativas entre os rios de água preta, branca e clara, os valores de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variam entre 17,03 e 19,30; 15,659 e 16,5; 38,02 e 38,85, respectivamente (Taylor & McLennan (1985), Allègre *et al.* 1996) (Tabela 5).

**Tabela 5** – Razões isotópicas de Pb em alguns reservatórios e em sedimentos.

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	<b>Autor</b>
Crosta Continental Superior	19,3	15,76	39,8	Taylor e McLennan (1985)
Crosta Continental	18,45	16,04	38,02	Taylor e McLennan (1985)
Crosta Continental Inferior	17,03	16,5	38,08	Taylor e McLennan (1985)
Crosta Continental Inferior	18,69	15,63	39,64	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Crosta Continental da Bacia Amazônica	19,27	15,8	39,2	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimento em suspensão do rio Amazonas	18,942	15,701	39,028	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimento em suspensão do rio Negro	18,96	15,707	38,82	Millot <i>et al.</i> (2004)
Sedimento em suspensão do rio Solimões	18,93	15,675	38,85	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimento em suspensão do rio Madeira	18,67	15,659	38,84	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimento em suspensão do rio Congo	18,919	15,767	39,08	Allègre <i>et al.</i> (1996)

A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do material em suspensão dos rios da Amazônia varia entre  $0,71319 \pm 0,00002$  a  $0,75640 \pm 0,00002$  e é sempre mais enriquecida em Sr radiogênico que o material dissolvido cuja razão é  $0,708776 \pm 25$  e  $0,733172 \pm 29$  (Allègre *et al.* 1996 – Tabela 6). Isso pode ser explicado pelo fato do material dissolvido conter uma parte significativa de Sr derivado de águas pluviais que possuem baixa razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Allègre *et al.* 1996). No material dissolvido, Gaillardet *et al.* (1997) constatou que a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  cresce para jusante a partir da confluência do Solimões até próximo a Santarém ( $0,708776$  para  $0,711478$ ), enquanto Queiroz *et al.* (2009) mostrou um comportamento inverso, apesar de haver variações a razão diminui (de  $0,714461$  para  $0,708938$ ) no Solimões, entre Tefé até próximo ao rio Purus. Essa tendência de decréscimo é ressaltada pelas razões mais elevadas nos rios Japurá e Purus mais a montante ( $0,713150$  e  $0,711135$ , respectivamente). Variações ao longo dos rios podem ser interpretadas como resultantes de mistura de águas com razões distintas. Queiroz *et al.* (2009) também constataram zoneamento nos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , os rios de água preta da margem esquerda do Solimões têm razões mais baixas que os da direita. Esse comportamento ainda não está bem claro, pois aparentemente o ambiente geológico é similar.

Apesar da possibilidade de haver variações ao longo dos rios, os dados de Gaillardet *et al.* (1997) no material dissolvido indicam que os rios de águas claras como o Trombetas tem valores mais elevados da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do que os de águas pretas como o Negro que, por sua vez, apresentam valores mais elevadas do que as brancas do Amazonas, enquanto o rio Madeira tem valores intermediários mais elevados (Tabela 6).

**Tabela 6** – Razões isotópicas de Sr em alguns reservatórios e em água.

<b>MATERIAL</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>Fonte</b>
Crosta Continental	0,715	Banner, 2004
Crosta Continental	0,7123	Allègre <i>et al.</i> 1996
Manto empobrecido	0,7021	Allègre <i>et al.</i> 1996
Crosta da bacia Amazônica	0,725	Allègre <i>et al.</i> 1996
Basaltos oceânicos	0,704	Banner, 2004
Carbonatos marinhos Fanerozóicos	0,707-0,709	Capo <i>et al.</i> 1992
Granitos Cratônicos Brasileiros	0,897635	Roddaz <i>et al.</i> 2005
Água do mar atual	0,7092	Banner, 2004
Chuva em áreas oceânicas	0,709	Capo <i>et al.</i> 1992
Sedimentos em suspensão do rio Amazonas	0,7109	Banner, 2004
Sedimentos em suspensão do rio Negro	0,716223	Gaillardet <i>et al.</i> 1997
Sedimentos em suspensão do rio Madeira	0,720037	Gaillardet <i>et al.</i> 1997
Sedimentos em Suspensão do rio Madeira	0,73352	Allègre <i>et al.</i> 1996
Sedimentos em suspensão do rio Trombetas	0,732295	Gaillardet <i>et al.</i> 1997
Sedimentos em suspensão do rio Congo	0,7269	Allègre <i>et al.</i> 1996
Sedimentos em suspensão do Rio Ganges (Índia).	0,7257	Banner, 2004
Média das rochas dos Andes	0,70566-0,70951	Rollinson, 1993

## 1.5 REFERÊNCIAS

- Allègre C.J., Dupré B., Nègre, P., Gaillardet, J. 1996. Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo river systems: Constrain about erosion processes, *Chemical Geology*, 131: 93-112
- Banner J. L. 2004. Radiogenic isotopes: Systematic and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65:141- 194.
- Benedetti M. C., Mounier S., Filizola N., Benaim J., Seyler P. 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major river of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17: 1363-1377.
- Bonotto D. M., Silveira E. G. 2003. Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira river, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 15:911-923.
- Canfield E. D. 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61:3349-3365.

- Capo R. C., Stewart B. W., Chadwick O. A. 1992. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma*, 82: 197-225.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2001. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas, Boletim técnico.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2006. Mapa Geológico do Estado do Amazonas. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Sistemas de Informação Geográfica - SIG, Programa Geologia do Brasil. Escala 1: 1.000.000, do Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM. Programa Geologia do Brasil.
- Drever J.I. (Ed.) 1997. *The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, New Jersey, 436pp.
- 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 and Cosmochimica Acta*, 70, 71-89.
- Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet L., Bourgoïn M., Allegre C. J. 2006. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 759-771.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allègre J. 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60:1301-1321.
- Elbaz-Poulichet F., Seyler P., Maurice-Bourgoïn L., Guyot J.L., Dupré C. 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Mineralogical Magazine*, 62:418- 423.
- Faure G. (2<sup>a</sup> Eds.) 1986. *Principles of Isotope Geology*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 589p.
- Filizola Junior N. P. 1999. *O Fluxo de Sedimentos em Suspensão nos rios da Bacia Amazônica Brasileira*. Brasília, ANEEL.
- Franzinelli E., Potter P. E. 1983. Areias recentes dos rios da bacia amazônica: Composições petrográfica, textural e química. *Revista Brasileira de Geociências*, nº 15. v 3. p 213 – 220.
- Furch K. 1984. Water chemistry of the Amazon Basin: the distribution of chemical elements among freshwaters. In: Sioli, H. (ed.). *The Amazon Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin*. Junk, Dordrecht: p.167-169.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C., Négrel P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142:141-173.

- Gibbs R. J. 1967. Geochemistry of the Amazon River system, parte I. The factor that control the salinity and composition and contraction of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*, 78:1203 a 1232.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. 1988: Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 87, 249-265.
- Guyot J.L., Filizola N., Laraque A. 2005. Régime et bilan du flux sédimentaire de l'Amazone à Óbidos (Pará, Brésil), de 1995 à 2003. *Proc. Sediment Budgets*. 291:347–356.
- Irion G. 1983. *Clay mineralogy of the suspended load of the Amazon and of rivers in the Papua-New Guinea mainland*. In E.T. Degens, S. Kempe, and H. Soliman, Eds. Transport of carbon and minerals in major world rivers, p. 482-504.
- Irion G. 1984. Sedimentation and sediments of amazonian rivers and evolution of Amazonian landscape since Pliocene times, in Sioli, H. The Amazon:Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin: Dordrecht, Netherland, p. 201-214
- Junk W. 1984. *As águas da região Amazônica*. Amazônia: Desenvolvimento, Integração e Ecologia, Brasília CNPq, São Paulo, p 328.
- Konhauser K.O., Fyfe W.S., Kronberg B.I. 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology*, 111:155-175.
- Koppen W. 1948. *Climatologia*. Con un estudio de los clima de la Tierra. Fondo de cultura económica, México 153-213.
- Martinelli L., Victoria R.L., Dematte J.L.I., Richey J.E., Devol A.H. 1993. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil. *Applied Geochemistry*, 8, 391–402.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B., Allegre C. J. 2004. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canadá. *Geochemical and Cosmochimica Acta*, 67:1305-1329.
- Moon J.S., Koo H.C., Joo Y.S., Jeon S.H, Hur D.S. 2007. Application of a new portable microscopic somatic cell counter with disposable plastic chip for milk analysis. *Journal of Dairy Science*, 90: 2253-2259.
- 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*, Estados Unidos, v. 197, p. 177-196.
- Moquet, J. S. Caractérisation des transferts géochimiques et sédimentaires des bassins andins de l'Amazone. Doctorat en cours, Université Paul Sabatier, Toulouse (France).



- Nègre, P.; Allègre, C.J.; Duprè, B.; Lewin, E. 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth Planet Science Letters*, 120:59-76.
- Queiroz M.M.A, Horbe A.M.C, Seyler, P, Moura C. A. V. 2008. Hidroquímica do rio Solimões entre Manacapuru e Alvarães-Amazonas-Brasil. *Acta Amazônica*, 68: 48-52.
- Roddaz M., Viers J., Brusset S., Baby P., Herail G. 2005. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth Planet. Science Letter*, 239: 57-78.
- Rollinson H. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific and Technical. England. P 352.
- Santos U. M, Bringel S.R.B., Bergaminho H., Ribeiro M.N.G., Bananeira M. 1984. Rios da Bacia Amazônica I. Afluentes do rio Negro. *Acta Amazônica*, 3: 199-207.
- Seyler P., Boaventura G. R. 2003. Distribution and partition of trace Metals in the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, England, v. 17, p. 1345-1361.
- Sioli H. 1967. Studies In Amazonian Waters. Simpósio sobre a biota Amazônica. Belém, Rio de Janeiro, CNPq, 3:9-50.
- Sioli H. 1968. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon Region. *Amazoniana*, 3:267-277.
- 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 of dissolved inputs. *Journal of Geophysical Research*, 92: 8293–8302.
- Taylor S.R, Maclennan S. M. 1995. The Continental Crust. In Composition and evolution Blackwell Scientific Publishers, Oxford. Rev. Geophysics 33: 241-265.
- Tardy Y., Bustillo V., Roquin C., Mortatti J., Victoria R. 2005. The Amazon Biogeochemistry applied to river basin management. Part I. Hydroclimatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. *Applied Geochemistry*, 20: 1746-1829.
- Terezo E. F., Góes Filho L., Ferreira A., Veloso H. P., Fonseca W. N., Silva S. B. 1975. Vegetação da Folha SB- 21 – Tapajós. In: Brasil, DNPM. Projeto RADAMBRASIL . Cap IV – Vegetação. Rio de Janeiro.
- Tosiani T., Loubet, M., Viers J., Valladon M., Tapia J., Marrero S., Yanes C., Ramire A., Dupré B. 2004. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin

(southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology*, 211:305–334.

Viers J., Dupré B., Braun J., Deerdts S., Angeletti B., Ngoupayou J.N., Michard A. 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers-Cameroon: Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169:211-241.

Viers J., Barroux G., Pinelli M., Seyler P., Oliva P., Dupré B., Boaventura G. R. 2004. The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil). *Science of the Total Environment*, 339 219– 232

## **2. MINERALOGIA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO MÉDIO E BAIXO MADEIRA E DE SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS – AMAZONAS – BRASIL**

Maria Mireide Andrade QUEIROZ<sup>1</sup>, Adriana Maria Coimbra HORBE<sup>2</sup>, Candido Augusto Veloso MOURA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, curso de Pós-Graduação. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail: mireidequeiroz@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências. Av. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000 - Japiim. CEP: 69077-000 Manaus, AM. e-mail: r ahorbe@ufam.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail candido@ufpa.br

**Resumo**

O objetivo deste trabalho foi investigar a variação composicional e mineralógica dos sedimentos de fundo transportados pelos grandes rios da Amazônia, com nascentes nos Andes provenientes de rochas cratônicas. O estudo foi realizado com base em análises granulométricas, mineralógicas e químicas, incluindo isótopos de Pb, no rio Madeira e seus tributários. O conjunto de dados mostra que os sedimentos de fundo do rio Madeira são granulométrica, mineralógica e quimicamente distintos de seus principais tributários. Os sedimentos do rio Madeira são mais arenosos, têm maior quantidade de quartzo, menor conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , PF,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  e elementos-traço, e a maturidade aumenta de montante para jusante. Dentre os sedimentos dos tributários, os rios Machado e secundariamente o rio Marmelos são os que mais se aproximam da composição dos sedimentos do rio Madeira, enquanto os sedimentos do Jamari, com maior proporção de  $\text{TiO}_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta e ETR, é o mais distinto. Apesar do ambiente de intenso intemperismo e erosão, em condições tropicais úmidas, a que estão submetidas as rochas drenadas pela bacia do rio Madeira, os valores das razões Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co e a composição isotópica de Pb indicam fontes distintas para os sedimentos de fundo estudados. Os sedimentos do rio Madeira seriam provenientes, principalmente, de rochas máficas, enquanto que os sedimentos de seus tributários teriam como fonte essencialmente rochas félsicas.

**Palavras-chave:** Geoquímica, isótopos de Pb, águas brancas e pretas

**Abstract**

This study reports the granulometric, mineralogic and chemical analyses, including Pb isotope, carried out on the bottom sediments of the Madeira River, whose headwaters are in the Andes Mountain, and its tributaries that come from the cratonic region, in order to investigate the compositional variation of the sediments transported by the major rivers of the Amazon. The analytical data show that the bottom sediments of the Madeira River have higher amounts of sand and quartz, and lower contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , PF,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , MnO and trace elements, and the maturity increases toward downstream. Among the tributaries, the bottom sediments from Machado and, secondarily, Marmelos rivers are those that more closely match the composition of the sediments of Madeira River. The sediments of Jamari River, with higher proportion of  $\text{TiO}_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta and REE, are quite distinct. In spite of the intense weathering and erosion, in humid tropical conditions, that the rocks drained by the Madeira river basin have been submitted, the Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co ratios and Pb isotope data indicate that different sources contributed to the bottom sediments. It is suggested that mafic rocks are the main source of the sediments of the Madeira River, while felsic rocks are the source of the tributaries.

**Keyword:** Geochemistry, isotope of Pb, white and black water.

## 1 Introdução

Os rios são as principais vias por onde os produtos de erosão, provenientes do continente, alcançam os oceanos. As composições química e isotópica desses produtos podem ser influenciadas por vários fatores, que incluem: 1) ambiente geológico (composição, diagênese, metamorfismo e taxa de intemperismo das rochas) da bacia de drenagem; 2) clima; 3) classificação hidráulica; 4) aportes eólicos e glaciais; e, 5) atividades antropogênicas (Goldstein e Jacobsen 1988; Fralick e Kronberg 1997). A interação desses fatores, os processos físicos e químicos envolvidos e até como variou a composição da crosta continental superior ao longo do tempo, podem ser medidos estudando as frações particulada e dissolvida dos grandes rios do mundo (Negrel *et al.* 1993, Millot *et al.* 2004). Contudo, a composição química do material transportado pela água ao longo dos rios pode ser modificada devido ao aporte de afluentes e a variação do substrato geológico, o que dificulta sua correlação com a rocha fonte (Borges *et al.* 2008). Para isso utilizam-se como parâmetros a mineralogia e a química dos minerais resistentes e a química dos sedimentos, com ênfase nos elementos imóveis como Al, Ti, Th, Sc, Co, Zr e ETR, que são pouco fracionados durante os processos de intemperismo e se concentram no material em suspensão e no sedimento de fundo, em detrimento da fração dissolvida dos rios (Taylor e McLennan 1985).

O rio Madeira tem nascente na Bolívia a partir da confluência dos rios Guaporé, Mamoré, Beni e Madre de Dios e ao longo do seu curso recebe inúmeros afluentes (Abunã, Jaci-Paraná, Candeias do Jamari, Machado, Marmelos, Aripuanã, Canumã, Madeirinha e Acará). Esse conjunto de rios, que forma a bacia do Madeira, drena rochas da cordilheira dos Andes, do Cráton Brasileiro e da bacia do Amazonas e têm vastas planícies aluviais formadas a partir da deposição de sedimentos carregados por essas drenagens (Figura 1).

Poucos estudos foram feitos no rio Madeira. Martinelli *et al.* (1993), Guyot *et al.* (2007) e Lyons e Bird (1995) identificaram nos sedimentos de fundo e em suspensão illita, caulinita, clorita e esmectita. Há um pouco mais de detalhe sobre a química da água nas suas cabeceiras (Elbaz-Poulichet *et al.* 1999; Dosseto *et al.* 2006b) e próximo a confluência com o rio Amazonas (Gibbs, 1967; Martinelli *et al.* 1993; Gaillardet *et al.* 1997; Benedetti *et al.* 2003; Mortatti e Probst, 2003; Seyler e Boaventura, 2003; Seyler *et al.* 2003; Tardy *et al.* 2005; Dosseto *et al.* 2006).

Com o objetivo de avaliar como variam e quais as influências a que estão submetidos os sedimentos de fundo transportados pelos grandes rios da Amazônia, como o Madeira, cujas nascentes estão nos Andes, enquanto seus afluentes provêm de rochas cratônicas, foram

estudadas suas características granulométricas, mineralógicas e químicas. Foi selecionado o trecho do rio que se estende da cidade de Porto Velho até a confluência do rio Madeira com o Amazonas, cobrindo 1.050 km de extensão, o que representa 75% do percurso total do rio (Figura 1).

## 2 Contexto Fisiográfico e Geológicos

A região drenada pelo rio Madeira caracteriza-se pelo clima quente e úmido com estação seca pouco pronunciada, do tipo “Am” na classificação de Köppen (1948). A temperatura anual média varia entre 25 e 27 °C. A umidade relativa do ar é de aproximadamente 85% e a precipitação de até 2200 mm ano<sup>-1</sup>. O período mais chuvoso na região é de janeiro a março e a época mais seca de junho a agosto. As menores temperaturas verificam-se de junho a julho, com mínimas absolutas de 10 °C a 16 °C (CPRM 2001). Segundo Terezo *et al.* (1975) a floresta domina grande parte da região e o cerrado ocupa apenas ilhas no seu interior, próximo ao limite entre Rondônia e Mato Grosso.

O rio Madeira drena três unidades morfo-estruturais principais: a cordilheira dos Andes (15%), o escudo Brasileiro (41% da bacia) e a planície Amazônica (44%), com litologia e geomorfologia distintas. A porção estudada da bacia do Madeira, entre Porto Velho e a foz com o Amazonas, está inserida nas duas últimas unidades. O escudo Brasileiro tem geomorfologia baixa, é constituído de platôs e colinas formadas por rochas de idades arqueanas, pré-cambrianas e paleozóicas. A porção da bacia do rio Madeira estudada inclui rochas ígneas e metamórficas do Grupo Colider (*riolitos, andesitos e brechas*), Suite Intrusiva São Romão (*granitos, metagranitos e gnaisses calcialcalinos*), Suite Intrusiva Serra da Providência (*granito, charnockito, mangerito e rochas máficas*), Complexo Jamari (*ortognaisse tonalítico, quartzo-diorito, gnaisse calcissilicático e micaxisto*) do paleoproterozóico e as sedimentares do Grupo Alto Tapajós (*arenitos, siltitos e calcários*) (CPRM 2006). Essas rochas compõem as cabeceiras e o médio curso dos afluentes da margem direita do rio Madeira. A planície Amazônica é genericamente subdividida em terras altas e várzeas, sendo constituída pelas rochas sedimentares das formações Alter do Chão (*arenitos e conglomerados*), Içá (*arenitos, argilitos com linhitos e turfa*) e depósitos quaternários (*silte, areia e seixos*) (Figura 1).

### 3 Material e Métodos

Foram coletadas, em julho de 2007, treze amostras de sedimentos de fundo (Figura 1 e Tabela 1) com o auxílio de uma draga. As amostras, contendo aproximadamente 1 quilograma, foram secas a temperatura ambiente (24 °C), parte do material foi pulverizado para as análises mineralógicas e químicas, enquanto que o restante foi reservado para as análises granulométricas.

Para a análise granulométrica foram utilizadas 100 g de sedimento e peneiras de malhas 0,50 mm; 0,25 mm; 0,125 mm e < 0,062 mm, onde obteve-se, respectivamente, as frações areia grossa, média, fina e silte + argila. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas.

As determinações mineralógicas foram feitas por lupa binocular e difração de raios-x no laboratório de Difração de Raios-x do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas. Foi utilizado Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com ânodo de cobre ( $Cu\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ ). As condições instrumentais aplicadas nas análises das amostras foram: voltagem: 40,0 (Kv); amperagem: 30 (mA); fendas usadas: 1,0-1,0-0,15; scan range: 3° a 60° ( $2\theta$ ), passo: 0,2  $2\theta$ , velocidade: 2°  $2\theta$ /min.

O percentual correspondente a cada mineral encontrado, foi obtido conjugando o cálculo estequiométrico de cada mineral e as análises químicas dos óxidos maiores das amostras (Tabela 2) (Martinelli *et al.* 1993). Todos os minerais foram detectados por difratometria de raios-x, exceto hematita e goethita, encontradas apenas em oólitos identificados por lupa binocular. O método para esse cálculo está detalhado na Tabela 2 e constou dos seguintes passos: 1) foi considerado que todo o MgO está na illita, isso permitiu estimar o percentual de K<sub>2</sub>O proveniente da illita, o restante foi atribuído à muscovita; 2) o CaO foi associado a montmorilonita; 3) Com base na proporção desses minerais foi quantificado o SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de cada um deles; 4) Subtraiu-se esses valores do SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido na análise química inicial (Tabela 2); 5) O novo valor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi atribuído a caulinita e calculado quanto de SiO<sub>2</sub> é necessário para sua formação; 6) O valor final de SiO<sub>2</sub> foi considerado como quartzo; 5) o TiO<sub>2</sub> foi atribuído ao rutilo e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a hematita+goethita.

As análises químicas dos óxidos maiores (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foram feitas por ICP-AES após fusão com LiBO<sub>2</sub> e dissolução com água-régia. A perda ao fogo (P.F.) foi feita por gravimetria. Os elementos-traço (Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Se, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, ETR) e isótopos de Pb por ICP-MS, após fusão com LiBO<sub>2</sub> e dissolução com água-régia.



Todas as análises químicas foram executadas pela Acme Analytical Laboratories LTD, no Canadá.

O índice de intemperismo (CIA) foi calculado pela fórmula  $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) \times 100$  de Nesbitt e Young (1984) e  $Eu/Eu^*$  por  $[(Eu/0,087) \sqrt{(Sm/0,231) * (Gd/0,306)}]$ . O delineamento estatístico foi realizado por análise de agrupamento do programa Statistica versão 9.0.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Composição Granulométrica e Mineralógica

Os sedimentos de fundo se caracterizam pela textura areia média, fina e silte-argila como as mais abundantes. Os sedimentos dos rios Sampaio, Marmelos, Antonio, Puruzinho e Jamari são essencialmente siltico-argilosos, enquanto os rios Madeira, Aripuanã, Manicoré e Machado são mais arenosos, especialmente os três últimos, onde predominam as frações areia grossa e média (Tabela 1).

As frações mais grossas são compostas, essencialmente de quartzo (hialino, branco, fumé e rosado). Seus grãos têm granulometria uniforme e são arredondados, o que indica que passaram por longo transporte e suas áreas fontes estão distantes. Em lupa binocular foram identificados oólitos de óxido-hidróxido de ferro, feldspato, biotita, minerais opacos e fragmentos de rocha (arenitos e ígneas/metamórficas ácidas) e outros minerais transparentes (rutilo, zircão, turmalina entre outros), mas em concentração muito baixa. A fração fina contém, além de quartzo, caulinita, montmorillonita e illita+muscovita (Figura 2).

A quantificação da mineralogia com base na difração de raios-x e na composição química mostrou que o quartzo representa nos sedimentos do rio Madeira entre 70% e 76% (mais elevado para jusante), enquanto illita, montmorillonita e caulinita são mais abundantes nos tributários, somam entre 37% e 65% (Figura 2). Nos sedimentos dos tributários, o quartzo é muito baixo no Puruzinho (< 1%) e alcança no máximo 49% no Marmelos. O Jamari diferencia-se dos demais por conter 25% de muscovita (Figura 2).

### 4.2 Composição Química

O  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  apresentaram os percentuais mais elevados nos sedimentos de fundo do rio Madeira e de seus principais tributários. São seguidos de perda ao fogo (PF) e  $K_2O$ . O  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$  e  $Na_2O$  têm valores menores e  $P_2O_5$  e  $MnO$  são os mais baixos (Tabela 3).

Há forte correlação negativa entre  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  e PF

(Figura 3). O  $\text{SiO}_2$  é mais elevado ( $> 52,69\%$ ) especialmente nos sedimentos dos rios Madeira e Machado (varia entre  $88,75\%$  e  $92,45\%$ ) e, conseqüentemente é onde o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é mais baixo ( $< 4,98\%$ ) (Tabela 3 e Figura 3). Os conteúdos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são baixos nos do rio Madeira ( $< 3,03\%$ ) e um pouco mais elevados nos dos tributários (até  $7,01\%$  no rio Jamari) e estão relacionados a hematita e/ou goethita que forma oólitos na fração areia. Dentre os álcalis o  $\text{K}_2\text{O}$  é o mais elevado, especialmente nos sedimentos dos rios Antônio, Sampaio, Manicoré e Puruzinho (entre  $2,53\%$  e  $3,50\%$ ) e é seguido pelo  $\text{MgO}$  ( $\leq 1,42\%$ ) coincidentes com os maiores conteúdos de illita, muscovita e montmorilonita (Tabela 3 e Figura 2).  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  são baixos, mas o segundo é um pouco mais elevado que o primeiro e não diferenciam os sedimentos do rio Madeira em relação aos dos tributários (Tabela 3 e Figura 3). A PF é de no máximo  $17,65\%$  nos sedimentos do rio Aripuanã e reflete a maior proporção de material siltico-argiloso nos deste rio e separa quimicamente os dos tributários, exceto o Machado, dos do rio Madeira.

O  $\text{TiO}_2$  é baixo ( $< 1,30\%$ ) (Tabela 3) e está relacionado ao rutilo detectado por DRX. Este elemento apesar dos baixos percentuais, assim como  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 0,28\%$ ) e  $\text{MnO}$  ( $< 0,18\%$ ) mostram associação com os sedimentos dos tributários (Figura 3). O  $\text{MnO}$ , mais alto no rio Aripuanã ( $0,18\%$ ), coincide com a presença de ocorrências manganesíferas nesse rio (Liberatore *et al.* 1972; Araújo *et al.* 1978; Silva 2009). Ao longo do Madeira há clara tendência de todos os principais óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e PF) diminuírem para jusante (Tabela 3).

O índice CIA (Nesbitt e Young 1984), calculado com base na relação entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  igual a 50, indica que os minerais primários portadores desses elementos estão preservados e, portanto o intemperismo é fraco na fonte dos sedimentos. Essa relação indica que as rochas fonte dos sedimentos do rio Madeira com CIA entre  $71,46$  e  $73,62$  estão sob intemperismo um pouco menos intenso que os dos tributários com valores entre  $78,70$  e  $92,49$  (Tabela 3). O sedimento do rio Machado tem características próprias, possui CIA igual a  $46,75$  (Tabela 3). O grau de intemperismo do rio Madeira tem leve acréscimo de montante para jusante (Tabela 3).

#### 4.3 Elementos-traço

Dentre os elementos-traços analisados, Ba e Zr, têm os teores mais elevados nos sedimentos, ambos representam  $63\%$  do conteúdo total desses elementos. O Ba alcança até  $630 \text{ mg kg}^{-1}$ , exceto no sedimento do rio Jamari e a montante do rio Madeira onde Zr alcança  $1230 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto o Ba está abaixo de  $305 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 3). Dentre os demais

elementos Rb, V, Sr, Zn e Y variaram de 11,6 a 167 mg kg<sup>-1</sup>; Cu, Nb, Ga, Pb, Co, Th, Hf, Sc, As, Cs, Au, U, W e Ta entre 0,2 mg kg<sup>-1</sup> e 42,3 mg kg<sup>-1</sup>; Be, Ni, Sn, Ag, Bi, Cd, Hg, Mo, Sb, Se, Tl estão na maior parte abaixo do limite de detecção (< 0,01 mg kg<sup>-1</sup>). Todos esses elementos, assim como as razões Th/U, Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co estão mais concentrados nos sedimentos dos tributários, exceto no do Machado, que nos do rio Madeira (Tabela 3). Ao longo do Madeira quase todos os elementos tem conteúdos menores nos sedimentos para jusante

Após normalizar os elementos-traço em relação à crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) que também representam a composição média da crosta continental superior (Taylor e McLennan 1985), verifica-se que os sedimentos do rio Madeira são um pouco mais homogêneos e, em geral empobrecidos em relação aos dos tributários, exceto em As, Au, W e Ta (Figura 4). Em relação a CCS o Au mostra anomalia positiva (razão < 1) no Madeira o que reflete a mineralização nesse elemento nos sedimentos do rio, e Ni e em parte Cu e Co mostram anomalia negativa nos tributários. Há enriquecimento mais acentuado de Zr, Hf, As, W e Ta, especialmente no sedimento do rio Jamari e empobrecimento dos demais, com destaque para o Sr. O Sc está mais empobrecido no sedimento do Madeira que nos dos tributários. O do rio Jamari é o que apresenta, em geral, menor empobrecimento em elementos-traços e o do Machado a maior (Figura 4). Em relação aos PAAS, os sedimentos do rio Madeira também se diferenciam em relação aos tributários, têm padrão geral mais empobrecido, especialmente para jusante.

Dos ETR determinados, La, Ce e Nd apresentaram as concentrações mais elevadas (até 152 mg kg<sup>-1</sup>) (Tabela 4) e representam aproximadamente 79% do total desses elementos nos sedimentos. São seguidos de Pr e Sm (até 15,7 mg kg<sup>-1</sup>) e Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu têm os teores mais baixos (até 10,8 mg kg<sup>-1</sup>). Ao longo do rio Madeira todos decrescem nos sedimentos de montante ( $\Sigma$  122 mg kg<sup>-1</sup>) para jusante ( $\Sigma$  59,1 mg kg<sup>-1</sup>). Dentre os tributários, o sedimento do rio Jamari ( $\Sigma$  344 mg kg<sup>-1</sup>) é o que contém o valor mais alto, enquanto o do Machado ( $\Sigma$  26,5 mg kg<sup>-1</sup>) o mais baixo (Tabela 4).

Os ETR normalizados pela CCS e aos PAAS de Taylor e McLennan (1985) resultaram em curvas horizontalizadas, há enriquecimento (razão <1) nos sedimento dos tributários e empobrecimento nos do Madeira exceto no do rio Machado (Figura 4). O sedimento do rio Machado também se diferencia pela anomalia positiva de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,2$  e  $1,9$  respectivamente – Tabela 4).

Em relação aos condritos (Haskin *et al.* 1968) os sedimentos estão enriquecidos, têm curvas com discreta concavidade para cima, pequena anomalia negativa em Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,7$

e 1,2 para os sedimento do Madeira e tributários respectivamente) e evidente enriquecimento de leves em relação aos pesados ( $(La/Yb)_N =$  entre 7,9 e 9,5 para os sedimentos do rio Madeira e 6,2 e 7,5 para os tributários) (Figura 4). O empobrecimento e, conseqüentemente o fracionamento, é maior no sedimento mais a jusante do rio Madeira.

#### 4.4 Isótopos de Pb

As razões isotópicas de Pb nos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários variaram de 18,4 a 21,6 para  $^{206}Pb/^{204}Pb$ ; 13,0 a 18,2 para  $^{207}Pb/^{204}Pb$  e 37,1 a 46,7 para  $^{208}Pb/^{204}Pb$  (Tabela 4). Para testar se as razões isotópicas de Pb são típicas de ambiente natural foram utilizadas as razões Nd/Pb e Al/Pb (Millot *et al.* 2004). Esse teste se faz necessário já que há facilidade do Pb ser adicionado ao meio ambiente, especialmente por meio de combustíveis, o que acarretaria razões de Pb isotópico menores que as proveniente das rochas (Farmer *et al.* 1996; Bindler *et al.* 2001). Exceto os sedimento do rio Machado cujas razões Nd/Pb e Al/Pb estão abaixo de 1,2 e 3000, respectivamente, há indicativo que o ambiente natural está preservado no restante da porção estudada da bacia do rio Madeira. Portanto, as razões de Pb isotópico estão relacionadas as rochas fontes dos sedimentos. Apesar do indicio de contaminação nos sedimentos do rio Machado, suas demais características granulométricas, mineralógicas e químicas sugerem um ambiente particular que pode estar relacionado à classificação hidráulica, que levou a concentração de quartzo e não necessariamente contaminação.

Os sedimentos dos tributários têm maiores variações isotópicas, enquanto os do Madeira são mais homogêneos com superposição dos campos dos sedimentos provenientes de cada um desses grupos (Figura 5). Os sedimentos dos rios Aripuanã, Machado e Jamari são os mais radiogênicos, enquanto os do Madeira (amostras 1, 2, 4 e 5) e os dos demais tributários, são isotopicamente mais semelhantes, especialmente em  $^{207}Pb/^{204}Pb$ . Para jusante os sedimentos do rio Madeira têm tendência a serem menos radiogênicos para  $^{206}Pb/^{204}Pb$  e  $^{208}Pb/^{204}Pb$  apesar da amostra 3, a jusante da confluência com o Machado, ser a menos radiogênica de todas as amostras estudadas (Figura 5).

Os sedimentos a jusante do Madeira (amostras 1 e 2) e os dos rios Sampaio, Antônio e Machado tem semelhança isotópica com os sedimentos em suspensão do rio Amazonas de Allègre *et al.* (1996), com os sedimentos dos terraços e planícies do Solimões de Horbe e Trindade (2009), são compatíveis com a média da CCS de Taylor e McLennan (1985) e com a crosta continental da bacia Amazônia (Allègre *et al.* 1996), mas extrapolam o campo isotópico da maioria dos grandes rios do mundo (Millot *et al.* 2004). Entre os tributários, o

sedimento do rio Sampaio é o que mais se assemelha com os dos rios Negro, Tapajós e Trombetas de Allègre *et al.* (1996) (Figura 5).

#### 4.5 Delineamento Estatístico

A estatística multivariada por componentes principais (CP) indicou, com base no primeiro componente principal, que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , PF, Zr, Rb, V, Zn, Y, Nb, Ga, Pb, Co, Th, Hf, Sc Cs, U, W, Ta e ETR com cargas mais elevadas ( $\geq 0,6$ ) são os mais significativos para caracterizar os sedimentos estudados (Tabela 5). Com base nessas variáveis, foram obtidas as cargas dos dois primeiros componentes principais das amostras que sintetizam a diferenciação dos sedimentos da bacia do rio Madeira em dois grupos (Figura 6): os rios Madeira (1 a 5) e Machado (12) são quimicamente distintos dos demais afluentes.

Com base nos estudos realizados, há clara diferença na granulometria, mineralogia e química entre os sedimentos de fundo do rio Madeira, entre Porto Velho e sua foz no Amazonas, e seus tributários. Enquanto nos do rio Madeira há predomínio de areia média e fina, que se reflete na maior quantidade de quartzo, na maioria dos tributários (exceto Aripuanã, Manicoré e Machado) há mais silte + argila e, conseqüentemente mais argilominerais, especialmente caulinita. Esse fato é atribuído a classificação hidráulica exercida pelas suas águas que carregam o fino em suspensão e o depositam na planície de inundação do rio Madeira. Enquanto isso, o material mais pesado, transportado ao longo do leito promove o arredondamento dos grãos de quartzo que se acumulam no fundo do rio.

O baixo fracionamento químico dos sedimentos demonstra a semelhança química destes com a crosta continental superior, enquanto as razões Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co, geralmente mais baixas nos do rio Madeira, são indicativas de que há pelo menos duas fontes distintas nesse ambiente. Uma fonte de rochas ígneas ácidas para os tributários, típicas do Cratón Brasileiro (Grupo Colider, Suite Intrusiva São Romão, Complexo Jamari) e uma mais máfica para o rio Madeira. Também é possível diferenciar ambientes geológicos distintos com base na razão Th/U, pois esta é mais elevada nas rochas mais antigas (Hemming e McLennan 2001). Nos sedimentos dos tributários essa razão varia entre 3,7 e 4,6 e, portanto é indicativa de rochas fontes mais antigas e compatíveis com as do Cratón brasileiro, enquanto nos do rio Madeira, entre 3,3 e 3,8, estão relacionadas as rochas cretáceas mais jovens dos Andes. Contudo, no sedimento do rio Jamari, com razão 0,5, assim como suas características químicas distintas (teores mais elevados de  $\text{TiO}_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta, ETR e menor de Cu e La/Co - Tabelas 3 e 4) e o rio Machado, com os mais baixos teores de

elementos- traços e ETR, se diferenciam quimicamente dos demais tributários como exemplificado pela figura 6. Por outro lado, as razões Th/Yb e La/Th (Tabela 3) sugerem que o sedimento do Sampaio tende a uma fonte mais máfica semelhante a fonte dos sedimentos do Madeira. Essa fonte mais máfica pode estar relacionada ao fato de que o local onde foi coletada a amostra no rio Sampaio (6) ainda está na área de influência da várzea do Madeira, apesar de distar 65 km da confluência (Figura 1).

Essa diferenciação entre os sedimentos dos tributários se acentua quando considerada a razão isotópica do Pb, inclusive há diferença em relação aos grandes rios do mundo e ao Amazonas, Negro, Tapajós e Trombetas (Millot *et al.* 2004). Isto pode estar relacionado ao fato de que nos grandes rios, como o Madeira, os sedimentos são resultantes de mistura de material o que aparentemente tende a homogeneização química, mas mantém a assinatura química da bacia. Os sedimentos dos tributários do Madeira, por representarem bacias menores, refletem as diferentes assinaturas isotópicas das rochas que percolam e que são as fontes dos seus sedimentos de fundo. Os de maior porte (Machado, Aripuanã e Jamari) e que cortam extensa porção do Cráton Brasileiro (Figura 1), têm os sedimentos mais radiogênicos ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) e, portanto apresenta indicativo de rochas mais antigas, apesar da razão Th/U não corroborar esse fato no sedimento do rio Jamari. A homogeneidade química entre os sedimentos dos demais tributários (Sampaio, Manicoré, Marmelos, Antonio e Puruzino) deve-se, provavelmente a maior parte das suas bacias estarem nas rochas cretáceo-cenozóicas das Formações Alter do Chão e Içá e nos sedimentos quaternários todos resultantes de etapas subsequentes de retrabalhamento das rochas mais antigas (Figura 1).

## 5 Conclusão

Com base no exposto e apesar dos sedimentos de fundo estudados serem produtos do intenso intemperismo e erosão das rochas em condições tropicais úmidas, foi possível reconstituir que: 1) rochas ígneas ácidas e máficas com idades distintas contribuíram como fonte de seus sedimentos da bacia do rio Madeira; 2) apesar dos tributários serem de porte bem menor que o rio Madeira, a contribuição dessas drenagens se faz notar no aumento da maturidade dos sedimentos para jusante; 3) há variação nos sedimentos de fundo Madeira em função de aporte dos tributários; 4) que o ambiente natural do rio Madeira ainda está preservado.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem a Universidade Federal do Pará (UFPA) e o Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela bolsa de doutorado da primeira autora e de pesquisadora da segunda.

### Referências bibliográficas

- Allègre C.J., Dupré B., Négrel P., Gaillardet J. 1996. Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo river systems: Constraints about erosion processes. *Chemical Geology*, 131: 93-112.
- Araújo H.J.T., Rodarte J.B.M., Del'arco J.O., Santos D.B. dos, Barros A.M., Tassinari, C.C.G., Lima M.I.C. de, Abreu A.S., Fernandes C.A.C. 1978. Geologia. In: Brasil. DNPM. Projeto RADAMBRASIL. Folha SB.20-Purus. Rio de Janeiro, (Levantamento de Recursos Naturais) 561: 19-100.
- Benedetti M. F. 2003. The Amazon river: Behavior of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimoes confluence. *Chemistry Geological*, 197: 271–285.
- Bindler R, Renberg I, Anderson N. J, Appleby P.G, Emteryd O, Boyle J. 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: inferences on pollution sources. *Atmospheric Environment*, 35: 4675-4685.
- Borges J.B., Huk Y., Moon S., Noh H. 2008. Provenance and weathering control on river bed 308 sediments of the Eastern Tibetan Plateau and the Russian Far East. *Chemical Geology*, 254: 52-72.
- CPRM. 2001. Serviço Geológico do Brasil. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Boletim Técnico.
- CPRM. 2006. Mapa Geológico do Estado do Amazonas. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Sistemas de Informação Geográfica - SIG, Programa Geologia do Brasil. Escala 1: 1.000.000, do Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM. Programa Geologia do Brasil.
- 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 and Cosmochimica Acta*, 70: 71-89.
- Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet L., Bourgoïn M., Allegre C. J. 2006. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 759-771.
- Elbaz-Poulichet F., Seyler, P., Maurice-Bourgoïn L., Guyot, J.L., Dupré C. 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Mineralogical Magazine*, 62: 418- 423.



- Farmer J. G, Eades L. J, Mackenzie A.B, Kirika A, Bailey-Watts T. E. 1996. Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. *Environmental Science Technology*, 30: 3080-3083.
- Fralick P.W, Kronberg B.I. 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113: 111-124.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C., Négrel P. 1997. Chemical and Physical Denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142: 141-173.
- Gibbs R. J. 1967. Geochemistry of the Amazon river system, parte I. The factor that control the salinity and composition and contraction of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*, 78: 1203 - 1232.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 87: 249-265.
- Guyot J.L., Jouanneau J.M.; Soares L., Boaventura G.R., Maillet N., Lagane C. 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena*, 71: 340–356.
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildman T.R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: L.H. Ahrens Origin and distribution of the elements, Oxford. *Pergamon*, 1: 889-911.
- Hemming S.R., McLennan S.M. 2001. Pb isotope compositions of modern deep sea turbidites. *Earth and Planetary Science Letters*, 184: 489-503.
- Horbe A.M.C, Trindade I.R. 2009. Química, isotópicos de Pb e proveniência de sedimentos da bacia do rio Solimões. *Revista Brasileira de Geociências*, 39: 635-646.
- Liberatore G., Alecrim J.D., Medeiros J.B., Malouf R.F., Pinheiro S.S., Achão S.M., Santos J.O.S. 1972. Project Aripuanã - Sucunduri. Ministério de Minas e Energia - BRASIL. Contrato CPRM DNPM / Relatório inédito (in portuguese).
- Lyons W.B., Bird D.A. 1995. Geochemistry of the Madeira River, Brazil: comparison of seasonal weathering reactions using a mass balance approach. *Journal of South American Earth Sciences*, 8: 97-101.
- Koppen W. 1948. Climatology. A study of the Earth's climate. Mexico, 153-213 (in spanish, with abstract in english).
- Martinelli L.A., Vitoria R.L., Damatte J.L.I., Richey J.E.; Devol A.H. 1993. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments - Brazil. *Applied Geochemistry*, 8: 391-402.

- Millot R., Allègre C.J., Gaillardet J., Roy S. 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crustal. *Chemical Geology*, 203: 75-90
- 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*, Estados Unidos, 197: 177-196.
- Nesbitt H.W., Young G.M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochemistry and Cosmochemistry Acta*, 48: 1523-1534.
- Seyler P., Boaventura G.R. 2003. Distribution and partition of trace Metals in the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, 17: 1345-1361.
- Seyler P., Guyot L., Bougoin M., Sondag F., Elbaz-Poulichet F., Etcheber H. 2003. Origin of trace elements in the Bolivian Amazonian drainage basin. *Departament Geologie et Oceanographie*, France.
- Silva P.M. 2009. *Geologia, Mineralogia e Geoquímica de Crosta Manganífera, Alto Tapajós Basin, Apuí - Amazonas*. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Amazonas. 80 pp.
- Taylor S. R., McLennan S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tardy Y., Bustillo V., Roquin C., Mortatti J., Victoria R. 2005. The Amazon Biogeochemistry applied to river basin management. Part I. Hydroclimatology, hidrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. *Applied Geochemistry*, 20: 1746-1829.
- Terezo E. F., Góes Filho L., Ferreira A., Veloso H. P., Fonseca W. N., Silva S. B. 1975. Folha Vegetação SB-21 - Tapajós. in: Brazil, DNPM. RADAMBRASIL. Cap IV - Vegetation. Rio de Janeiro.

Tabela 1. Pontos de coletas, coordenadas geográficas e granulometria dos sedimentos de fundo estudados.

Pontos	Local	Coordenadas Geográficas		Areia %				Silte+argila %
		Latitude	Longitude	grossa	média	fina	muito fina	
1	rio Madeira	05° 50' 58,5''	61° 36' 20,5''	<1	24	73	1	2
2	rio Madeira	05° 48' 19,0''	61° 22' 30,3''	7	80	12	<1	1
3	rio Madeira	07° 45' 36,0''	62° 56' 00,9''	<1	59	39	<1	1
4	rio Madeira	08° 15' 07,2''	63° 22' 14,5''	20	35	30	8	7
5	rio Madeira	08° 35' 44,1''	63° 47' 18,6''	1	28	49	19	3
6	rio Sampaio	04° 05' 09,9''	59° 25' 12,0''	<1	<1	<1	<1	99
7	rio Aripuanã	05° 20' 06,0''	60° 25' 25,3''	31	60	<1	<1	8
8	rio Manicoré	06° 02' 52,4''	61° 34' 39,0''	26	66	<1	<1	7
9	rio Marmelos	06° 24' 56,1''	61° 46' 33,6''	<1	3	9	13	74
10	rio Antônio	06° 24' 01,1''	62° 01' 24,9''	<1	<1	<1	<1	99
11	rio Puruzinho	06° 19' 17,7''	62° 21' 52,5''	<1	<1	<1	4	95
12	rio Machado	08° 27' 48,9''	62° 33' 09,0''	27	56	13	<1	3
13	rio Jamari	08° 16' 58,4''	62° 59' 38,4''	<1	<1	<1	4	95

As amostras do rio Madeira estão de jusante para montante (Figura 1).

Tabela 2. Minerais identificados, suas respectivas composições centesimais e procedimentos para a quantificação dos minerais presentes nas amostras.

MINERAIS	CÁLCULO COMPOSICIONAL
Ilita (I)	$I = \text{MgO total} \times 100/3,11$ ; $\text{K}_2\text{O}(I) = 7,26 \times I/100$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3(I) = 17,02 \times I/100$ ; $\text{SiO}_2(I) = 54,01 \times I/100$ ;
Muscovita (Mu)	$\text{Mu} = \text{K}_2\text{O total} - \text{K}_2\text{O}(\text{Mu}) \times 100/11,81$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mu}) = 38,36 \times \text{Mu}/100$ ; $\text{SiO}_2(\text{Mu}) = 45,21 \times \text{Mu}/100$ .
Montmorilonita (Mt)	$\text{Mt} = \text{Na}_2\text{O total} \times 100/1,02$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mt}) = 18,57 \times \text{Mt}/100$ ; $\text{SiO}_2(\text{Mt}) = 43,7 \times \text{Mt}/100$ .
Caulinita (C)	$C = [\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ total} - \text{Al}_2\text{O}_3(I) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mt})] \times 100/39,50$ . $C = \text{SiO}_2 \text{ total} \times 100/46,55$ .
Quartzo (Q)	$Q = \text{SiO}_2 \text{ total} - \text{SiO}_2(I) - \text{SiO}_2(\text{M}) - \text{SiO}_2(\text{Mt}) - \text{SiO}_2(\text{C})$ .
Hematita+Goethita (H+G)	$\text{H+G} = \text{Fe}_2\text{O}_3$
Rutilo (R)	$\text{R} = \text{TiO}_2$

CC – composição centesimal obtida a partir da fórmula química de cada mineral.

Tabela 3. Química dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários, elementos maiores em % e traços em mg kg<sup>-1</sup> comparados com a crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985).

Ptos	1	2	3	4	5	Md	6	7	8	9	10	11	12	13	Md	Md	Md
Local	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	SAM	ARI	MAN	MAR	ANT	PUR	MAC	JAM	TRIB	CCS	PAAS
SiO <sub>2</sub>	91,30	88,75	87,38	86,71	87,40	88,31	61,39	52,69	69,15	71,29	58,37	68,17	92,45	57,22	66,34	65,91	62,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	4,98	5,54	5,91	5,32	5,07	17,67	20,93	13,66	12,51	19,57	13,93	1,15	18,30	14,72	15,24	18,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,73	2,77	2,80	2,84	3,03	2,83	5,99	5,29	6,33	4,92	7,00	5,88	2,21	7,01	5,58	4,56	6,54
MgO	0,15	0,26	0,32	0,37	0,38	0,30	1,31	0,35	1,01	0,53	1,42	1,15	0,54	0,41	0,84	2,24	2,26
CaO	0,11	0,22	0,26	0,26	0,28	0,23	0,36	0,16	0,27	0,07	0,35	0,44	0,90	0,20	0,34	4,26	1,33
Na <sub>2</sub> O	0,31	0,48	0,56	0,62	0,50	0,49	0,83	0,07	0,72	0,39	0,75	0,80	0,05	0,28	0,49	3,95	1,24
K <sub>2</sub> O	0,87	1,18	1,35	1,48	1,23	1,22	3,20	1,47	2,55	1,61	3,50	2,53	0,36	1,78	2,13	3,33	3,76
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,35	0,41	0,35	0,50	0,37	0,94	0,92	0,86	0,88	0,94	0,91	0,12	1,30	0,86	0,62	1,04
MnO	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,15	0,18	0,15	0,11	0,16	0,14	0,08	0,16	0,14	-	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,13	0,11	0,14	0,17	0,13	0,28	0,25	0,22	0,15	0,28	0,16	0,14	0,23	0,12	-	0,13
P.F	0,63	0,95	1,21	1,34	1,26	1,07	7,94	17,65	5,16	7,57	7,75	5,83	0,98	12,94	8,22	-	6,01
CIA	73,62	72,59	71,85	71,46	72,58	72,42	80,10	92,49	79,42	85,80	80,97	78,70	46,75	89,01	79,15	-	-
Ba	175	275	296	323	264	267	588	435	427	297	630	479	584	402	480	550	650
Zr	104	146	179	132	305	173	200	416	366	529	173	353	89,7	1230	420	190	210
Rb	31	42	49	54	46	44	155	76	113	74	167	118	12	89	100	112	160
V	22	29	37	39	40	33	125	83	95	82	143	103	17	74	90	107	150
Sr	32	48	60	63	59	53	103	37	80	56	106	93	38	53	71	350	200
Zn	19,3	24,3	31	40	33	29,4	75	59	70	51	83	82	20,3	57	62,1	71	85
Y	8,8	12,7	13,8	13,8	15,4	12,9	34	40	34	29,4	32	36	5,4	59	34	22,3	27,6
Cu	12,3	7,9	16,3	22,4	12,2	14,2	20,3	8,1	22,3	29,1	23,6	37	23,8	9,5	21,7	25,3	50
Nb	7,7	10,6	12,0	10,4	13,1	10,8	21,5	27,8	19,7	23,2	21,4	20,7	3,2	42,3	22,5	12,2	19,1
Ga	5,1	6,5	7,3	8,4	6,9	6,8	22,6	25,1	17,9	16,4	24,8	18,5	2,3	28,3	19,5	17,0	20,0
Pb	4,5	5,3	6,5	7,9	6,5	6,1	14,5	22,7	16,6	15,8	19	15	2,4	20,7	15,8	17,3	20,4
Co	4,7	6,6	7,9	9,1	8,4	7,3	15,6	19,9	15,6	8,7	16,6	15,7	2,7	11,5	13,1	17,2	23,5
Th	3,1	3,9	4,9	4,7	5,6	4,4	13,5	20,4	12,8	14,8	16,1	13	1,8	26	14,8	10,7	14,6
Hf	2,4	3,9	4,5	3,5	7,3	4,3	5,4	11,1	9,2	13,0	4,5	9,5	2,4	33,2	11,2	5,8	5,4
Sc	2,2	3,4	4,2	4,6	4,7	3,4	16,3	14,9	13,6	9,7	18,4	13,5	1,6	14	12,3	13,6	16,8
As	4,2	5,3	4,8	6,0	4,2	4,9	10,1	0,9	8,3	4,2	11,1	9,4	0,5	3,4	5,9	1,5	-
Cs	1,1	1,5	1,8	2,1	1,9	1,7	10,5	5,1	7,7	5,8	12,9	7,7	0,3	4,5	6,8	4,6	15,0
Au	2,5	4,1	1,8	1,7	1,5	2,3	3,5	4,5	2,4	3,2	1,9	2,4	2,0	3,5	2,8	-	-
U	0,9	1,2	1,3	1,4	1,5	1,3	3,2	5,1	3,3	3,9	3,5	3,5	3,8	6,8	4,1	2,8	3,1
W	0,8	0,8	1,0	1,6	1,0	1,0	2,9	3,2	2,4	2,5	3,2	2,7	0,5	3,2	2,6	-	2,7
Ta	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	1,4	2	1,3	1,8	1,5	1,5	0,2	2,8	1,6	-	-
Al/Pb	4234	4972	4510	3959	4331	4401	6649	4879	4355	4190	5451	4915	2536	4678	4682	4000	-
Zr/Co	22,0	22,2	22,6	14,5	36,3	23,9	36,3	12,8	20,9	23,5	66,1	10,8	22,5	33,2	28,3	11,1	9,1
La/Th	3,7	5,0	4,4	3,9	4,2	4,4	4,2	2,8	2,5	2,6	2,4	2,5	2,9	2,9	2,8	1,7	1,6
Th/Yb	3,4	3,3	3,5	3,5	3,6	3,5	3,6	3,9	4,3	3,6	4,3	4,9	3,4	3,2	3,9	-	0,6
Th/U	3,4	3,3	3,8	3,4	3,7	3,5	3,7	4,2	4,0	3,9	3,8	4,6	3,7	0,5	3,6	0,6	0,6
Th/Co	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,7	0,9	1,0	0,8	1,9	1,0	0,8	0,7	1,0	0,6	0,7
Th/Pb	0,7	0,7	0,8	0,6	0,9	0,7	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	2,8	2,6
La/Co	2,4	2,9	2,7	2,0	2,8	2,6	2,8	2,4	2,6	2,1	4,4	2,5	2,4	1,9	2,6	4,8	5,2
Nd/Pb	2,6	3,8	3,5	2,4	3,8	3,2	2,6	1,9	2,0	2,0	2,1	2,4	2,2	2,8	2,2	1,3	1,6
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	19,7	19,8	16,0	18,5	18,7	18,5	19,6	20,0	18,4	19,0	18,4	19,1	19,0	21,6	19,4	19,2	-
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	16,1	15,2	13,0	15,7	15,5	15,1	15,3	18,2	16,7	15,2	15,3	15,1	17,5	18,0	16,4	15,7	-
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	43,6	40,2	38,5	38,7	39,2	40,1	40,5	46,7	41,2	37,2	37,1	41,7	43,3	42,3	41,3	39,5	-

Md: média; MAD: rio Madeira; SAM: rio Sampaio; ARI: rio Aripuanã; MAN: rio Manicoré; MAR: rio Marmelos; ANT: rio Antônio; PUR: rio Puruzinho; MAC: rio Machado; JAM: rio Jamari; TRI: Tributários; Be, Ni, Sn, Ag, Bi, Cd, Hg, Mo, Sb, Se, Tl < 0,01 mg kg<sup>-1</sup>; - valor não disponível na literatura.

Tabela 4. Elementos terras raras ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e razões de elementos dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários, comparados com a CCS e PAAS de Taylor e McLennan (1985).

Ptos Local	1 MAD	2 MAD	3 MAD	4 MAD	5 MAD	Md MAD	6 SAM	7 ARI	8 MAN	9 MAR	10 ANT	11 PUR	12 MAC	13 JAM	Md TRIB	Md CCS	Md PAAS
La	11,4	19,4	21,6	18,1	23,6	18,8	37,5	51,6	33,4	34,8	40,7	37,2	5,2	67,4	38,5	30	38,2
Ce	24,4	42,6	47,2	38,7	51,5	40,9	77,8	98,3	70,1	69,5	83,3	77,9	10,3	152	79,8	64	79,6
Pr	2,9	5,3	5,9	4,7	6,3	5,0	9,5	11,9	8,5	8,2	10,1	9,3	1,3	15,7	9,3	7,1	8,8
Nd	11,5	20,4	22,9	18,6	24,4	19,6	37,0	43,6	33,4	31,4	40,8	35,9	5,2	58,0	35,7	26	33,9
Sm	2,3	3,7	4,2	3,5	4,7	3,7	7,1	8,0	6,6	5,9	7,7	6,9	0,9	10,8	6,7	4,5	5,5
Eu	0,5	0,8	0,9	0,7	0,9	0,7	1,4	1,5	1,3	1,1	1,5	1,4	0,4	1,6	1,3	0,8	1,0
Gd	1,9	3,1	3,4	3,0	3,5	3,0	6,6	7,3	6,3	5,2	6,9	6,7	0,8	10,0	6,2	3,8	4,6
Tb	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9	0,9	0,1	1,5	0,9	0,6	0,7
Dy	1,6	2,3	2,6	2,5	2,8	2,3	6,0	7,1	6,0	4,9	6,0	6,3	0,9	10,1	5,9	3,5	4,6
Ho	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	1,2	1,5	1,2	1,1	1,2	1,3	0,2	2,1	1,2	0,8	0,9
Er	0,9	1,3	1,4	1,4	1,6	1,3	3,6	4,5	3,5	3,3	3,5	3,8	0,5	6,4	3,6	2,3	2,8
Tm	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,6	0,5	0,4	0,4	0,5	0,1	0,9	0,5	0,3	0,4
Yb	0,9	1,2	1,4	1,3	1,5	1,3	3,4	4,7	3,6	3,4	3,3	3,8	0,6	6,8	3,7	2,2	2,8
Lu	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,1	1,0	0,6	0,3	0,4
$\Sigma\text{ETR}$	59,1	101	113	94	122	98	193	242	176	170	207	193	26,5	344	194	146	183
Eu/Eu <sup>*a</sup>	0,003	0,007	0,006	0,007	0,006	0,006	0,006	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,026	0,007	-	-
Eu/Eu <sup>*b</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,9	0,7	1,0	-	-
Eu/Eu <sup>*c</sup>	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	0,5	0,7	-	-
(La/Yb) <sub>N</sub> <sup>a</sup>	7,9	9,3	9,2	8,2	9,5	8,9	7,0	7,3	6,3	7,2	7,5	6,6	6,2	7,5	7,2	-	-
(La/Yb) <sub>N</sub> <sup>b</sup>	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	-	-

Md: média; MAD: rio Madeira; SAM: rio Sampaio; ARI: rio Aripuanã; MAN: rio Manicoré; MAR: rio Marmelos; ANT: rio Antônio; PUR: rio Puruzinho; MAC: rio Machado; JAM: rio Jamari; TRI: Tributários; Eu/Eu<sup>\*a</sup>: normalizados em relação a crosta continental superior; Eu/Eu<sup>\*b</sup>: normalizados em relação ao PAAS (folhelhos australianos pós-arqueanos); Eu/Eu<sup>\*c</sup>: normalização pelos condritos de Haskin *et al.* (1968); (La/Yb)<sub>N</sub><sup>a</sup>: normalizados em relação aos condritos; (La/Yb)<sub>N</sub><sup>b</sup>: normalizados em relação aos PAAS; - valor não disponível na literatura.

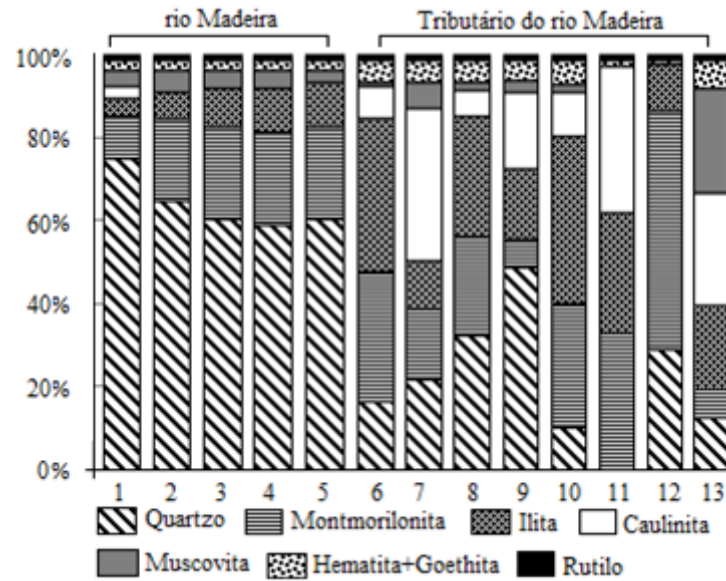
Tabela 5. Carga do primeiro componente principal da química dos sedimentos de fundo da bacia do Madeira.

Variáveis	CP1	Variáveis	CP1	Variáveis	CP1
SiO <sub>2</sub>	0,97	Zn	-0,86	La	-0,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,97	Y	-0,97	Ce	-0,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,96	Cu	-0,10	Pr	-0,96
MgO	-0,55	Nb	-0,93	Nd	-0,97
CaO	0,26	Ga	-0,99	Sm	-0,97
Na <sub>2</sub> O	-0,23	Pb	-0,96	Eu	-0,98
K <sub>2</sub> O	-0,72	Co	-0,84	Gd	-0,99
TiO <sub>2</sub>	-0,99	Th	-0,97	Tb	-0,98
MnO	-0,93	Hf	-0,69	Dy	-0,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,82	Sc	-0,95	Ho	-0,98
P.F	-0,86	As	-0,36	Er	-0,97
Ba	-0,48	Cs	-0,76	Tm	-0,95
Zr	-0,68	Au	-0,44	Yb	-0,95
Rb	-0,79	U	-0,79	Lu	-0,96
V	-0,84	W	-0,97	V. total	72%
Sr	-0,50	Ta	-0,93		

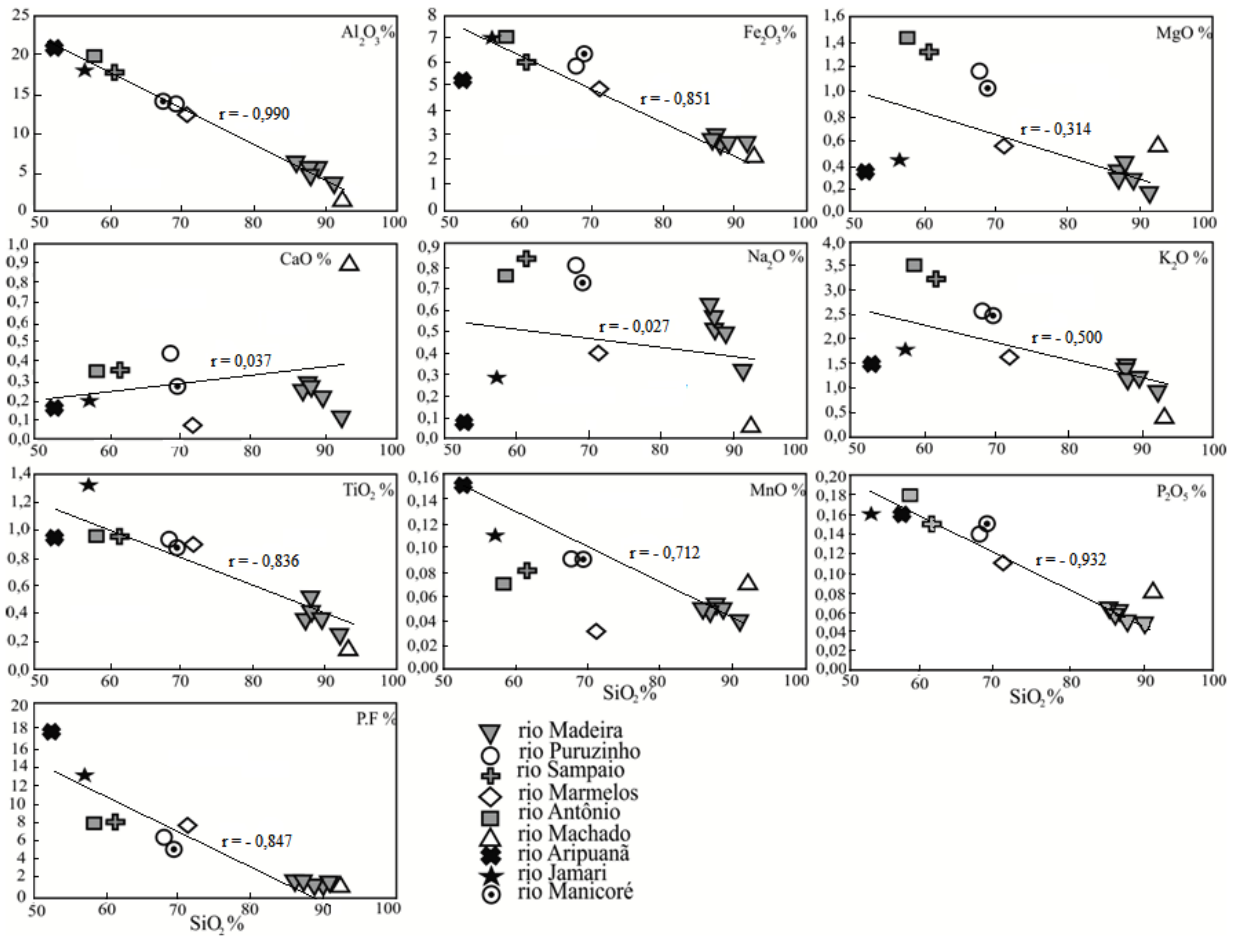
V. total – variância total



**Figura 1.** Mapa geológico e localização das amostras da região estudada.

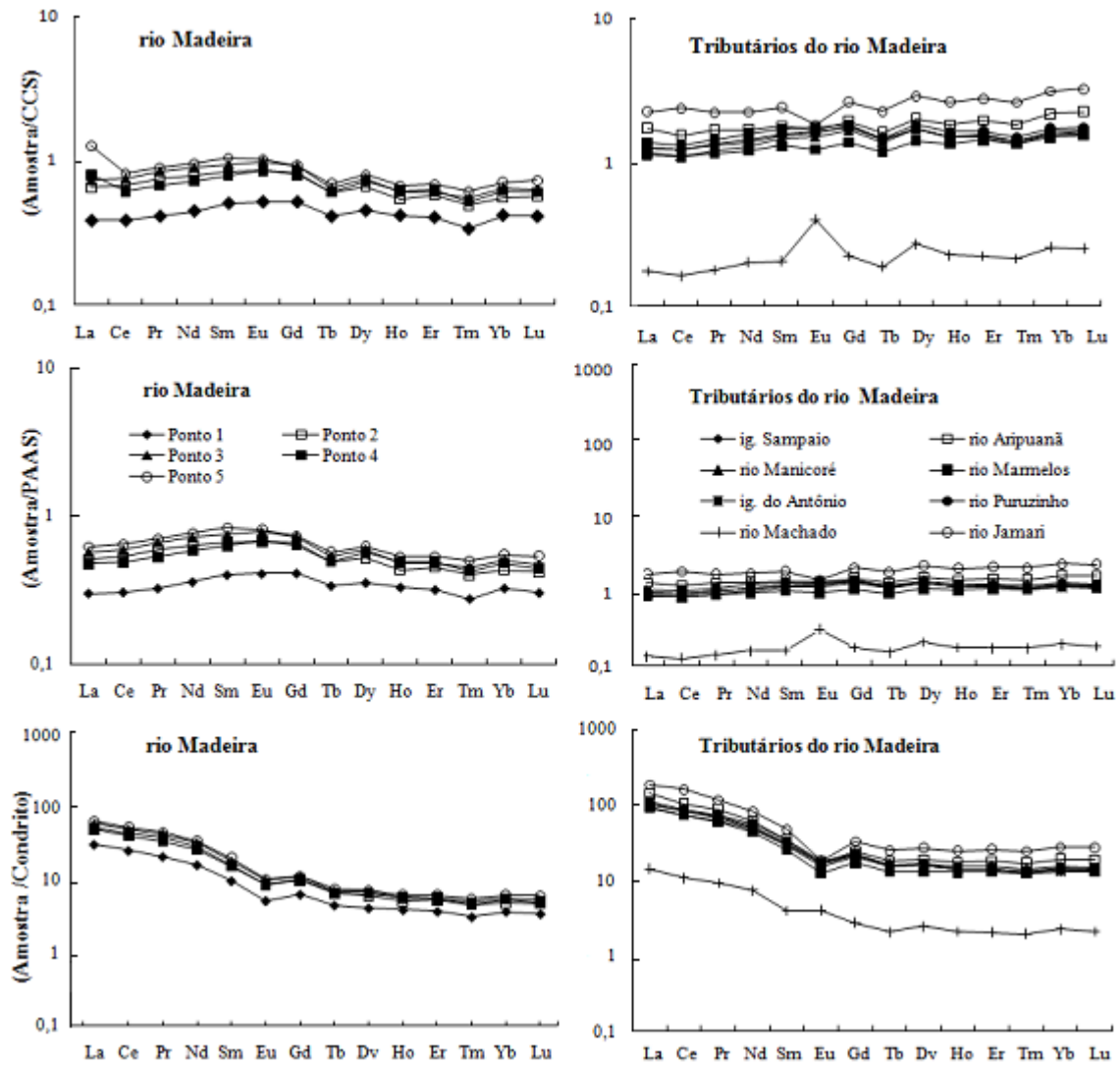


**Figura 2.** Composição mineralógica dos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus principais tributários (1 a 5 rio Madeira, 6 rio Sampaio, 7 rio Aripuanã, 8 rio Manicoré, 9 rio Marmelos, 10 rio Antônio, 11 rio Puruzinho, 12 rio Machado e 13 rio Jamari); Q – Quartzo, H+G – Hematita+Goethita, Mu – Muscovita, C – Caulinita, I – Ilita, Mt- montmorilonita.

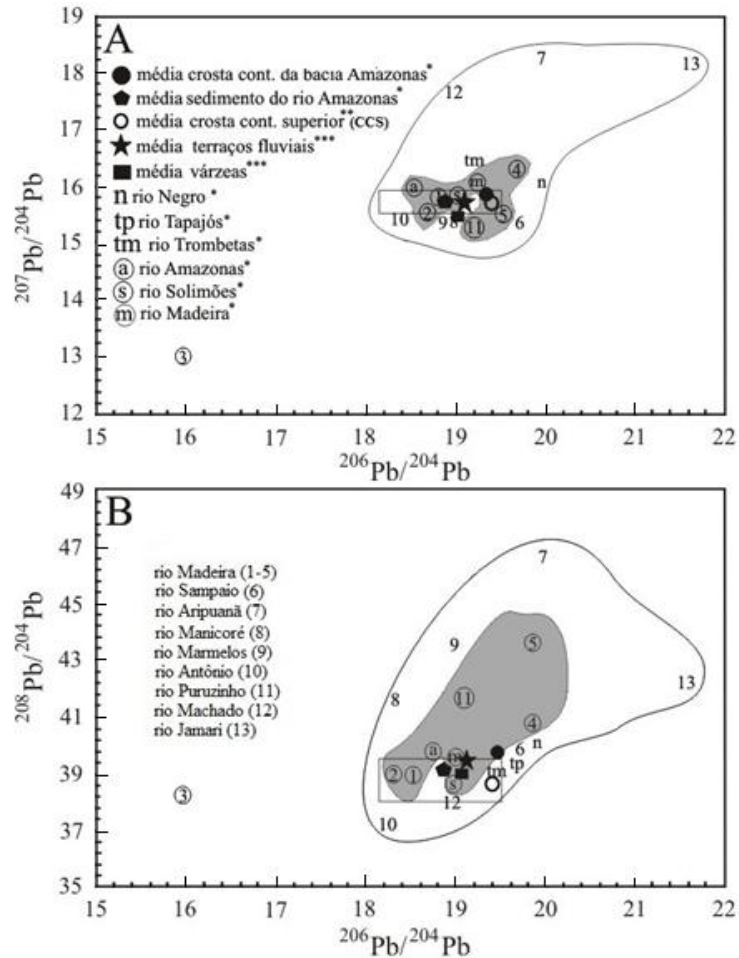


**Figura 3.** Variações dos elementos *versus*  $\text{SiO}_2$  dos sedimentos de fundo do rio Madeira e de seus tributários.





**Figura 4.** Fracionamento dos elementos-traços em relação a CCS e ao PAAS de Taylor e McLennan (1985); aos condritos de Haskin *et al.* (1968) do rio Madeira e seus principais tributários. Au, As e Ta não foram normalizados pelos PAAS por não terem valor de referência.



**Figura 5.** Diagramas de correlações:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  nos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus principais tributários; \*Allègre *et al.* (1996); \*\*Taylor e McLennan (1985); \*\*\* Horbe e Trindade (2009), número e letras dentro do círculo representam os sedimentos de rios de água branca e os demais rios de água preta. O retângulo representa o campo de variação da composição isotópica do Pb de sedimentos de rio segundo Millot *et al.* (2004), média da crosta continental superior (CCS) de Taylor e McLennan (1985).

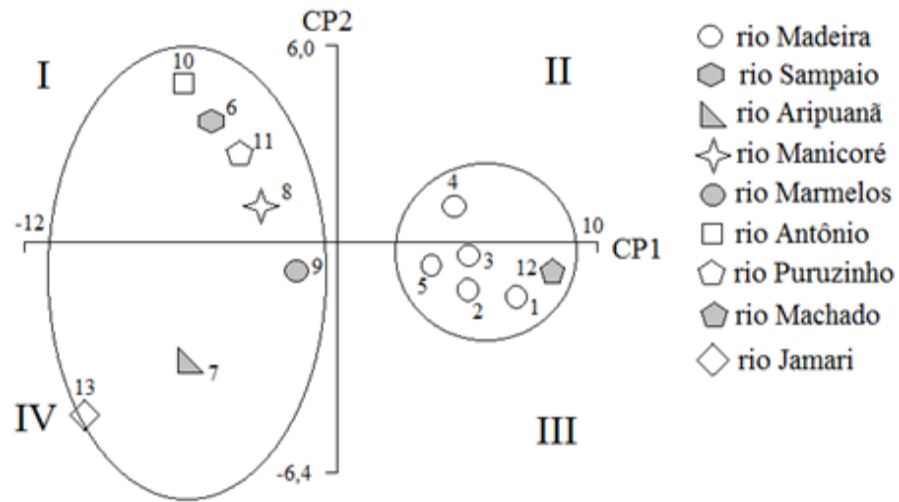


Figura 6. CP1 versus CP2 das amostras de sedimentos de fundo da bacia do Madeira.

### **3. HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DO MÉDIO E BAIXO RIO MADEIRA E SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS – AMAZONAS – BRASIL**

#### **Hydrochemistry of waters of the middle and lower Madeira River and its main tributaries - Amazonas – Brazil**

Maria Mireide Andrade QUEIROZ<sup>1</sup>, Adriana Maria Coimbra HORBE<sup>2</sup>, Candido Augusto Veloso MOURA<sup>1</sup>, Marco Antonio Galarza TORO<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, curso de Pós-Graduação. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail: mireidequeiroz@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências. Av. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000 - Japiim. CEP: 69077-000 Manaus, AM. e-mail: ahorbe@ufam.edu.br

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail: candido@ufpa.br

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail: antogt@ufpa.br

## **Resumo**

Neste trabalho é abordada a química das águas, com base em dados sazonais e mensais, do rio Madeira e de seus afluentes, entre a cidade de Humaitá e sua foz, no rio Amazonas, com o objetivo de compreender como processam e quais as influências a que estão submetidos às águas dos grandes rios da Amazônia, como o rio Madeira, cujas nascentes estão nos Andes, enquanto seus afluentes provêm de rochas cratônicas. Foram analisados os íons maiores, os elementos-traço, incluindo os ETR e isótopos de Sr nos períodos hidrológicos de vazante, cheia e transição para a seca, entre 2009 e 2010. Há um aparentemente controle do ciclo hidrológico na química das águas, mas que atua de modo diferenciado segundo a ordem de grandeza dos elementos dissolvidos, pois tanto na água do rio Madeira como na dos seus tributários, a maioria dos elementos-traço têm maior diluição no período de cheia, enquanto para os ETR isso ocorre no período de vazante, assim como a razão isotópica do Sr é menor também nesse período. As águas mais concentradas do Madeira estão relacionadas as suas nascentes nos Andes que libera maior quantidade de material em suspensão que, por troca iônica ou dissolução, contribui para o aumento da carga dissolvida. Os tributários provenientes do ambiente cratônico do sul da Amazônia têm baixa capacidade erosiva, portanto geram águas mais diluídas.

**PALAVRAS-CHAVE:** rio Madeira, química de águas, íons maiores e isótopos de Sr.

## **Abstract**

In this paper discussed the chemistry of waters based on a monthly and seasonal data of Madeira river and his tributaries from Humaitá to mouth between in state of Amazonas, Brazil, in order to understand how process and what influences they are submitted to the waters of the great rivers of the Amazon, such as the Madeira River, whose headwaters are in the Andes, while its tributaries come from cratonic rocks. There were analyzed major ions, trace elements, including the REE and isotopes of Sr in three hydrological periods: drought, flood and the transition drought for between 2009 and 2010. Apparently, there control of the hydrological cycle in water chemistry, but it operates in a different mode, according on the magnitude sequence of the elements dissolved, because the water as well as Madeira's tributaries most trace elements have lower concentrations in flood period, while for the REE that occurs in drought as well as the Sr isotope ratio is also lower in this period. There is a vegetal and geological influence on chemistry of the water quite evident in the difference between waters of Madeira from the Andes and the tributaries from the stable cratonic

environment of southern Amazonia which has low erosive capacity, therefore it generates more diluted waters.

**KEYWORDS:** Madeira river, chemical water, main elements and Sr isotopes.

## 1 Introdução

O rio Madeira, afluente do rio Amazonas, com aproximadamente 1.450 km de extensão, corta a porção sudoeste do Estado do Amazonas. Tem nascente na Bolívia, a partir da confluência dos rios Guaporé, Mamoré, Beni e Madre de Dios, sendo classificado como de água branca devido à grande carga de sedimentos em suspensão (Sioli, 1968) e ao longo do seu curso recebe inúmeros afluentes de águas pretas (Abunã, Jaci-Paraná, Candeias do Jamari, Machado, Marmelos, Aripuanã, Canumã, Madeirinha e Acará). Suas águas drenam rochas da cordilheira dos Andes, do cráton Amazônico e da bacia do Amazonas, enquanto ao longo das suas margens desenvolvem-se vastas planícies aluviais formadas a partir da deposição de sedimentos carregados pelas drenagens (Figura 1).

Estudos pontuais sobre a composição química da água e sedimentos do rio Madeira foram realizados por Gibbs (1967), Martinelli *et al.* (1993), Lyons e Bird (1995), Gaillardet *et al.* (1997), Elbaz-Poulichet *et al.* (1999), Benedetti *et al.* (2003), Mortatti e Probst (2003), Seyler e Boaventura (2003), Seyler *et al.* (2003), Tardy *et al.* (2005), Dosseto *et al.* (2006 e 2006b), Guyot *et al.* (2005), especialmente no seu alto curso, na Bolívia. Estes estudos indicam que a carga dissolvida apresenta pH próximo ao neutro, alta concentração de Ca+Mg, superior aos de Na+K, o que é típico de águas brancas. Sr, Mo, U, Mn e Ba são os elementos-traço com maiores concentrações, mais elevadas do que a maioria de outros rios do mundo (Elbaz-Poulichet *et al.* 1999). Os sedimentos em suspensão e os da planície de inundação são constituídos de argilominerais dos grupos da illita, caulinita e esmectita com Si, Al e K.

Rios como o Madeira, com centenas de quilômetros de extensão, que cortam unidades geológicas e morfoestruturais distintas e por serem as principais vias por onde os produtos de erosão dos continentes alcançam os oceanos, são ideais para entender como ocorrem os processos de interação rocha-água nos continentes. Nesses processos, a composição química e isotópica dos produtos transportados pelos rios são influenciados por vários fatores, que incluem: 1) composição das rochas ígneas e sedimentares presente na área de estudo; 2) taxa de intemperismo das rochas na bacia de drenagem; 3) atividades antropogênicas, e 4) aportes eólicos e glaciais (Goldstein e Jacobsen, 1988). Portanto, a química das frações transportadas pelos rios, a particulada que representa o produto da erosão e a dissolvida, que resulta da dissolução das rochas e do aporte atmosférico, permite identificar os processos envolvidos (Negrel *et al.* 1993, Fralick e Kronberg 1997).

Com o objetivo de compreender como esses processos ocorrem no ambiente tropical da Amazônia, verificar como se processam as variações ao longo dos grandes rios e as

influências das diversidades geológicas e ambientais, foi selecionado o rio Madeira, no trecho que se estende da cidade de Humaitá até sua confluência com o rio Amazonas (Figura 1).

## 2 Caracterização da Área de Estudo

A região de estudo engloba parte do rio Madeira, no trecho entre a cidade de Humaitá e sua foz, no rio Amazonas, e os seus tributários Marmelos, Manicoré, Aripuanã, Canumã, pela margem direita, e os rios Acará e Madeirinha, pela margem esquerda (Figura 1). Os rios da margem direita são mais extensos, com centenas de quilômetros de extensão, e nascentes nos estados do Mato Grosso, Rondônia e sudeste do estado do Amazonas, enquanto os afluentes da margem esquerda têm poucas dezenas de quilômetros.

O clima da região é quente e úmido, com temperatura média anual entre 24-26 °C, sendo recoberta por floresta densa, com árvores de grande porte. De acordo com dados pluviométricos obtidos entre 1982 e 2009 pela ANA (Agência Nacional de Águas), em Humaitá a estação de maior pluviosidade, ou de cheia, se estende de outubro a abril e a de menor pluviosidade, ou de seca, de junho a agosto. A precipitação média anual é de 3200 mm, com máximo de 5500 mm no mês de março e mínima de 900 mm em julho. A umidade relativa do ar é em média de 77% na estação seca e 88% na chuvosa.

O rio Madeira drena três unidades morfo-estruturais principais: a cordilheira dos Andes (15%), o escudo Brasil-Central (41% da bacia) e a planície Amazônica (44%), com litologia e geomorfologia distinta. A porção estudada da bacia do rio Madeira, entre Humaitá e a sua foz, no rio Amazonas, está inserida nas duas últimas unidades, que incluem rochas ígneas e metamórficas do Grupo Colider (*riolitos, andesitos e brechas*), Suite Intrusiva São Romão (*granitos, metagranitos e gnaisses calcialcalinos*), Suite Intrusiva Serra da Providência (*granito, charnockito, mangerito e rochas máficas*), Complexo Jamari (*ortognaisse tonalítico, quartzo-diorito, gnaisse calcissilicático e micaxisto*) do paleoproterozóico e as sedimentares do Grupo Alto Tapajós (*arenitos, siltitos e calcários*) e das formações Alter do Chão (*arenitos e conglomerados*), Içá (*arenitos, argilitos, linhitos e turfa*) e os depósitos quaternários (*silte, areia e seixos*) (CPRM 2006). As formações Alter do Chão, Içá e os depósitos quaternários ocorrem no baixo curso dos afluentes e ao longo do rio Madeira.



### 3 Materiais e Métodos

A química das águas do rio Madeira e de seus afluentes foi determinada com base em amostras mensais e sazonais, entre agosto de 2009 e maio de 2010. Nesse período foram coletadas: 1) amostras de água do rio Madeira nas proximidades da cidade de Nova Olinda do Norte (latitude Sul 03° 53'23,3", longitude Oeste 59° 06'50,5") entre outubro de 2009 e agosto de 2010 (11 meses); 2) 39 amostras de água ao longo do rio Madeira e de seus principais tributários (Canumã, Madeirinha, Aripuanã, Manicoré, Marmelos e Acará) entre a cidade de Humaitá e a foz, no rio Amazonas, em agosto de 2009 (estação seca), fevereiro de 2010 (estação cheia) e maio de 2010 (transição para seca) (Tabela 1).

As amostras foram retiradas de jusante para montante, aproximadamente 15 centímetros de profundidade, em garrafas de polietileno de 1 litro previamente desmineralizadas com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3^-$ ) a 25% (v/v), lavadas com água deionizada e secas. Durante a amostragem os recipientes foram lavados três vezes com a própria amostra.

Após a coleta, as amostras foram filtradas com seringas de unidades filtrantes descartáveis com membrana de poros de 0,45 $\mu\text{m}$ . Foram separadas três alíquotas de cada amostra em frascos de polipropileno de 100 ml, previamente tratados com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 25% (v/v), lavados com água deionizada e secos. Nas alíquotas reservadas para as determinações de cátions e ânions foram adicionados aproximadamente 0,02 g de timol (para preservação dos íons) e não amostras para os elementos-traço, duas gotas ácido nítrico da MERCK bidestilado.

Nas amostras foram determinados pH, condutividade elétrica (potenciometria), turbidez (turbidimetria),  $\text{HCO}_3^-$  (titulometria) uma vez que esses parâmetros se modificam rapidamente. A determinação de  $\text{SiO}_2$  foi realizada por espectrofotometria no Laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Os cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) foram determinados por cromatografia iônica no Laboratório de Geoquímica, do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas. Para aferir-se a qualidade das análises, utilizaram-se padrões DIONEX, além de amostra de referência do INPA, que possui controle de análises com base em certificados internacionais.

Os elementos-traço (S, Al, Fe, P, Sb, Sr, Ba, Zn, Br, Mn, Ti, B, Rb, Cu, Li, Sc, Ni, Co, Cr, V, As, Se, Pb, Mo, Pd, Y, Hg, In, Tb, Tl, Pt, Re, Rh, Nb, Cs, Hf, Zr, U, W, Ta, Ag, Au, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Ru, Sn, Te, Th) e ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) foram analisados por ICP-MS na Acme Analytical Laboratories LTD, em Vancouver, no

Canadá. A acurácia e precisão dos resultados foram aferidos com amostras-padrão utilizadas pelo laboratório.

A normalização do balanço das cargas inorgânicas (NBCI), e o total de sólido dissolvido (TSD), foram calculados por meio das equações abaixo, onde meq L<sup>-1</sup> significa mili equivalente por litro.

$$\text{NBCI} = (\Sigma \text{ meq L}^{-1} \text{ cátions} - \Sigma \text{ meq L}^{-1} \text{ ânions}) / \Sigma \text{ meq L}^{-1} \text{ cátions}) \text{ e}$$

$\text{TSD} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{SiO}_2)$  respectivamente.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Parâmetros Físicos e Químicos

No rio Madeira a dinâmica sazonal controla o pH, a condutividade e a turbidez (Tabela 1). Os dois primeiros são mais altos na seca e mais baixos na cheia, enquanto a turbidez é mais elevada na transição para a seca e similar e mais baixa na cheia e na seca. Apesar de entre os tributários a variação do pH, condutividade e turbidez serem acentuadas, a sazonalidade não provoca o mesmo efeito que nas águas do Madeira, pois a variação do pH é menos marcante entre as estações, e ao contrário das águas do Madeira, a condutividade é menor na seca. Apenas a turbidez acompanha a água do Madeira.

O HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> é o íon dominante em praticamente todas as águas e nas três estações do ano estudadas, é seguido geralmente pelo Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e SiO<sub>2</sub> em proporções similares nas águas do Madeira e pela SiO<sub>2</sub> na dos tributários (Figura 2). Ao longo do Madeira as águas são quimicamente homogêneas, o mesmo ocorre durante o ano nas coletadas em Nova Olinda do Norte, diferencia-se apenas a transição para a seca pela maior proporção de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A química das águas dos tributários apresenta variação mais acentuada (Figura 2), especialmente no Ca<sup>2+</sup> muito baixo (<2%) no Marmelos na seca e em compensação muito elevado na cheia no Manicoré (22%). A água do Aripuanã destaca-se pela elevada proporção de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na transição para a seca (36%). Os demais íons (Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>) representam menos que 10% da composição química das águas.

O ambiente geológico por onde percolam as águas, com forte influência andina para o rio Madeira e cratônica para os tributários, controla a variação química das águas e é sintetizada pela relação Si/(Na+K-Cl). Razões inferiores a 2 identificam as águas do Madeira e maiores a 2 as dos tributários (Tabela 1). Na seca, período de águas mais diluídas, essa diferenciação é mais evidente que na cheia e na transição para a seca, quando o SiO<sub>2</sub> é mais elevado.

O conjunto das características químicas dos rios mostra que, enquanto as águas do Madeira são tipicamente bicarbonatadas-cálcicas, e dos seus principais tributários têm tendência mais bicarbonatada-sódico-potássica (Figura 3). Essa tendência e a composição química como um todo, é compatível com os registrados por Stallard e Edmond, (1983, 1987); Konhauser *et al.* (1994); Gaillardet *et al.* (1997); Kűchler *et al.* (2000); Seyler e Boaventura (2003) e Queiroz *et al.* (2009) em rios similares da Amazônia.

Na química das águas do Madeira há tendência para equilíbrio de cargas ( $NBCI \cong 2$ ) exceto na cheia quando aumenta a carga positiva na porção entre a montante do Aripuanã e próximo a confluência com o Canumã (pontos 3, 4, 6 e 8). Nos tributários há predominância de ânions sobre cátions na proporção de até 3:1, ocasionando maior valor de NBCI, especialmente na estação seca no rio Madeirinha e Marmelos. Normalmente esse desequilíbrio de cargas é atribuído aos íons orgânicos, como formaldeídos, acetatos e oxalatos identificados nos cromatogramas, mas não quantificados.

Na transição para a seca há tendência de aumento de carga positiva com equilíbrio apenas no Madeirinha (Tabela 1). O total de sólidos dissolvidos na água (TDS) indicou águas um pouco mais diluídas na transição para a seca no rio Madeira, apesar da turbidez ser mais elevada, com aumento de concentração à medida que o rio enche, como indicam as amostras mensais em Nova Olinda do Norte. Ao longo do rio Madeira a variação de TDS é mais significativa na cheia, especialmente a jusante de Humaitá, mas não há padrão entre as estações (Tabela 1).

As águas dos tributários são mais diluídas, especialmente na seca, que as do Madeira, exceto, em relação ao Madeirinha na cheia e ao Acará na cheia e na transição para a seca. O Canumã tem água diluída também na transição para a seca e o Marmelos tem TDS baixo ao longo do ano (Figura 2). Assim como o pH, condutividade e turbidez e NBCI, o TDS têm variações acentuadas entre os tributários, especialmente na cheia.

#### 4.2 Elementos-traço

Os elementos-traço foram analisados em amostras de água coletadas nos regimes de vazante, cheia e transição para vazante no rio Madeira e em seus tributários. Desses elementos, exceto os ETR que serão discutidos a seguir, Al, Fe, P, Sb, Sr, Ba, Zn, Br, Mn, B, Rb, Cu, Li apresentam em geral teores mais elevados que  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto Ni, Co, Cr, V, As, Se, Pb, Mo, Y, Tl, Cs, Zr e U estão entre 0,1 e  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os demais elementos (Th, Te,

Sn, Ru, Ge, Ga, Cd, Bi, Be, Au, Ag, Ta, W, Hf, Nb, Rh, Re, Pt, Tb, In, Hg, Pd, Se, Sc e Ti) estão abaixo do limite de detecção (Tabela 2).

O conteúdo desses elementos-traço varia entre os regimes e entre as drenagens, com a água do Madeira apresentando concentrações mais elevadas do que a dos tributários (Tabela 2). No rio Madeira a distribuição dos elementos-traço é em geral homogênea, observando-se anomalias positivas entre os pontos de amostragem 8, próximo a foz do rio Aripuanã, e 10, próximo à foz do rio Manicoré. No ponto 4, a montante da confluência com o rio Canumã, a amostragem realizada no regime de transição para a vazante também mostrou somatório elevado de elementos-traço (Tabela 2).

Entre os tributários, há maior variação de concentração entre as drenagens, o que provavelmente reflete particularidades do ambiente drenado. A vazante e a transição para a vazante são os regimes onde as águas mostram maior concentração de elementos-traço, especialmente no rio Acará, na vazante, e no rio Marmelos, na transição para a vazante. Tanto nas águas do rio Madeira como nas dos tributários, as concentrações de elementos-traço são mais diluídas na cheia, quando a pluviosidade é maior (Tabela 2). Essa tendência difere da apresentada pelos íons maiores, que têm maior diluição no regime de transição para a vazante no rio Madeira e no regime de vazante nos tributários.

Os teores dos elementos-traço também variam entre os pontos de amostragem no rio Madeira. O Al, P, Sr e Br tendem a ser mais concentrados no regime de vazante, Mn no de cheia e Zn e Fe na transição para o regime de vazante. Os demais elementos, com baixa concentração, praticamente não variam. Os tributários seguem em parte o padrão do rio Madeira, com Al, P, Sr e Br em geral mais elevados na vazante, enquanto Zn e Fe, além de Ba, Sr, Mn, B, Cu e Li, na transição para a vazante (Tabela 2).

Apesar das águas do rio Madeira e dos seus tributários drenarem ambientes geológicos distintos não existem variações nos teores dos elementos-traço que indiquem essa diferença, exceto o fato de que as águas do rio Madeira apresentam concentrações mais elevadas de elementos-traço. Somente as amostras de água do rio Acará, com maior concentração em Li no regime de vazante, tende a se assemelhar as águas do rio Madeira. Segundo Goldstein e Jacobsen (1988), variações nas composições químicas das águas são consequência da forte influência do pH e dos íons maiores sobre o comportamento químico dos elementos-traço.

Apesar da variação na concentração dos elementos-traço, os padrões de normalização em relação à crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) que também representam a composição média da crosta continental superior (Taylor e McLennan 1985), indicam empobrecimento. Não há diferença na química das águas entre o

Madeira e os tributários em relação a CCS e PAAS, apesar de drenarem de ambientes geológicos diferentes (Tabela 2 e Figura 4).

#### 4.3 Elementos Terra Raras

Entre os elementos terras raras, Ce e Nd são os mais abundantes ( $0,04$  até  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), seguidos de La, Sm e Gd ( $<0,01$  até  $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ ), enquanto os demais são inferiores a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 3), o que indica evidente enriquecimento dos de menor número atômico (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em relação aos de maior número atômico (Gd, Dy, Ho, Er e Yb e ). As concentrações dos ETR são mais homogêneas nas águas do Madeira, onde mostram concentrações mais elevadas no período de transição para a vazante, do mesmo modo que se observa nas amostras dos rios Canumã e o Acará. O Aripuanã, Manicoré e Marmelos têm águas mais concentradas na cheia, inclusive em relação aos três períodos analisados no Madeira. A maior diluição está na estação seca, tanto para a água do Madeira quanto para a dos tributários, exceto o ponto oito, próximo a confluência do Aripuanã, pois é mais diluído na cheia, e a concentração na seca e na da transição para a seca é similar. Esse comportamento dos ETR é distinto dos demais elementos-traço em relação Madeira cujos teores são mais baixos estão na cheia. Em relação aos tributários os ETR se assemelham em parte ao comportamento dos demais elementos-traço, pois o Canumã e Acará têm concentrações mais elevadas na transição para a seca.

Os teores normalizados dos ETR mostram o seu empobrecimento em relação aos condritos de Haskin *et al.* (1968), crosta continental superior e aos folhelhos australianos pós-arqueanos de Taylor e McLennan (1985). O padrão das curvas sugere plano-paralelos, com forte empobrecimento dos ETR com maior número atômico (Gd, Dy, Ho, Er, Tm Yb e Lu) e possuem curvas paralelas com leve desvio para os demais períodos (Figura 5).

#### 4.4 Composição Isotópica de Sr

Foi possível determinar-se as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , com erros menores que  $0,00001$ , em todas as amostras das águas do rio Madeira. Quanto aos tributários, estas razões foram determinadas apenas nas amostras de água dos rios Aripuanã, coletadas no regime de vazão, e Acará, coletadas nos regimes de cheia e na transição para a vazante. As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas do rio Madeira variaram entre  $0,716812$  e  $0,718161$ , em amostras coletadas em regime de vazão, quando foram, em geral, menos radiogênicas o que

coincide com a época em que os elementos-traço, nessas amostras, estão em sua maior concentração. Nas amostras de águas do rio Madeira coletadas em regime de cheia, as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  oscilaram entre 0,717927 e 0,723273, e entre 0,719197 e 0,720415 nas amostras coletadas no regime de transição para a vazante. Observou-se que ao longo do rio Madeira as águas são, em geral, mais radiogênicas para jusante.

Nas águas do rio Acará, razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,716743 e 0,717790 em, respectivamente, amostras coletadas em regime de cheia e na transição para a vazante, foram mais baixas do que as obtidas em amostras do rio Madeira para os mesmos períodos. No rio Aripuanã ocorre o inverso, com as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sendo mais elevadas do que no rio Madeira.

As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinadas são similares às encontradas por Gaillardet *et al.* (1997) nas águas dos rios Madeira e Negro, menos radiogênicas que as águas do rio Trombetas (Gaillardet *et al.* 1977), e mais radiogênicas do que as águas do rio Solimões e seus afluentes (Queiroz *et al.* 2009) (Figura 6).

#### 4.5 Discussão e Conclusão

Aparentemente há um controle do ciclo hidrológico na química das águas, mas que atua de modo diferenciado segundo a ordem de grandeza dos elementos dissolvidos, pois tanto na água do Madeira como na dos tributários a maioria dos elementos traços têm maior diluição na cheia, enquanto para os ETR isso ocorre na seca, assim como a razão isotópica do Sr é menor também nesse período. Para os íons maiores a influência do ciclo hidrológico atua de modo distinto, é menos evidente para as águas do Madeira com diluição um pouco maior na transição para a seca, enquanto nos tributários a seca atua mais intensamente na diluição. Essa heterogeneidade química se reflete na dificuldade de determinar associações que caracterizem o comportamento de elementos nas águas como observado por Lajes (2010).

Variações no conteúdo dos elementos em função da dinâmica sazonal foi observada em inúmeros rios (Shiller 1997, Elbaz-Pouliche *et al.* 1999, Smolders *et al.* 2004) e pode estar relacionada, não somente ao volume das águas controlado pela precipitação, mas também a turbulência, fotossíntese, a atividade biológica que controla os processos de oxi-redução, e a disponibilidade de material em suspensão e a matéria orgânica dissolvida, ou seja a química aquática (Elderfield *et al.* 1990, Shiller 1997). Isso torna difícil determinar as causas das variações, contudo a tendência de maior concentração de elementos traços na seca e na transição para a seca sugere aporte das rochas, provavelmente via lençol freático, conforme constatado em outros locais (Cidu e Frau 2009), tanto nas águas do Madeira com na dos

tributários. Os íons maiores e os ETR, mais elevados na cheia, sugerem influência da chuva na lavagem da vegetação e seu escoamento para as drenagens. A ação da água da chuva na solubilização de elementos e aumento de concentração quando em contato com a vegetação foi constatado por Honório *et al.* (2010).

As águas mais concentradas do Madeira estão relacionadas ao ambiente geológico das suas nascentes nos Andes que submetido a intensa erosão, especialmente física, libera maior quantidade de material em suspensão que, por troca iônica ou dissolução, contribui para o aumento da carga dissolvida. Os tributários, provenientes do ambiente cratônico estável do sul da Amazônia, têm baixa capacidade erosiva, portanto geram águas mais diluídas. A maior variabilidade da química das águas dos tributários em relação a maior homogeneidade do Madeira indica provável influência do ambiente geológico, mas que não foi possível caracterizar. Apesar do aporte das águas dos tributários, que exceto os da margem esquerda de menor volume, não foi possível identificar efeito de diluição na química das águas do Madeira para jusante.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto Nacional de Pesquisa na Amazônia (INPA) e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de doutorado da primeira autora e de pesquisa dos demais autores.

### **Referências Bibliográficas**

- Benedetti M. C., Mounier, S., Filizola N., Benaim J., Seyler P. 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major river of the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1363-1377.
- Cidu R., Frau F. 2009. Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: Insights from rivers and streams of Sardinia (Italy). **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 611-623.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Mapa Geológico do Estado do Amazonas. Geologia e recursos minerais do Estado do Amazonas. Sistemas de Informações Geográficas – SIG, Programa Geologia do Brasil. Escala 1: 1.000.000, Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM. Programa Geologia do Brasil, 2006.

- 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 and Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 71-89.
- Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet L., Bourgoïn M., Allegre C. J. 2006. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium series isotopes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 248, p.759-771.
- Elbaz-Poulichet F., Seyler P., Maurice-Bourgoïn L., Guyot J.L., Dupré C. 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). **Mineralogical Magazine**, v. 62, p. 418-423.
- Elderfield H, Upstill-Goddard R., Sholkovitz E. R. 1989. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 971-991.
- Fralick P.W., Kronberg B.I. 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. **Sedimentary Geology**, v. 113, p. 11-124.
- Gaillardet J., Dupré B, Allegre J. C., Negrel P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon river Basin. **Chemical Geology**, v. 142, p. 141-173.
- Gibbs R. J. 1967. Geochemistry of the Amazon River system, parte I. The factor that control the salinity and composition and contraction of the suspended solids. **Geological Society of America Bulletin**, v. 78, p.1203-1232.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution. **Earth and Planetary Sciences Letters**, v. 87, p. 249-265.
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildman T.R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. Ahrens Origin and distribution of the elements, **Pergamon**, v. 1, p. 889-911.
- Honório B.A.D., Horbe A.M.C., Seyler P. 2010. Chemical Composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. **Atmospheric Research**, v. 1, p. 416-425.
- Konhauser K.O., Fyfe W.S., Kronberg B.I. 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. **Chemical Geology**, v. 111, p.155-175.
- Külcher,I.L.; Miekeley N., Forsberg B. 2000. A contribution to the chemical characterization of rivers in the rio Negro basin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 286-292.



- Lages A. S. **Geoquímica da água preta de rios do Município de Apuí, Amazonas**, 2010. 48 f. Dissertação (Mestrados em Geociências) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas.
- Lyons W. B., Tyler S. W., Gaudette H. E., Londg T. 1995. The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing and brine fingering in playa spring zone, Lake Tyrrell, Austrália. **Journal of Hidrology**, v. 187, p. 225-239.
- Martinelli L., Victoria R. L., Dematte J. L. I., Richey J. E., Devol A. H. 1993. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 8, p. 391-402.
- Mortatti J., Probst J. L. 2003. Silicate rock weathering and tmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon Basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chemical Geology**, v. 197, p. 177-196.
- Négre P., Allégre C.J., Dupr, B., Lewin E. 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. **Earth Planet Science Letters**, v. 120, p. 59-76.
- Queiroz M. M. A., Horbe A. M. C., Seyler P., Moura A, C. A. V. 2009. Hidroquímica do rio Solimões entre Manacapuru e Alvarães-Amazonas-Brasil. **Acta Amazônica**, v. 68, p. 48-52.
- Seyler P., Boaventura G. R. 2003. Distribution and partition of trace Metals in the Amazon Basin. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1345-1361.
- Seyler P., Guyot L., Bougoin M., Sondag F., Elbaz-Poulichet F., Etcheber H. 2003. **Origin of trace elements in the Bolivian Amazonian drainage basin**. Departament Geologie et Oceanographie, France, 234 p.
- Shiller A. M. 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi river: Seasonal, interannual, and decadal variability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 4321-4330.
- Sioli H. 1968. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon Region. **Amazoniana**, v. 3. p. 267-277.
- Smolders A. J. P., Hudson-edwards K. A., Van Der Velde G., Roelofs J. G. M. 2004. Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 1745-1758.
- Stallard R. F., Edmond J. M. 1987. Geochemistry of the Amazon. 3. Weathering Chemistry and limits of dissolved inputs. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, p. 8293-8302, 1987.

- Stallard R. F., Edmond J. M. 1983. The influence of Geology and Weathering Environment on the dissolved load. **Journal of Geophysical Research**, v. 88, p. 9671-9688.
- Tardy Y., Bustillo V., Roquin C., Mortatti J., Victoria R. 2005. The Amazon Biogeochemistry applied to river basin management. Part I. Hydroclimatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 1746-1829.
- Taylor, S. R.; McLennan, S. M. 1985. **The Continental Crust: Its Composition and Evolution**. Blackwell, Oxford, 312 p.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros analisados nos pontos amostrados.

Ptos	Local	Coordenadas Geográficas		Estação de vazante - agosto de 2009						Estação de cheia - fevereiro de 2010						Transição para vazante - maio de 2010					
		Latitude	Longitude	pH	C.E. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turb. (NTU)	NBCI	TDS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Si/Na+K-Cl	pH	C.E. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turb. (NTU)	NBCI	TDS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Si/Na+K-Cl	pH	C.E. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turb. (NTU)	NBCI	TDS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Si/Na+K-Cl
1	Madeira	03° 19' 01"	58° 33' 51"	6,0	67,1	21,9	2,1	60,6	1,8	5,7	52,9	21,5	1,9	59,9	1,0	5,2	87,5	48,9	2,1	50,3	1,8
3	Madeira	03° 54' 37"	59° 10' 18"	6,1	83,0	21,7	1,9	53,4	1,9	5,4	56,7	20,5	1,6	55,7	0,5	5,9	76,2	138,1	1,9	43,1	1,4
4	Madeira	04° 23' 04"	59° 36' 53"	6,2	84,8	22,1	1,9	56,1	1,7	5,4	66,8	21,4	1,6	61,7	0,7	5,5	71,7	79,6	2,1	47,0	2,0
6	Madeira	04° 36' 05"	59° 54' 05"	6,0	82,2	24,0	2,0	59,9	1,8	5,5	64,0	22,3	1,6	59,9	0,9	5,8	66,7	110,0	2,1	53,8	1,7
8	Madeira	05° 11' 43"	60° 28' 00"	6,1	94,9	22,4	1,9	59,5	1,7	5,6	73,7	23,1	1,6	70,6	0,8	5,9	79,5	198,1	2,2	61,0	1,6
10	Madeira	05° 48' 27"	61° 22' 17"	6,2	96,0	22,5	1,9	65,6	1,6	5,4	74,9	23,6	1,9	70,5	0,2	5,8	78,2	256,4	2,0	53,6	1,5
13	Madeira	06° 45' 43"	62° 33' 02"	6,4	95,0	23,6	1,9	69,0	1,6	5,7	79,7	23,6	2,1	41,8	1,6	4,9	55,0	21,6	1,9	59,0	1,5
	<b>Média</b>	...	...	...	<b>86,1</b>	<b>22,6</b>	<b>1,9</b>	<b>60,6</b>	<b>1,7</b>	...	<b>67,0</b>	<b>22,3</b>	<b>1,8</b>	<b>60,0</b>	<b>0,8</b>	...	<b>73,5</b>	<b>121,8</b>	<b>2,0</b>	<b>52,5</b>	<b>1,7</b>
2	Canumã	04° 45' 03"	59° 14' 52"	3,2	15,9	1,0	3,4	13,8	2,1	4,2	39,5	6,5	2,9	27,2	1,8	4,2	34,2	1,0	2,5	13,5	0,01
5	Madeirinha	04° 25' 24"	59° 50' 10"	3,9	30,5	18,5	4,4	12,4	3,5	5,6	66,6	15,7	1,5	74,2	0,7	6,0	69,1	119,1	2,0	50,5	1,9
7	Aripuanã	06° 00' 07"	60° 11' 43"	5,1	32,2	3,2	2,1	25,9	3,5	4,7	43,3	2,5	1,7	35,3	1,3	5,1	36,0	12,5	2,8	35,0	0,4
9	Manicoré	05° 51' 50"	61° 23' 15"	4,2	21,8	4,2	2,7	10,6	3,0	3,9	37,4	3,5	1,3	20,1	0,2	4,0	39,8	3,1	2,4	13,9	2,7
11	Marmelos	06° 21' 27"	61° 46' 03"	3,9	14,8	4,9	6,3	14,3	10,0	4,0	25,3	1,7	3,3	15,2	2,6	3,8	32,0	11,7	2,8	12,1	2,5
12	Acará	06° 15' 46"	62° 16' 02"	4,8	28,2	21,2	2,4	24,3	4,4	5,1	64,5	20,6	1,9	69,3	1,2	5,8	82,2	168,5	2,2	52,8	2,4
	<b>Média</b>	...	...	...	<b>40,6</b>	<b>12,4</b>	<b>3,6</b>	<b>16,9</b>	<b>4,2</b>	...	<b>52,9</b>	<b>12,0</b>	<b>2,1</b>	<b>40,2</b>	<b>1,3</b>	...	<b>52,7</b>	<b>57,4</b>	<b>2,4</b>	<b>29,6</b>	<b>1,7</b>

## COLETA MENSAL (NOVA OLINDA DO NORTE-AM)

Meses do ano	Outubro 2009	Novembro 2009	Dezembro 2009	Janeiro 2010	Fevereiro 2010	Março 2010	Abril 2010	Mai 2010	Junho 2010	Julho 2010	Agosto 2010
Pluviosidade (mm)	3050	4100	5200	5300	5200	5500	4600	2800	1100	900	950
pH	6,3	6,2	5,8	5,8	5,4	5,4	5,0	5,9	5,7	5,4	6,4
C.E. ( $\mu\text{S/cm}$ )	71,3	75,0	77,2	95,5	68,2	71,5	68,4	79,8	74,1	81,4	97,4
Turb. (NTU)	19,8	21,6	20,5	20,2	19,3	20,5	19,5	39,0	89,7	38,0	37,7
NBCI	1,1	1,1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TDS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	61,1	71,9	49,8	53,9	46,8	55,1	47,6	56,5	46,3	49,0	71,7

C.E.- condutividade elétrica; **Turb.** - turbidez; **NBCI** =  $(\sum \text{meq L}^{-1} \text{ cations} - \sum \text{meq L}^{-1} \text{ anions}) / \sum \text{meq L}^{-1} \text{ cations}$ ; **TSD** =  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{HCO}_3^{-} + \text{Cl}^{-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{-} + \text{SiO}_2)$ .



Σ	938	784	1045	837	734	791	843	853	858	-	876	528	1322	721	857
---	-----	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	------	-----	-----

- não analisada; Ti <10 µg L<sup>-1</sup>, Se <0,5 µg L<sup>-1</sup>, Pd <0,2 µg L<sup>-1</sup>; Hg, Sc <0,1 µg L<sup>-1</sup>; Th, Te, Sn, Ru, Ge, Ga, Cd, Bi, Be, Au e Ag <0,05 µg L<sup>-1</sup>; Ta, W e Hf <0,02 µg L<sup>-1</sup>; Nb, Rh, Re, Pt, Tb e In <0,01 µg L<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Concentração dos elementos ETR do rio Madeira e de seus principais tributários em µg L<sup>-1</sup>.

Ptos	1	3	4	6	8	10	13	Média	2	5	7	9	11	12	Média
Loc.	Madeira							Madeira	Canumã	Madeirinha	Aripuanã	Manicoré	Marmelos	Acará	Tribut.
La	0,08	0,10	0,04	-	0,13	0,06	0,05	<b>0,08</b>	0,03	0,03	0,07	0,06	0,02	0,04	<b>0,04</b>
Ce	0,24	0,18	0,14	-	0,36	0,22	0,13	<b>0,21</b>	0,09	0,15	0,15	0,19	0,10	0,16	<b>0,14</b>
Pr	0,03	0,02	0,02	-	0,05	0,03	0,02	<b>0,03</b>	<0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	<b>0,02</b>
Nd	0,16	0,10	0,10	-	0,24	0,14	0,10	<b>0,14</b>	0,05	0,10	0,10	0,09	0,04	0,10	<b>0,08</b>
Sm	0,05	0,03	0,02	-	0,07	0,03	0,02	<b>0,04</b>	<0,02	0,03	0,02	0,02	<0,02	0,03	<b>0,03</b>
Gd	0,04	0,03	0,02	-	0,08	0,04	0,02	<b>0,04</b>	<0,01	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,03	<b>0,03</b>
Dy	0,03	0,02	0,02	-	0,04	0,03	0,01	<b>0,03</b>	<0,01	0,02	0,01	0,01	<0,01	0,02	<b>0,02</b>
Σ	<b>0,63</b>	<b>0,48</b>	<b>0,36</b>	-	<b>0,97</b>	<b>0,55</b>	<b>0,35</b>	<b>0,56</b>	<b>0,17</b>	<b>0,38</b>	<b>0,37</b>	<b>0,41</b>	<b>0,17</b>	<b>0,40</b>	<b>0,32</b>
La	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,08	0,08	<b>0,09</b>	0,08	0,05	0,37	0,19	0,25	0,04	<b>0,16</b>
Ce	0,30	0,30	0,21	0,28	0,25	0,23	0,23	<b>0,26</b>	0,22	0,14	1,00	0,69	0,87	0,15	<b>0,51</b>
Pr	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	<b>0,03</b>	0,02	0,02	0,10	0,06	0,07	0,02	<b>0,05</b>
Nd	0,18	0,17	0,12	0,15	0,15	0,13	0,15	<b>0,15</b>	0,08	0,07	0,43	0,29	0,32	0,09	<b>0,21</b>
Sm	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	<b>0,04</b>	<0,02	0,02	0,07	0,05	0,05	0,02	<b>0,04</b>
Gd	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,06	<b>0,05</b>	0,02	0,03	0,06	0,05	0,05	0,07	<b>0,05</b>
Dy	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	<b>0,03</b>	<0,01	0,01	0,06	0,04	0,04	0,03	<b>0,04</b>
Er	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	<b>0,01</b>	<0,01	<0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	<b>0,02</b>
Σ	<b>0,73</b>	<b>0,74</b>	<b>0,53</b>	<b>0,69</b>	<b>0,61</b>	<b>0,60</b>	<b>0,63</b>	<b>0,65</b>	<b>0,42</b>	<b>0,34</b>	<b>2,12</b>	<b>1,39</b>	<b>1,67</b>	<b>0,43</b>	<b>1,06</b>
La	0,15	0,12	0,14	0,14	0,18	0,14	0,24	<b>0,16</b>	0,11	-	0,13	0,17	0,11	0,09	<b>0,12</b>
Ce	0,32	0,28	0,35	0,33	0,43	0,30	0,51	<b>0,36</b>	0,28	-	0,29	0,51	0,35	0,21	<b>0,33</b>
Pr	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	<b>0,05</b>	0,03	-	0,04	0,05	0,04	0,03	<b>0,04</b>
Nd	0,21	0,18	0,23	0,19	0,17	0,18	0,26	<b>0,20</b>	0,19	-	0,16	0,17	0,19	0,14	<b>0,17</b>
Sm	0,06	0,04	0,07	0,05	0,04	0,05	0,05	<b>0,05</b>	0,04	-	0,05	0,03	0,05	0,03	<b>0,04</b>
Gd	0,04	0,04	0,06	0,06	0,02	0,06	0,05	<b>0,05</b>	0,05	-	0,05	0,02	0,06	0,02	<b>0,04</b>
Dy	0,03	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	<b>0,04</b>	0,03	-	0,04	0,02	0,04	0,03	<b>0,03</b>
Er	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	<b>0,02</b>	0,02	-	0,02	0,02	0,02	<0,01	<b>0,02</b>
Yb	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	<b>0,01</b>	0,01	-	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<b>0,01</b>
Σ	<b>0,88</b>	<b>0,77</b>	<b>0,98</b>	<b>0,90</b>	<b>0,94</b>	<b>0,84</b>	<b>1,26</b>	<b>0,94</b>	<b>0,76</b>	-	<b>0,78</b>	<b>0,99</b>	<b>0,87</b>	<b>0,55</b>	<b>0,79</b>

- amostra não analisada; Tb, Ho, Tm <0,01 µg L<sup>-1</sup>



Figura 1. Mapa de localização das amostras.

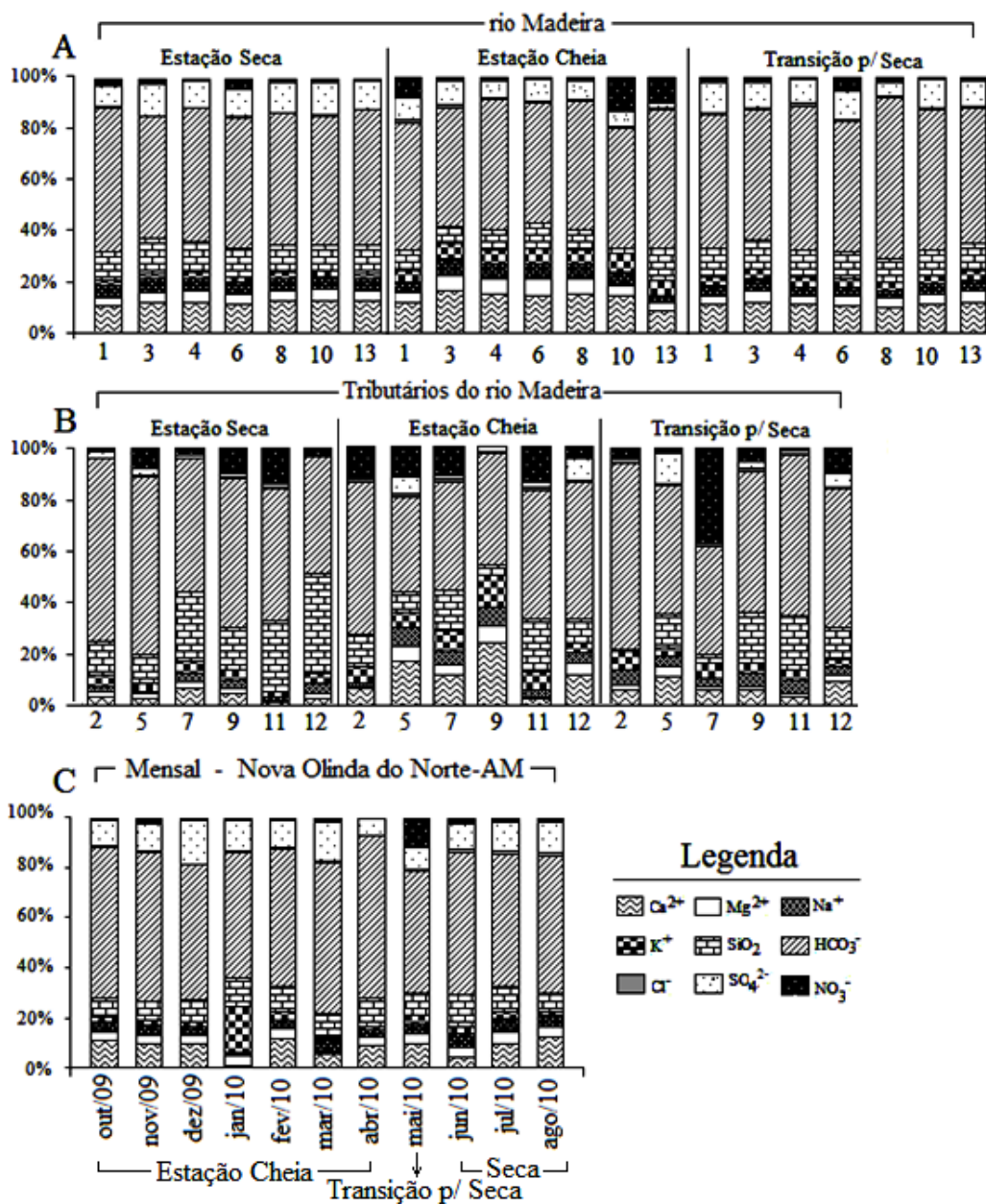


Figura 2. Proporção dos íons na composição química das águas: A) rio Madeira, B) Principais tributários e C) Coleta mensal em Nova Olinda do Norte-AM. As amostras estão no sentido de jusante para montante. Madeira (1, 3, 4, 6, 8, 10 e 13), Canumã (2), Madeirinha (5), Aripuanã (7), Manicoré (9), Marmelos (11) e Acará (12).

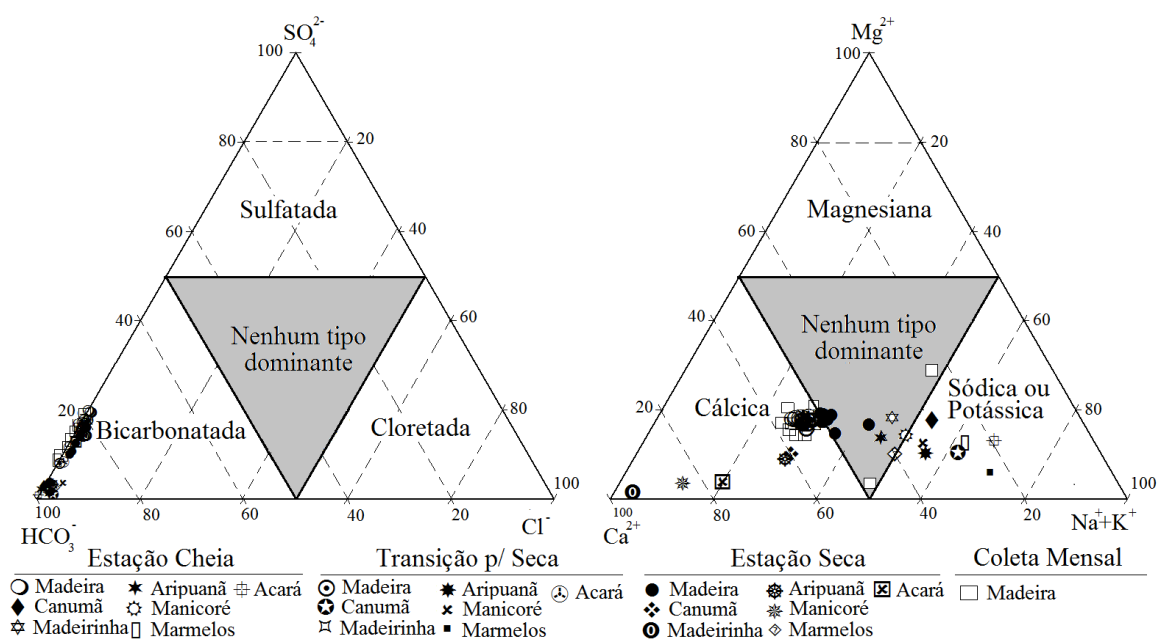


Figura 3. Classificação química das águas com base no digrama de Piper.



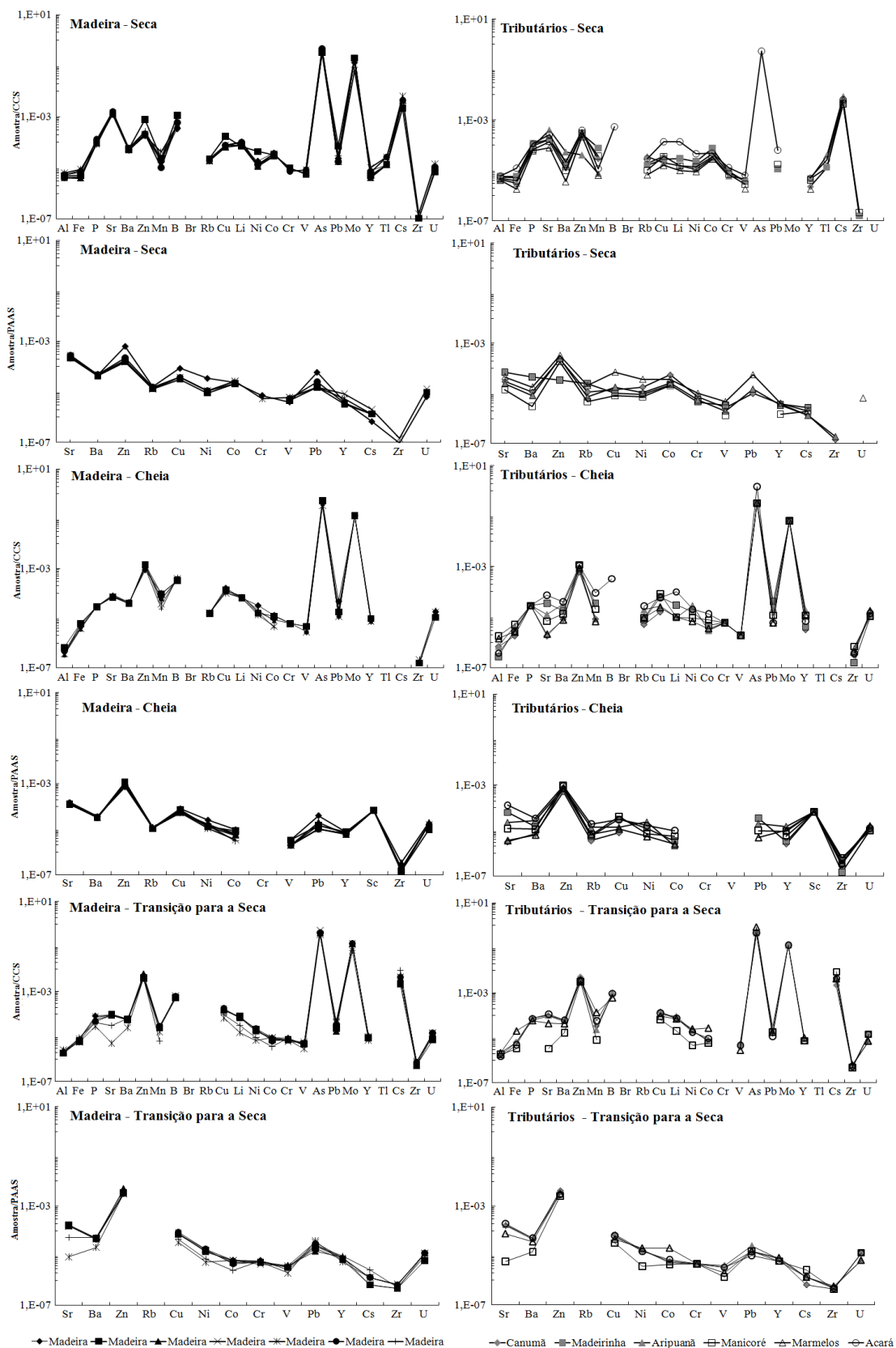


Figura 4. Padrões de distribuição dos elementos-traço das águas estudadas, normalizados em relação à crosta continental superior (CCS) e aos folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985).

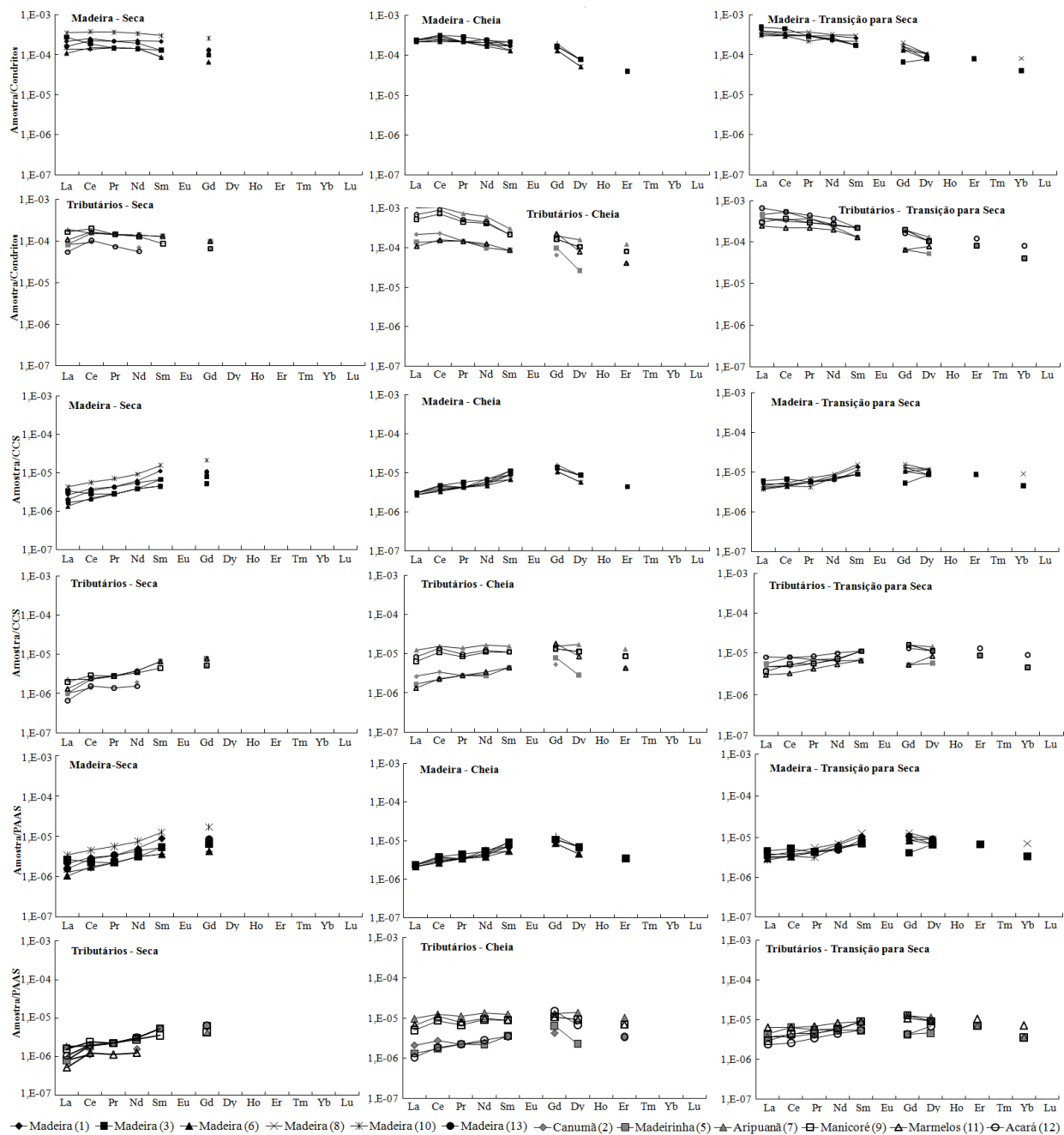


Figura 5. Concentrações dos ETR nas amostras de águas estudadas, normalizadas pelos condritos de Haskin *et al.* (1968), crosta continental superior (CCS) e os folhelhos australianos pós-arqueanos (PAAS) de Taylor e McLennan (1985).

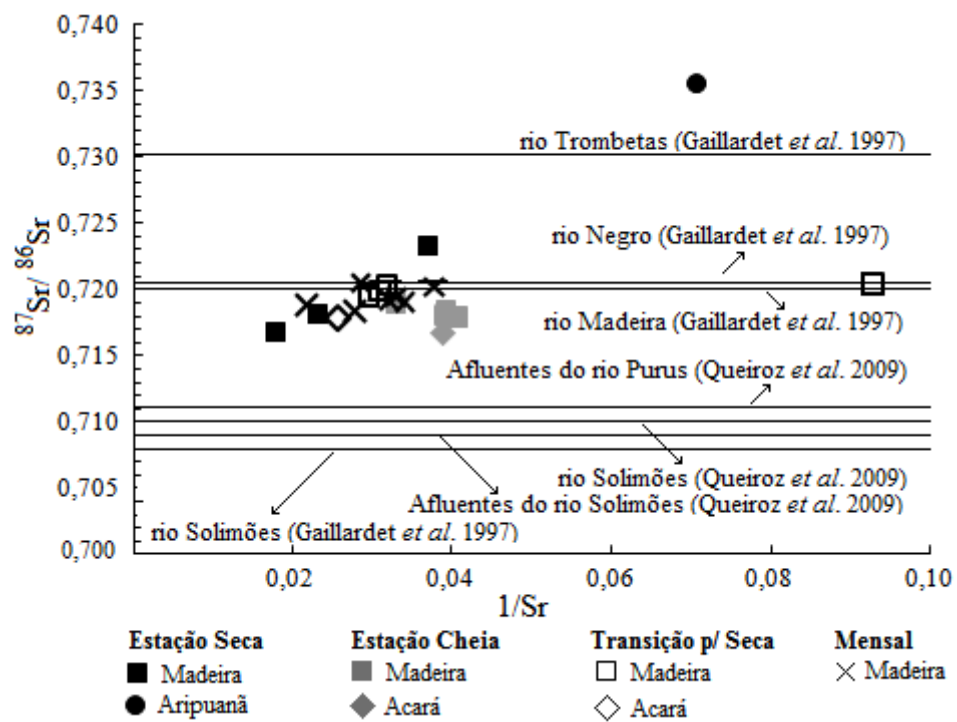


Figura 6. Razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $1/\text{Sr}$  das amostras de água em relação a rochas e sedimentos.

#### 4. MID AND LOWER MADEIRA RIVER AND ITS MAIN TRIBUTARIES HYDROGEOCHEMISTRY – AMAZONIA- BRAZIL

Maria Mireide Andrade QUEIROZ<sup>1</sup>, Adriana Maria Coimbra HORBE<sup>2</sup>, Candido Augusto Veloso MOURA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, curso de Pós-Graduação. Rua Augusto Correia, 1 - Guamá. CEP: 66075-110 Belém, PA. e-mail: mireidequeiroz@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências. Av. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000 - Japiim. CEP: 69077-000 Manaus, AM. e-mail: ahorbe@ufam.edu.br

**Keywords:** Madeira River, dissolved load, suspended load, bed load and Sr-Pb isotopes.

##### **Abstract**

The present work addresses the Madeira River and its tributary waters and sediments, from the city of Porto Velho right down its mouth into the Amazonas river, aiming to determine the compositional and mineralogical influence brought about by sediments carried by the large Amazonian rivers with headwaters, in the Andes, originating from cratonic rocks. Major ions, trace elements, including REEs, and Sr isotopes were analyzed in the waters during three hidrological periods, low water, high water and transition, between 2009 and 2010. We carried ou a study on sediments based on granulometric, mineralogical, chemical, including Pb isotop, analyses. There is an apparent hidrological cycle control on the chemistry of the waters, yet it acts in a differentiated mode according to the dissolved element order of greatness, since in both the Madeira river and its tributaries water, most trace elements present greater dilution in high water, whereas for REEs, this occurs in low water, along with the Sr isotopic ratio showing to be lower in the latter. There is influence of both vegetation and geology on the chemistry of the waters, which becomes quite evident in the difference between the Madeira river water, originating from the Andes, and that of its tributaries originating from the southern Amazonian stable cratonic environment, presenting low erosive capacity, therefore generating more diluted waters. Data shows the Madeira River's bed sediments to be granulometrical, mineralogical and chemically distinct from those of its main affluents. Madeira River sediments are sandier, present larger quantity of quartz, lower content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO and trace elements, and their maturity increases downriver. Among tributary sediments, those from from the

Machado and then Marmelos Rivers are the ones showing to be closer to Madeira River's sediment composition, while Jamari sediments, with higher  $\text{TiO}_2$ , Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta and REE are the most distinct ones. Despite the intensive weathering and erosion environment, in the humid tropical conditions, to which rocks drained by Madeira River basin, are submitted to, Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co ratios and Pb isotopic composition values indicate distinct sources for the studied sediments. Madeira River sediments would originate mainly from mafic rocks, while those from its tributaries would essentially have felsic rocks as their source.

## **1 Introduction**

Large and mid-sized hydrographic basins, such as, Solimões/ Amazonas, Madeira River, Congo, Orinoco and Mississippi are the main paths through which erosion products originating from the continents reach the oceans. These products's chemical and isotopic composition is influence by several factors, including: 1) rock chemical composition, 2) climate and weathering, 3) anthropogenic activities, 4) glacial and wind contributions (Goldstein and Jacobsen, 1988). Besides, the relationship among fractions carried by the rivers, the particulate one representing the erosion product carried by the river and the dissolved one resulting from rock dissolution and atmospheric input, Allow to identify the Basin's acting processes (Négre et al. 1993). Therefore, these major rivers, with distinct geological and environmental conditions (climate, vegetation) help understanding the exchange of the material going on between continents and oceans and determining the influence this process over geological time (Tardy et al. 1993; Dupré et al. 1996; Vier et al. 2000; Négre and Lachassagne, 2000, Tardy et al. 2005; Dessoto et al. 2006). The large rivers of Amazonia, in tropical rainforest conditions possess a large diversity of geochemical environments (they drain Pre Cambrian and Phanerozoic rocks) with strong influence from vegetation and rain cycle, yet showing low anthological influence. Therefore, studying water, suspended and riverbed sediments found in draining paths allows increasing the knowledge pertaining to both the complex Amazonian tropical hot and humid environment and its contribution to the Earth's evolution process as well.

Based on findings presented herein, this study aims to understand how the influences to which the Madeira River is subjected to occur and are processed. This basin is located in the Amazonia southwestern region. This river is an Amazonas River right margin tributary draining three main morpho-structural units: the Andes mountain range (15%), the Brazilian shield (41%) and the Amazonia's floodplain (44%), presenting distinct lithology and geomorphology.

## **2 Materials and Methods**

The Madeira River is 1,450 km long, and its river head is in Bolivia at the Guaporé, Mamore, Beni and Madre de Dios Rivers confluence. It is classified as a white water river due to the great load of suspended sediments (Sioli, 1968) and along its

course receives numerous tributaries of black water rivers. In its mid and lower course, the main tributaries are: Marmelos, Manicoré, Aripuanã, Canumã on the right, and Madeirinha, Acará Rivers on the left bank (Figure 1). Rivers flowing into the right bank are hundreds of kilometers long with their headwaters in the Brazilian mid-west, while those flowing into the left are just coming from few tens of kilometers away (Figure 1).

Basin presents igneous and metamorphic rocks from the Paleoproterozoic and *sandstones, siltstones and limestones* from the Paleozoic, in addition to *sandstones, conglomerates, sandstones, mudstones, lignite and peat* from the Cenozoic, together with quaternary deposits along the Madeira River Floodplain (CPRM 2006) (Figure 1).

The region's climate is hot and humid with annual mean temperatures ranging from 24 to 26 °C with thick large tree cover throughout it. Rainfall averages 3200 mm per year with its maximum in March (5500 mm) and its minimum in July (900 mm).

The present work collected seven water samples throughout the Madeira Riversource from the city of Humaitá down to its mouth into the Amazonas River, eight of them from tributaries, seven of them pertaining to suspended sediments and 13 of them to bed sediments (Figure 1). Water samples were collected in August/2009 (low water) February/2010 (high water) and May/2010 (transition). Suspended and river bed sediments were collected in August/2009 and July/2007, respectively.

Water samples were collected by using syringe and 0.45 $\mu$  m membrane filter units. Four aliquots from each sample were separated for cation analysis (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), anions (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), SiO<sub>2</sub> and isotopic (Sr, Pb, Nd). Each aliquot was collected from about 10 to 20 cm below the water surface into 100 mL polypropylene bottles, previously treated with nitric acid (HNO<sub>3</sub>) at 25% (v/v), washed with deionized water and dried. Collecting bottles were rinsed with sampling site water prior to the onset of the actual collection. Thymol was added so as to preserve soluble cations and SiO<sub>2</sub>. Two drops of bidistilled Merck nitric acid were added in order to preserve the trace elements. All water samples were stored under refrigeration (near 4 °C) up to analysis time. Temperature, pH, specific conductivity, turbidimetry within 24 h and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> by titration were analyzed at the collecting site. Major ions were analyzed by ion chromatography calibrated within international standards.

Suspended sediment samples obtained only from Madeira River were collected into 5 L plastic bottles treated with 25% (v/v) nitric acid solution (HNO<sub>3</sub>), previously washed with deionized water and dried, as well as rinsed with sampling site's water prior to being employed in the collection. During the sampling the containers were washed

three times with the very sample. Sample collecting depth ranged from 10 to 20 centimeters below water surface. Following being collected each sample was filtered through cellulose 0.45  $\mu\text{m}$  membranes with the aid of a manual vacuum pump. The membranes were previously dried in an oven and weighed. Material retained on the membrane after having been filtered was dried and weighed, thus we were able to ascertain its relative to water volume ratio

River bed sediments were attained with a collecting dredge, stored into plastic bags and forwarded to the laboratory where they were dried, weighed and quartered. So as to determine river bed sediment characteristics we used 0.50 mm; 0.250 mm; 0.125 mm and  $< 0.125$  mm mesh sieves, where coarse, medium, fine sand plus silt + clay fractions were obtained, respectively.

Water and sediment trace elements (S, Al, Fe, P, Sb, Sr, Ba, Zn, Br, Mn, Ti, B, Rb, Cu, Li, Sc, Ni, Co, Cr, V, As, Se, Pb, Mo, Pd, Y, Hg, In, Tb, Tl, Pt, Re, Rh, Nb, Cs, Hf, Zr, U, W, Ta, Ag, Au, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Ru, Sn, Te, Th, REE) and Pb isotopes in suspended and river bed sediments, were analyzed by ICP-MS at Acme Analytical Laboratories LTD. in Vancouver, Canada. Water Sr isotopes and river bed sediments Pb, were analyzed by ICPMS in the Isotope Geology Laboratory of the Center for Geosciences at UFPA - Pará-Iso, Belém, Pará.

### 3 Results

#### 3.1 Dissolved Material

In spite of in general, Madeira River water having higher mineralization concentration (0.4 to 1.2 meq  $\text{L}^{-1}$ ) than that of its main tributaries (0.01 to 1.3 meq  $\text{L}^{-1}$ ) (Table 1) it is very low when compared to the average of other natural rivers throughout world (800 meq  $\text{L}^{-1}$ , Meybeck, *et al.*, 1996). There is a greater load imbalance in tributary waters with a predominance of cations ( $\Sigma^+$  from 0.1 to 0.6 meq  $\text{L}^{-1}$ ) which is attributed to the abundance of organic ions, such as formaldehyde, acetates and oxalates identified in the chromatograms, but not quantified (Lajes, 2010).

Madeira River anion concentration in the three hydrological periods follows the  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  order while that in its main tributaries shows to be  $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ , out of these  $\text{HCO}_3^-$  accounts for 57% of total dissolved ions in Madeira River and its tributaries waters. Among the cations the order is  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$  in both Madeira River and its tributaries. The  $\text{SiO}_2$  is more abundant in the Madeira River waters and those in Aripuanã and Acará Rivers resemble them in low water (Table 1). This order



of greatness ranks the waters as calcic bicarbonated, while the tributaries are more sodic bicarbonated-potassic (Figure 2). This trend is consistent with that recorded by Konhauser *et al.* (1994), Gaillardet *et al.* (1997), Kűchler *et al.* (2000), Seyler and Boaventura (2003) and Queiroz *et al.* (2009) in Amazonian rivers.

Trace element contents in Madeira River waters varies among seasons and drainages, it shows to be higher, and its distribution more homogeneous, than that in the tributaries (Table 1). Both Madeira River and its tributary waters are more diluted at high water, when the rainfall is heavier (Table 1). Among the elements, Al, P, Sr and Br are more concentrated at lower water however, in the Madeira River the Mn becomes higher at high water, and Zn and, to a certain extent Fe, do so at the transitional period to low water. During this period Ba, Sr, Mn, B, Cu and Li are also elevated in the tributaries (Table 1). And the others, (Ni, Co, Cr, V, As, Se, Pb, Mo, Y, Tl, Cs, Zr and U) presenting low concentrations, hardly vary.

Among the trace elements, also more concentrated at high water in the waters of Madeira River, but for those of Aripuanã, Manicoré and Marmelos rivers, the distribution pattern is more homogeneous in the former. The highest dilution occurs both for Madeira River and its tributaries' waters, at low water, except upstream from the confluence with Manicoré River (sample eight), where the Madeira River water shows to be more diluted at high water and presents similar concentration both at the transitional and low water periods. This Madeira River water trace element behavior differs from that of other trace elements, since its content levels show to be lower throughout the flood (Table 1). In the tributaries however, REEs' distribution resembles that of the other trace elements, to a certain extent, since only in Canumã and Acará rivers their concentrations show to be higher at the transitional period.

The standardization of the all trace elements including the rare earth elements shows depletion in relation to the upper continental crust of Taylor and McLennan (1985). The pattern of the curves is similar, only with greater fluctuation in the tributaries which reflects the variability of these concentrations relative to the Madeira River waters higher homogeneity (Figure 3).

### *3.2 Madeira River's water and bed suspended material*

Madeira River and its tributaries' bed suspended material resemble one another, since quartz predominates in all of them, while clay minerals (kaolinite, illite and

montmorillonite) represent less than 44% and 36% respectively, however the suspended material has more muscovite (between 14% and 19%) (Figure 4). This mineralogical composition resembles the one found in other rivers (Guyot *et al.* 2007, Gaillardet *et al.* 1997) reflecting and reflects higher SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentages relative to those found in K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tables 2 and 3).

The CIA index that measures rock weathering extent assessed on the basis of the relation among Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O (Nesbitt and Young, 1984), is slightly higher in Madeira River bed's suspended material than in that of the river itself (between 71.46 and 73.62 and between 65.11 and 70.18 respectively) with a tendency to increase downstream (Tables 2 and 3). In tributaries the CIA is higher, between 78.70 and 92.49 except in the bed load of the River Machado with CIA equal to 46.75.

Suspended and bed sediments differ chemically. Madeira River's suspended sediment load presents a higher trace element concentration than that shown by its bed the bed load, while it shows to be less concentrated in the tributaries. Along to the Madeira River content levels downstream they show to be lower only pertaining to bed load (Table 3). Ba, Mn and Rb are higher in suspended load and Ba, Rb and Zr in the bed load, while Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Cd and Au are the lowest, on all of them (Tables 2 and 3).

Normalization of the trace elements in relation to the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985) shows that both the suspended load and the bed load background are chemically impoverished. However, there is little chemical difference between them, therefore the suspended load is less impoverished in Ag, Be, Sb, Mo, while the bed load shows to be so in W and Ta (Figure 5). The suspended loads differ as well on account of their higher Au impoverishment (Table 2 and Figure 5).

### *3.3 Partition between the particulate and dissolved load*

The Ratio findings between suspended sediment and dissolved material chemical composition (Ba, Mn, V, Zn, Sr, Li, Zr, Ni, Cu, Pb, Co and Y) (Table 4), show that ratios to be higher for Zr, V and Y (between 97 and 998) and lower for Sr and Zn (between one and six). Madeira River's sample six sited downstream from Borba generally presents, higher ratios, while in sample one they show to be lower. These ratios show a trend to increase upstream, but for when it pertains to Zr (Table 4).

### 3.4 Isotopic composition

#### 3.4.1 Ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of waters, suspended sediment and river bed sediment pertaining to Madeira River and its tributaries.

On the Madeira River, the waters are less radiogenic (0.716813 to 0.718161), especially at low water, followed by the riverbed (0.720325 to 0.721083) and suspended sediment (0.733136 to 0.7365540), which coincides with the lower concentration in trace elements, while more radiogenic one occur at the transitional period to low water (from 0.719197 to 0.720415). Along the Madeira River waters are generally more radiogenic to downstream. In the waters of Acará River, the isotopic ratios were lower than those obtained in the Madeira River at the same periods (0.716743 to 0.717790), while in those of Aripuanã River, at low water, the opposite occurs, with the isotopic ratios higher than those in Madeira River (Table 5 and Figure 6). Ratios show to be higher in the bed sediment of the tributaries, especially in those of Machado River (0.77834), which are the ones that differ most from those reported by Allégre *et al.* (1996), Gaillardet *et al.* (1997) and Queiroz *et al.* (2009).

#### 3.4.2 Isotope ratio of Pb found in suspended and riverbed sediment of Madeira River and its tributaries.

The Pb isotopic ratios in Madeira River suspended sediments ranged from 18.56 to 18.61 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ; 15.60 to 15.64 for  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and 38.63 to 38.73 for  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , while the riverbed sediments present a wider range of variation (16.00 to 21.67 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ; 13.0 to 18.25 for  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and 37.26 to 46.75 for  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ).

The sediments of the tributaries show higher isotopic variations, while those of Madeira River are more homogeneous with field overlapping of sediment originating from each of these groups (Figure 7). The sediments from Aripuanã, Machado and Jamari Rivers are the most radiogenic, while those originating from Madeira River (samples one, two, four and five) and those from the remaining tributaries are isotopically more similar, especially in  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Downstream the Madeira River's sediments tend to be less radiogenic for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , in spite of sample 3 downstream from the confluence with Machado River, being the least radiogenic sample studied up to now (Figure 7).

The sediments downstream from Madeira, (samples one and two) Sampaio and Antonio Machado Rivers present isotopic similarity to the Amazonas River suspended sediments, Allégre *et al.* (1996), Solimoes River terrace and floodplain sediments, Horbe and Trindade (2009), show to be compatible to the UCC's sediment average reported by

Taylor and McLennan (1985) and the Amazon basin continental crust sediments (Allégre *et al.* 1996), but go beyond the isotopic field of most of the World's large rivers (Millot *et al.* 2004). Amongst tributary river sediments the ones originating from the Sampaio River show to be the ones mostly resembling those from Negro and Tapajós Trombetas Rivers (Allégre *et al.* 1996) (Figure 7).

#### **4 Discussion and conclusion**

Apparently there is a hydrological cycle control on the chemical composition of waters of the rivers being studied. This control acts differently according to the order of magnitude of concentrations of the dissolved elements, since in both Madeira River and its tributary waters, most trace elements show to be more diluted at high water, while for REEs this occurs at low water. For major ions, the influence of the hydrological cycle operates in different ways, it's less evident on the Madeira River waters, which present a little higher dilution at receding water, while in the tributaries, the low water period acts more intensely on dilution. This chemical heterogeneity is reflected on the difficulty of determining associations that characterize the behavior of elements in the waters as observed by Lajes (2010).

Variation in concentrations of dissolved elements in river waters due to seasonal dynamics was observed in many rivers (Shiller, 1997; Pouliche-Elbaz *et al.* 1999; Smolders *et al.* 2004), and may be related both to the volume of water controlled by precipitation, and to turbulence, photosynthesis, biological activity that controls the oxidation-reduction processes, the availability of suspended and dissolved organic matter, that is, water chemistry (Elderfield *et al.* 1990, Shiller 1997). This makes it hard to determine the causes of the variations, nevertheless, the trend towards greater concentration of trace elements at receding and low water suggests rock input, probably through groundwater just as found elsewhere (Cidu and Frau, 2009), both in the waters of Madeira River and its tributaries. The higher leveled major ions and REEs found at high water suggest the influence of the rain into the washing of the vegetation and its drainage down the drains themselves. The action of rainwater on the solubility of elements and increase of concentration when in contact with the vegetation was observed by Honório *et al.* (2010).

The most concentrated waters of the Madeira River are related to their sources in the Andes area releasing a larger amount of suspended material, which contributes to the increase of suspended material, brought about through ion exchange or dissolution. The

tributaries from southern Amazon craton environment have low erosive capacity, thus generating more diluted waters.

#### 4.1 Identification of the source of weathering

The river water dissolved chemical material results from rock weathering, atmospheric deposition and anthropogenic inputs. Large rivers such as Madeira and several of its tributaries drain more than one lithological type, so in order to estimate the contribution of rock chemistry one must first overlook the atmospheric contribution. This contribution is calculated on the basis of the equation  $CX = ([CX]_{\text{river}} - (CX/CCI)_{\text{sea}} \times [CCI]_{\text{rain}})$  presented by Millot *et al.* (2002) where CX means the concentration of ions determined in rainwater, whose origin is attributed to the sea, river CX is the concentration of ions determined in river water and CCI is the concentration of Cl<sup>-</sup> in rainwater. The rainwater Cl content level was provided by Honório *et al.* 2010. Disregarding the atmospheric contribution that is very low in the waters of the Madeira River basin and represents a maximum of 1.4% for Ca (Table 6) one correlates water chemistry with the average composition of the main rock types making up the Earth crust, namely. silicate, carbonate and evaporite provided by Gaillardet *et al* (1997) that when by becoming weathered furnish the material that will be carried by the rivers (Table 7).

The waters of the tributaries with low ratios of Mg/Na and Ca/Na indicate greater similarity to the cratonic environment, while those of the Madeira River tend to supply a larger contribution of carbonates (F8). The influence of carbonate in the waters of Madeira River, even though occurring only at its headwaters (Guyot *et al.* 1999) is a consequence of the higher rate of weathering of these rocks as compared with igneous and metamorphic ones typical of the cratonic environment (Gaillardet *et al.* 1997 ).

In addition to the rock type, the waters are compatible to the kaolinite and gibbsite field, which indicates highly leached percolated environment with low retention of cations, with the control of precipitation, especially for the tributaries waters that matches the conditions of intense lateritization affecting the Amazon region (Costa, 1997) since the region approached the line of the Equator 250 million years ago. The Madeira River waters with a larger chemical load than those of its tributaries tend to be more affected by the kaolinite field and weathering control influences (Figure 9).

## 4.2 Sediments

A Basin's chemical composition of suspended and bed sediments depends on both the rate of weathering of the rock, and kind and speed of transport as well as the environment they are being deposited into. In addition, over geological time the characteristics of the source rock may change the extent of the weathering and denudation so as to expose rocks with different compositions.

According to the studies that have been carried out so far, the suspended sediments in Madeira River, whose mineralogical composition is similar to river bed sediments, except for having a larger proportion of muscovite, present in relation to Th/Yb and Lu/Th a felsic character, even greater than the bed load of tributaries, while the ratios of Th/Co and Zr/Co suggest mafic source (Figure 10). This contradiction is due to the concentration of Zr in the suspended sediments being lower and that of Co, Th and Yb being higher.

The low chemical fractionation of bed sediments demonstrates the chemical similarity to these of upper continental crust, while the ratios of Th/Co, Th/Pb, Th/Yb, Al/Pb, Zr/Co, by being generally lower in the Madeira River, indicate there being at least two different sources in that environment (Table 3). A source of acid igneous rocks to the tributaries, typical from the Brazilian Craton (Group Colider, Romao Intrusive Suite, Jamari Complex) and a more mafic one to the Madeira River. It is also possible to differentiate distinct geological environments on the basis of the Th/U ratio, since it is higher in older rocks (McLennan and Hemming 2001). In the sediments of the tributaries this ratio varies between 3.7 and 4.6 and therefore indicates older rock sources compatible to those of the Brazilian Craton, while the Madeira River ratios between 3.3 and 3.8 are related to the younger Cretaceous rocks of the Andes (Table 3). Nevertheless, in the Jamari River sediments, with ratio of 0.5, as well as their different chemical characteristics (higher contents of TiO<sub>2</sub>, Zr, Y, Nb, Ga, Hf, U, Ta, REE and lower of Cu and La/Co) the Machado River sediments, presenting the lowest levels of trace elements and REEs, differ chemically from those of the other tributaries. On the other hand, the ratios of Th/Yb and La/Th (Table 3) suggest that the sediment of Sampaio River tends to come from a more mafic source similar to that of the sediments of the Madeira River. This mafic source may be related to the fact of where the sample was collected from, Sampaio River (6) being still within the area influenced by the Madeira River floodplain, in spite of it still being 65 km upstream away from its confluence into the Madeira River (Figure 1).

**Acknowledgments**

The authors thank the Federal University of Pará (UFPA), National Institute of Amazonian Research (INPA) and the National Research Council (CNPq) for Ph.D. scholarship of the first author and research of other authors.

## References

- Allègre C.J., Dupré B., Nègre P., Gaillardet J. 1996. Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo river systems: Constraints about erosion processes. **Chemical Geology**, 131: 93-112.
- Cidu R., Frau F. 2009. Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: Insights from rivers and streams of Sardinia (Italy). **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 611-623.
- Costa M. L. 1997. Lateritization as major process of ore deposit formation in the Amazon Region. **Exploration Mining Geology**, 6:79-104.
- CPRM. 2006. Mapa Geológico do Estado do Amazonas. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Sistemas de Informação Geográfica - SIG, Programa Geologia do Brasil. Escala 1: 1.000.000, do Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM. Programa Geologia do Brasil.
- Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet L., Bourgoïn M., Allegre C. J. 2006. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium series isotopes. **Earth and Planetary Science Letters**, 248: 759-771, 2006.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allègre J. 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, 60:1301-132.
- Elbaz-Poulichet F., Seyler P., Maurice-Bourgoïn L., Guyot J. L., Dupré C. 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). **Mineralogical Magazine**, 62:418- 423.
- Elderfield, H., Upstillgoddard, R., Sholkovitz, E.R. 1990. The rare-earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. **Geochimica Cosmochimica Acta**: 54, 971-991.
- Gaillardet J., Dupré B., Allegre J. C., Nègre P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon river Basin. **Chemical Geology**, v. 142, p. 141-173.
- Goldstein S. J., Jacobsen S.B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 87, p. 249-265.
- Guyot J. L., Callède J., Cochonneau G. 1999. "Caractéristiques Hydrologiques du Bassin Amazonien". In: Anais de Manaus' 99. **Hydrological and Geochemical Processes in Large Scale River Basins**, CD ROM, Manaus, Brasil, 16- 19 Novembro.



- Guyot J. L., Jouanneau J. M., Soares L., Boaventura G. R., Maillet N., Lagane C. 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. **Catena**, 71: 340–356.
- Hemming S. R., McLennan S. M. 2001. Pb isotope compositions of modern deep sea turbidites. **Earth and Planetary Science Letters**, 184: 489-503.
- Honório B. A. D., Horbe A. M. C., Seyler P. 2010. Chemical Composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. **Atmospheric Research**, v. 1, p. 416-425.
- Horbe A. M. C., Trindade I. R. 2009. Química, isotópicos de Pb e proveniência de sedimentos da bacia do rio Solimões. **Revista Brasileira de Geociências**, 39: 635-646.
- Konhauser K. O., Fyfe W. S., Kronberg B. I. 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. **Chemical Geology**, v. 111, p.155-175.
- Külcher I. L., Miekeley N., Forsberg B. 2000. A contribution to the chemical characterization of rivers in the rio Negro basin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 286-292.
- Lages A. S. 2010. Geoquímica da água preta de rios do Município de Apuí, Amazonas, 48 f. Dissertação (Mestrados em Geociências) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas.
- Meybeck M., Friedrich G., Thomas R., Chapman D. 1996. Rivers. Water quality assessments, a guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2<sup>a</sup> ed.
- Millot R., Gaillardet J., Dupre B., Allegre C.J. 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. **Earth and Planet. Science Letters**, 196: 83-98.
- Millot R., Allègre C.J., Gaillardet J., Roy S. 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crustal. **Chemical Geology**, 203: 75-90.
- Négrel P., Allègre C.J., Dupré B., Lewin E. 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. **Earth Planet Science Letters**, v. 120, p. 59-76.
- Négrel P., Lachassagn, P. 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics. **Journal of Hidrology**, 237, p 212-233.

- Nesbitt H. W., Young G. M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. **Geochemistry and Cosmochemistry Acta**, 48: 1523-1534.
- Queiroz M. M. A., Horbe A. M. C., Seyler P., Moura A, C. A. V.2009. Hidroquímica do rio Solimões entre Manacapuru e Alvarães-Amazonas-Brasil. **Acta Amazônica**, v. 68, p. 48-52.
- Seyler P., Boaventura G.R. 2003. Distribution and partition of trace Metals in the Amazon Basin. **Hydrological Processes**, 17: 1345-1361.
- Shiller A. M. 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi river: Seasonal, interannual, and decadal variability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 4321-4330.
- Sioli,H. 1968. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon Region. **Amazoniana**, v. 3. p. 267-277.
- Smolders E., Buekers J., Oliver I., Mclaughlin M. J. 2004. Soil properties affecting microbial toxicity of zinc in laboratory-spiked and field-contaminated soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 23:2633–2640.
- Tardy Y., Bustillo V., Roquin C., Mortatti J., Victoria R. 2005. The Amazon Biogeochemistry applied to river basin management. Part I. Hydroclimatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 1746-1829.
- Tardy Y., Mortatti J., Victoria R., Martinelli L., Ribeiro A., Cerri C., Piccolo M., Leite de Moraes J., Probst J. L., Andreux F., Volkoff B. 1993. Hydroclimatology and biogeochemistry of the Amazon. 1. Erosion. **Chemical Geology**, 107, 333–336.
- Taylor S. R., McLennan S. M. 1985. **The Continental Crust: Its Composition and Evolution**. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Viers J., Dupré B., Braun J., Deerdts S., Angeletti B., Ngoupayou J. N., Michard A. 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers-Cameroon: Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. **Chemical Geology**, 169:211-241.





Table 2. Chemistry of suspended load of the Madeira River, the major elements in % and trace elements and REE in  $\text{mg kg}^{-1}$  compared with the upper continental crust (UCC) of Taylor e McLennan (1985).

Points	1	3	4	6	8	10	13	Md	Md UCC
<b>SiO<sub>2</sub></b>	86	88	84	87	85	85	86	86	66
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,1	5,0	7,3	6,1	6,9	6,5	6,0	6,3	15,2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,8	3,1	4,3	3,5	3,9	4,1	3,7	3,8	4,6
<b>MgO</b>	0,57	0,49	0,61	0,55	0,60	0,60	0,57	0,57	2,2
<b>CaO</b>	0,29	0,24	0,29	0,26	0,27	0,26	0,25	0,27	4,3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,21	0,25	0,18	0,23	0,20	0,19	0,21	0,21	4,0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,5	2,2	2,6	2,4	2,6	2,6	2,6	2,5	3,3
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,31	0,32	0,31	0,30	0,31	0,30	0,31	0,62
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	-
<b>CIA</b>	67	65	70	68	69	68	66	68	-
<b>Ag</b>	52	20	20	29	41	22	43	32	0,05
<b>As</b>	20	14	25	18	21	23	20	20	0,001
<b>Au</b>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,001
<b>Ba</b>	735	617	772	688	732	754	723	717	550
<b>Be</b>	4,0	3,0	5,0	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0	0,003
<b>Bi</b>	0,61	0,38	0,8	0,52	0,66	0,67	0,59	0,6	0,12
<b>Cd</b>	0,29	0,15	0,2	0,16	0,20	0,15	0,15	0,19	0,09
<b>Co</b>	21	18	23	19	20	20	20	20	17
<b>Cr</b>	79	61	87	68	86	83	78	77	83
<b>Cs</b>	14	10	17	12	15	15	15	14	0,004
<b>Cu</b>	38	28	42	33	36	37	33	35	25
<b>Ga</b>	29	23	32	26	30	30	29	29	17
<b>Hf</b>	1,5	1,3	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5,8
<b>Li</b>	104	83	119	99	113	115	108	106	20
<b>Mn</b>	658	608	703	654	593	623	676	645	600
<b>Mo</b>	1,3	0,9	1,4	1,0	1,2	1,3	1,1	1,2	0,001
<b>Nb</b>	16	16	16	16	15	16	16	16	12
<b>Ni</b>	44	34	46	38	42	42	40	41	44
<b>Pb</b>	34	24	42	30	36	38	32	34	17
<b>Rb</b>	179	143	199	165	184	188	180	177	112
<b>Sb</b>	1,7	1,3	2,0	1,6	1,7	1,8	1,9	1,7	0,0002
<b>Sc</b>	19	15	20	16	18	19	18	18	14
<b>Sn</b>	4,7	3,9	5,2	4,5	4,9	5,1	4,7	4,7	5,5
<b>Sr</b>	121	104	131	112	123	126	119	119	350
<b>Ta</b>	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,001
<b>Th</b>	16	13	18	14	16	17	16	16	11
<b>U</b>	2,7	2,4	3,0	2,6	2,8	2,8	2,6	2,7	2,8
<b>V</b>	138	111	150	124	141	148	134	135	107
<b>W</b>	1,9	1,8	2,0	1,9	2,0	2,0	2,1	2,0	0,002
<b>Y</b>	19	15	21	16	18	19	18	18	22
<b>Zn</b>	124	102	140	114	128	123	119	122	71
<b>Zr</b>	53	50	57	52	51	54	49	52	190
<b>La</b>	49	41	54	42	48	48	48	47	30
<b>Ce</b>	101	87	114	90	100	101	101	99	64
<b>Pr</b>	13	10	14	11	12	13	13	12	7,1
<b>Nd</b>	47	38	50	42	44	47	47	45	26
<b>Sm</b>	7,6	6,2	8,7	7,1	7,5	8,0	7,5	7,5	4,5
<b>Eu</b>	1,5	1,2	1,8	1,4	1,6	1,5	1,5	1,5	0,80
<b>Gd</b>	5,8	4,8	6,9	5,6	6,1	6,0	6,1	5,9	3,8
<b>Tb</b>	0,80	0,70	0,90	0,70	0,80	0,90	0,80	0,80	0,60
<b>Dy</b>	4,3	3,6	4,9	3,9	3,8	4,6	4,0	4,2	3,5
<b>Ho</b>	0,80	0,60	0,80	0,70	0,70	0,70	0,60	0,70	0,80
<b>Er</b>	1,8	1,5	2,0	1,8	1,8	2,0	1,7	1,8	2,3
<b>Tm</b>	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3
<b>Yb</b>	1,9	1,5	2,0	1,7	1,7	1,9	1,8	1,8	2,2

<b>Lu</b>	0,30	0,20	0,30	0,20	0,20	0,30	0,20	0,20	0,30
<b>Al/Pb</b>	3380	3955	3317	3864	3619	3269	3546	3564	4000
<b>Zr/Co</b>	2,6	2,8	2,5	2,8	2,6	2,6	2,5	2,6	11
<b>La/Th</b>	3,1	3,1	2,9	3,0	3,0	2,9	3,0	3,0	1,7
<b>Th/Yb</b>	8,4	8,7	9,1	8,3	9,4	8,8	8,9	8,8	-
<b>Th/U</b>	5,9	5,5	6,1	5,4	5,7	6,0	6,2	5,8	0,60
<b>Th/Co</b>	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Th/Pb</b>	0,5	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	2,8
<b>La/Co</b>	2,4	2,3	2,4	2,2	2,4	2,4	2,5	2,4	4,8
<b>Nd/Pb</b>	1,4	1,6	1,2	1,4	1,2	1,3	1,5	1,4	1,3

Md: average; - value not available in the literature.

Table 3. Chemistry of bed load of the Madeira River and its major tributaries, major elements in % and trace elements and REE in mg kg<sup>-1</sup> compared with the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985).

<b>Pontos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Md</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>Md</b>	<b>Md</b>
Local	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	SAM	ARI	MAN	MAR	ANT	PUR	MAC	JAM	TRIB	CCS
<b>SiO<sub>2</sub></b>	91	89	87	87	87	88	61	53	69	71	58	68	92	57	66	66
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,6	5,0	5,5	5,9	5,3	5,1	18	21	14	13	20	14	1,2	18	15	15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,7	2,8	2,8	2,8	3,0	2,8	6,0	5,3	6,3	4,9	7,0	5,9	2,2	7,0	5,6	4,6
<b>MgO</b>	0,15	0,26	0,32	0,37	0,38	0,30	1,3	0,35	1,0	0,53	1,4	1,2	0,54	0,41	0,84	2,24
<b>CaO</b>	0,11	0,22	0,26	0,26	0,28	0,23	0,36	0,16	0,27	0,07	0,35	0,44	0,90	0,20	0,34	4,3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,31	0,48	0,56	0,62	0,50	0,49	0,83	0,07	0,72	0,39	0,75	0,80	0,05	0,28	0,49	4,0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,87	1,2	1,4	1,5	1,2	1,2	3,2	1,5	2,6	1,6	3,5	2,5	0,36	1,8	2,1	3,3
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,23	0,35	0,41	0,35	0,50	0,37	0,94	0,92	0,86	0,88	0,94	0,91	0,12	1,3	0,86	0,62
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,12	0,13	0,11	0,14	0,17	0,13	0,28	0,25	0,22	0,15	0,28	0,16	0,14	0,23	0,12	-
<b>P.F</b>	0,63	0,95	1,2	1,3	1,3	1,1	7,9	17,7	5,2	7,6	7,8	5,8	0,98	13	8,2	-
<b>CIA</b>	74	73	72	71	73	72	80	92	79	86	81	79	47	89	79	-
<b>As</b>	4,2	5,3	4,8	6,0	4,2	4,9	10,1	0,9	8,3	4,2	11,1	9,4	0,50	3,4	5,9	0,001
<b>Au</b>	2,5	4,1	1,8	1,7	1,5	2,3	3,5	4,5	2,4	3,2	1,9	2,4	2,0	3,5	2,8	0,001
<b>Ba</b>	175	275	296	323	264	267	588	435	427	297	630	479	584	402	480	550
<b>Co</b>	4,7	6,6	7,9	9,1	8,4	7,3	16	20	16	8,7	17	16	2,7	12	13	17
<b>Cs</b>	1,1	1,5	1,8	2,1	1,9	1,7	11	5,1	7,7	5,8	13	7,7	0,30	4,5	6,8	0,004
<b>Cu</b>	12	7,9	16	22	12	14	20	8,1	22	29	24	37	24	9,5	22	25
<b>Ga</b>	5,1	6,5	7,3	8,4	6,9	6,8	23	25	18	16	25	19	2,3	28	20	17
<b>Hf</b>	2,4	3,9	4,5	3,5	7,3	4,3	5,4	11	9,2	13	4,5	9,5	2,4	33	11	5,8
<b>Nb</b>	7,7	11	12	10	13	11	22	28	20	23	21	21	3,2	42	23	12
<b>Pb</b>	4,5	5,3	6,5	7,9	6,5	6,1	15	23	17	16	19	15	2,4	21	16	17
<b>Rb</b>	31	42	49	54	46	44	155	76	113	74	167	118	12	89	100	112
<b>Sc</b>	2,2	3,4	4,2	4,6	4,7	3,4	16	15	14	9,7	18	14	1,6	14	12	14
<b>Sr</b>	32	48	60	63	59	53	103	37	80	56	106	93	38	53	71	350
<b>Ta</b>	0,60	0,70	0,80	0,70	0,80	0,70	1,4	2,0	1,3	1,8	1,5	1,5	0,2	2,8	1,6	0,001
<b>Th</b>	3,1	3,9	4,9	4,7	5,6	4,4	14	20	13	15	16	13	1,8	26	15	11
<b>U</b>	0,90	1,2	1,3	1,4	1,5	1,3	3,2	5,1	3,3	3,9	3,5	3,5	3,8	6,8	4,1	2,8
<b>V</b>	22	29	37	39	40	33	125	83	95	82	143	103	17	74	90	107
<b>W</b>	0,80	0,80	1,0	1,6	1,0	1,0	2,9	3,2	2,4	2,5	3,2	2,7	0,50	3,2	2,6	0,002
<b>Y</b>	8,8	13	14	14	15	13	34	40	34	29	32	36	5,4	59	34	22
<b>Zn</b>	19	24	31	40	33	29	75	59	70	51	83	82	20	57	62	71
<b>Zr</b>	104	146	179	132	305	173	200	416	366	529	173	353	89,7	1230	420	190
<b>La</b>	11	19	22	18	24	19	38	52	33	35	41	37	5	67	39	30
<b>Ce</b>	24	43	47	39	52	41	78	98	70	70	83	78	10	152	80	64
<b>Pr</b>	2,9	5,3	5,9	4,7	6,3	5,0	9,5	12	8,5	8,2	10	9,3	1,3	16	9,3	7,1
<b>Nd</b>	12	20	23	19	24	20	37	44	33	31	41	36	5,2	58	36	26
<b>Sm</b>	2,3	3,7	4,2	3,5	4,7	3,7	7,1	8,0	6,6	5,9	7,7	6,9	0,90	11	6,7	4,5
<b>Eu</b>	0,50	0,80	0,90	0,70	0,90	0,70	1,4	1,5	1,3	1,1	1,5	1,4	0,40	1,6	1,3	0,80
<b>Gd</b>	1,9	3,1	3,4	3,0	3,5	3,0	6,6	7,3	6,3	5,2	6,9	6,7	0,80	10	6,2	3,8
<b>Tb</b>	0,30	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,90	1,0	0,90	0,80	0,90	0,90	0,10	1,5	0,90	0,60
<b>Dy</b>	1,6	2,3	2,6	2,5	2,8	2,3	6	7,1	6,0	4,9	6,0	6,3	0,90	10	5,9	3,5
<b>Ho</b>	0,30	0,40	0,50	0,50	0,50	0,50	1,2	1,5	1,2	1,1	1,2	1,3	0,20	2,1	1,2	0,80
<b>Er</b>	0,90	1,3	1,4	1,4	1,6	1,3	3,6	4,5	3,5	3,3	3,5	3,8	0,50	6,4	3,6	2,3
<b>Tm</b>	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,50	0,60	0,50	0,40	0,40	0,50	0,10	0,90	0,50	0,30
<b>Yb</b>	0,90	1,2	1,4	1,3	1,5	1,3	3,4	4,7	3,6	3,4	3,3	3,8	0,60	6,8	3,7	2,2
<b>Lu</b>	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,50	0,70	0,50	0,50	0,50	0,60	0,10	1,00	0,60	0,30
<b>Al/Pb</b>	4234	4972	4510	3959	4331	4401	6649	4879	4355	4190	5451	4915	2536	4678	4682	4000
<b>Zr/Co</b>	22,0	22,2	22,6	14,5	36,3	23,9	36,3	12,8	20,9	23,5	66,1	10,8	22,5	33,2	28,3	11
<b>La/Th</b>	3,7	5,0	4,4	3,9	4,2	4,4	4,2	2,8	2,5	2,6	2,4	2,5	2,9	2,9	2,8	1,7
<b>Th/Yb</b>	3,4	3,3	3,5	3,5	3,6	3,5	3,6	3,9	4,3	3,6	4,3	4,9	3,4	3,2	3,9	-
<b>Th/U</b>	3,4	3,3	3,8	3,4	3,7	3,5	3,7	4,2	4,0	3,9	3,8	4,6	3,7	0,5	3,6	0,60
<b>Th/Co</b>	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,7	0,9	1,0	0,8	1,9	1,0	0,8	0,7	1,0	0,60
<b>Th/Pb</b>	0,7	0,7	0,8	0,6	0,9	0,7	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	2,8
<b>La/Co</b>	2,4	2,9	2,7	2,0	2,8	2,6	2,8	2,4	2,6	2,1	4,4	2,5	2,4	1,9	2,6	4,8
<b>Nd/Pb</b>	2,6	3,8	3,5	2,4	3,8	3,2	2,6	1,9	2,0	2,0	2,1	2,4	2,2	2,8	2,2	1,3

Md: average; MAD: Madeira; SAM: Sampaio; ARI: Aripuanã; MAN: Manicoré; MAR: Marmelos; ANT: Antônio; PUR: Puruzinho; MAC: Machado; JAM: Jamari; TRIB: Tributaries; Be, Ni, Sn, Ag, Bi, Cd, Hg, Mo, Sb, Se, Tl <0,01 mg kg<sup>-1</sup>; - value not available in the literature.

Table 4. Reasons for suspended load dissolved load analyzed.

Points	1	3	4	6	8	10	13	Average
Local	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	MAD	
Zr	840	998	897	821	726	806	872	851
V	244	208	281	413	282	261	268	280
Y	97	89	128	120	99	109	99	106
Co	61	61	89	209	70	69	97	94
Pb	60	37	125	89	83	102	80	82
Li	74	58	83	102	109	71	75	82
Ni	41	29	63	76	84	53	66	59
Mn	23	22	32	35	31	32	65	34
Ba	27	22	29	40	34	27	24	29
Cu	12	7	15	14	18	12	14	13
Sr	4	3	4	6	5	3	4	4
Zn	1	1	1	1	1	1	1	1

MAD – Madeira



Table 5. Isotopic composition of Sr and Pb of the dissolved load, suspended load and bed load of the Madeira River and its major tributaries.

		Amostras	1/Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Sr	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	Pb
<b>Dissolved Material</b>	Low Water	Madeira 3	0,02	0,718161	43,5	-	-	-	1,2
		Madeira 10	0,02	0,716813	56,4	-	-	-	0,3
		Aripuanã 7	0,07	0,735561	14,2	-	-	-	<0,1
	High Water	Madeira 1	0,04	0,723274	27,2	-	-	-	0,8
		Madeira 3	0,04	0,717928	24,6	-	-	-	0,3
		Madeira 4	0,04	0,71841	25,6	-	-	-	0,4
		Madeira 8	0,04	0,718089	25,7	-	-	-	0,2
		Madeira 13	0,03	0,718981	30,5	-	-	-	0,2
		Acara 12	0,04	0,716744	25,8	-	-	-	0,1
	Transition	Madeira 1	0,03	0,719887	32,5	-	-	-	0,5
		Madeira 3	0,03	0,719519	34,1	-	-	-	0,4
		Madeira 4	0,03	0,720328	31,5	-	-	-	0,3
		Madeira 10	0,03	0,719198	31,3	-	-	-	0,6
		Madeira 13	0,09	0,720415	10,8	-	-	-	0,5
		Acará 12	0,03	0,717791	39,1	-	-	-	0,2
	<b>Suspended Sediments</b>	Madeira 1	0,008	0,73654	121	18,56	15,60	38,63	33,9
		Madeira 3	0,01	0,733136	104	18,59	15,62	38,71	23,6
		Madeira 4	0,008	0,732787	131	18,59	15,63	38,68	41,6
Madeira 6		-	-	-	18,60	15,64	38,73	29,6	
Madeira 8		0,009	0,735393	112	18,61	15,64	38,73	36	
Madeira 10		0,008	0,73341	123	18,61	15,64	38,74	37,5	
Madeira 13		0,008	0,734347	126	18,58	15,64	38,73	32,0	
<b>Bed Sediments</b>	Madeira 1	0,08	-	13	19,71	16,11	43,68	4,5	
	Madeira 2	0,20	-	5	19,86	15,29	40,29	5,3	
	Madeira 3	1,00	0,721083	<1	16,00	13,00	38,50	6,5	
	Madeira 4	0,11	-	9	18,59	15,76	38,79	7,9	
	Madeira 5	0,06	0,720325	17	18,76	15,57	39,29	6,5	
	Sampaio 6	0,05	0,738259	19	19,61	15,39	40,52	14,5	
	Aripuanã 7	0,33	-	3	20,00	18,25	46,75	22,7	
	Manicoré 8	0,08	-	12	18,45	16,73	41,27	16,6	
	Marmelos 9	0,33	-	3	19,00	15,22	37,26	15,8	
	Antônio 10	0,06	0,737644	18	18,46	15,36	37,18	19,0	
	Puruzinho 11	0,20	0,735594	5	19,13	15,13	41,75	-	
	Machado 12	0,20	0,778344	5	19,00	17,50	43,38	2,4	
	Jamari 13	1,00	-	<1	21,67	18,00	42,33	20,7	

- no analyzed

Table 6. Average composition of the waters of the Madeira River and its major tributaries subtracted the influence of rainwater.

	1	3	4	6	8	10	13	2	5	7	9	11	12
	Mad	Mad	Mad	Mad	Mad	Mad	Mad	Can	Madr	Arip	Man	Marm	Aca
Ca	6,39	6,89	7,09	7,19	8,09	8,19	6,39	0,99	6,29	2,59	1,99	0,29	4,49
Mg	2,08	2,48	2,58	2,58	2,98	2,68	2,28	0,28	2,18	0,78	0,58	0,08	1,68
Na	2,23	2,63	2,43	2,63	2,83	2,73	2,13	0,33	2,13	1,13	0,73	0,23	1,73
K	1,89	2,09	2,09	2,19	2,29	2,79	1,99	1,09	2,29	1,99	1,09	0,69	1,79
Cl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Mad – Madeira, Can – Canumã, Madr – Madeirinha, Arip – Aripuanã, Man – Manicoré, Marm – Marmelos, Aca – Acará.

Table 7. Reasons reservoir rocks in the waters of rivers of the Amazon, according Gaillardet *et al.* (1997).

	Evaporite	Carbonate	Craton
Ca/Na	0,17	45	0,35
Sr/Na	3	40	3
HCO <sub>3</sub> /Na	0,3	90	1
Mg/Na	0,02	15	0,24



Figure 1. Geological map and location of samples in the studied region.

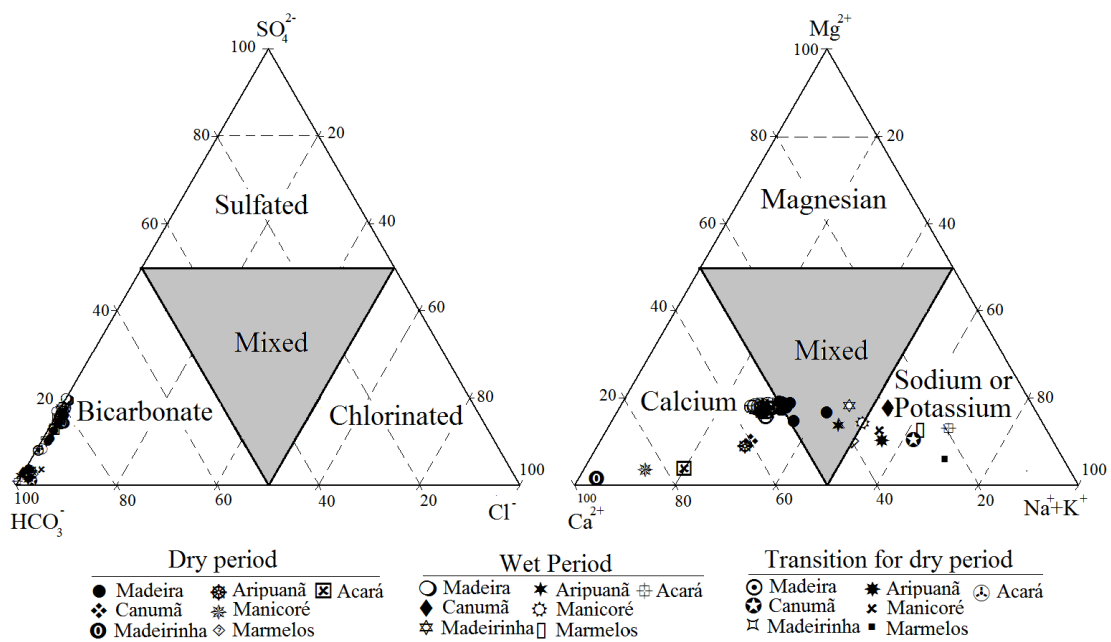


Figure 2. Chemical classification of waters based on the Piper diagram.

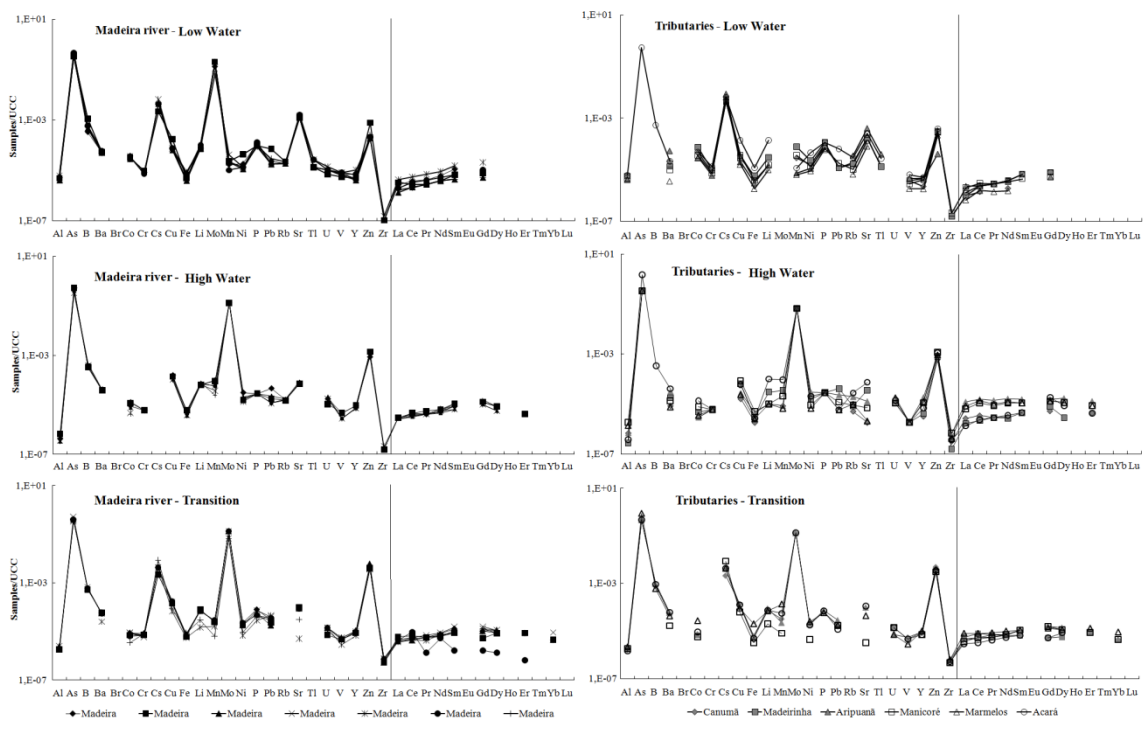


Figure 3. Distribution patterns of trace elements and REE normalized water studied by upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985).

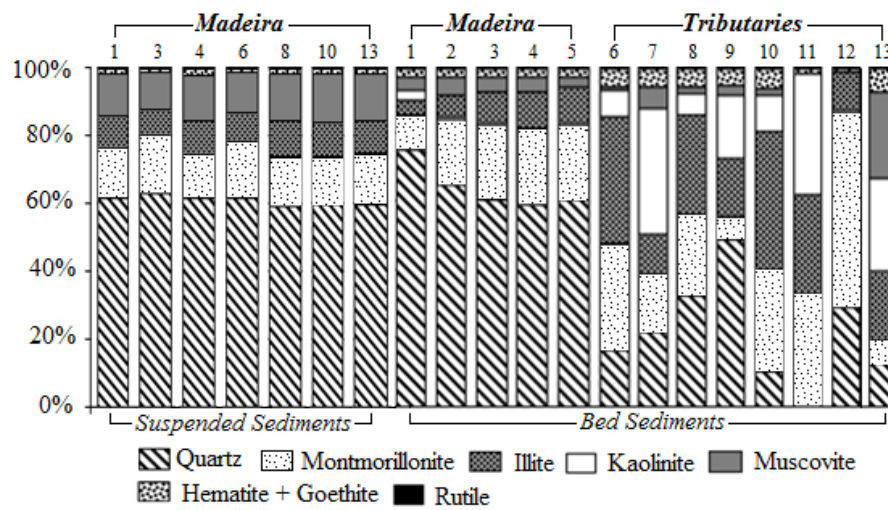


Figure 4. Mineralogical composition of suspended Sediments and bed Sediments of the Madeira River and its major tributaries.

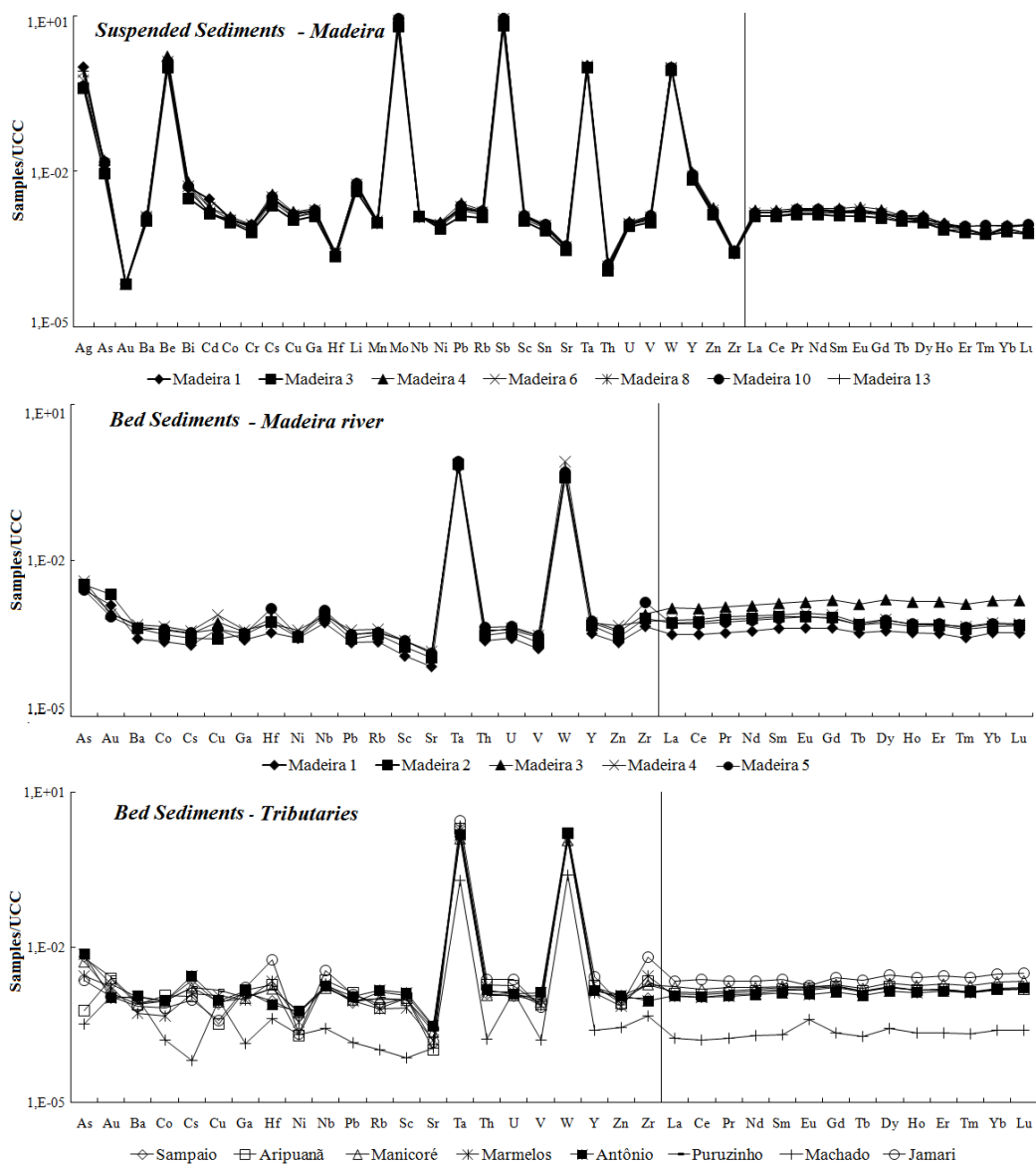


Figure 5. Fractionation of trace elements in relation to the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985) of the Madeira river sediments and its main tributaries.

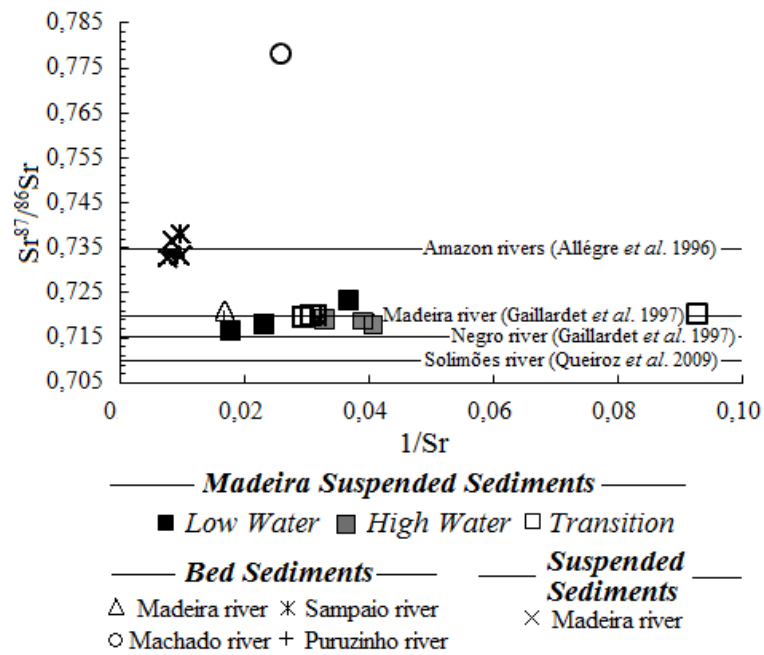


Figure 6.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $1/\text{Sr}$  of water samples, suspended sediments and bed sediments of the Madeira and its main tributaries for sediment (Allégre *et al.* 1996; Gaillardet *et al.* 1997; Queiroz *et al.* 2009).



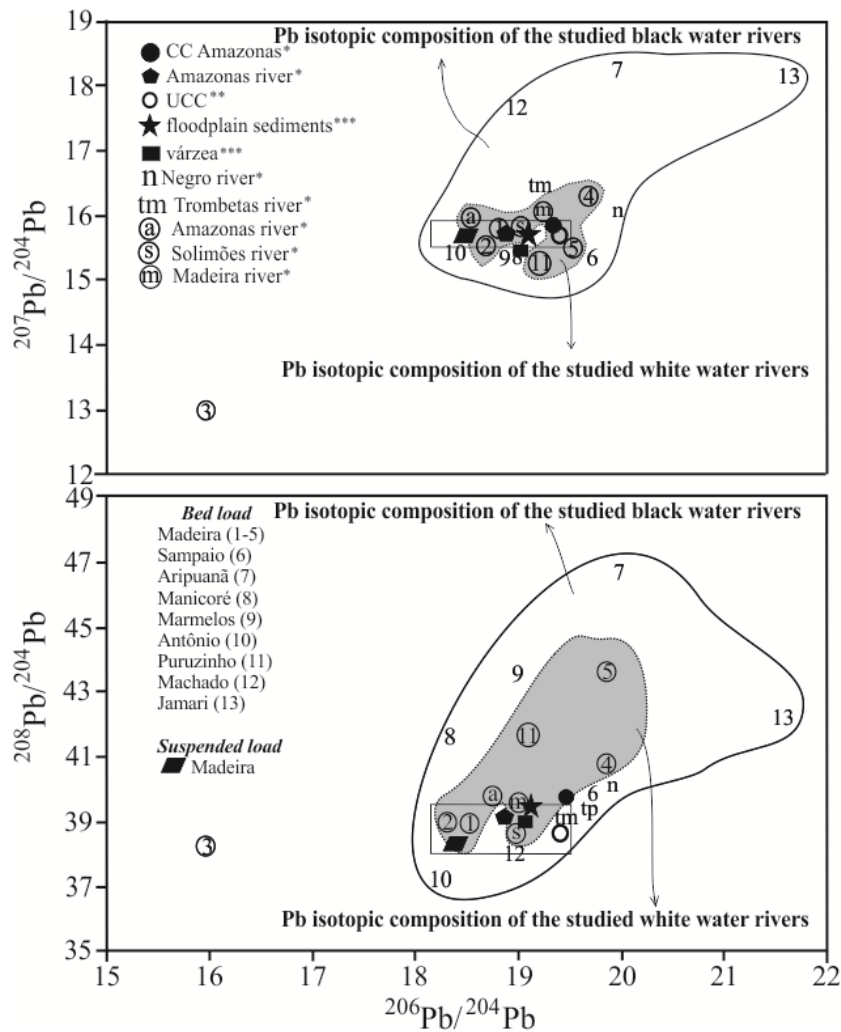


Figure 7. Diagrams correlations:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  suspended load and bed load of the Madeira River and its main tributaries; \* Allègre et al. (1996); \*\* Taylor and McLennan (1985); \*\*\* Horbe and Trindade (2009), numbers and letters inside the circle represent the bed load of rivers of white water. The rectangle represents the field variation of Pb isotopic composition of river sediments second Millot *et al.* (2004), UCC - average upper continental crust of Taylor and McLennan (1985).

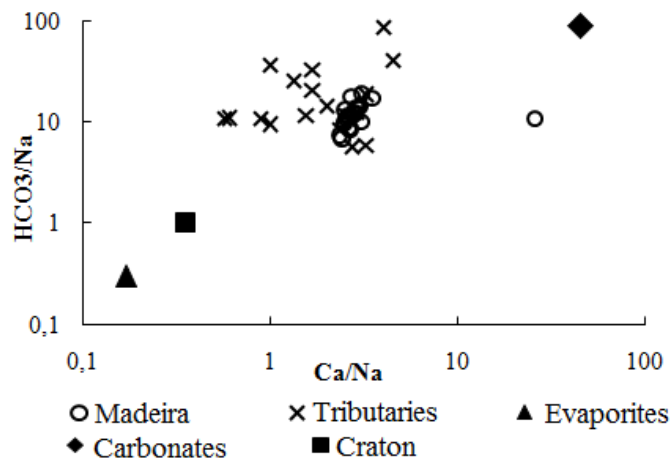


Figure 8. Reasons ionic Ca/Na as a function of Mg/Na.

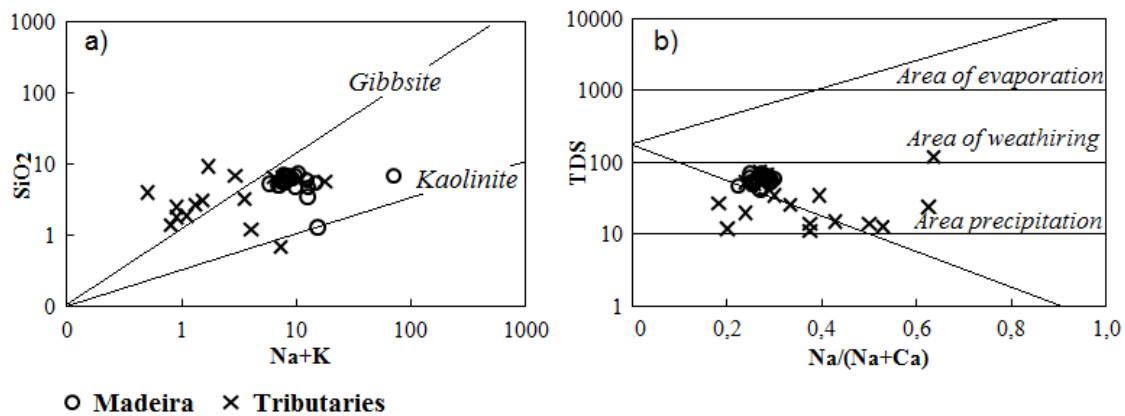


Figure 9. Diagram of stability: a) Na + K as a function of SiO<sub>2</sub> (Edmond *et al.* 1995) b) Na/(Na+Ca) as a function of TDS (Gibbs, 1972).

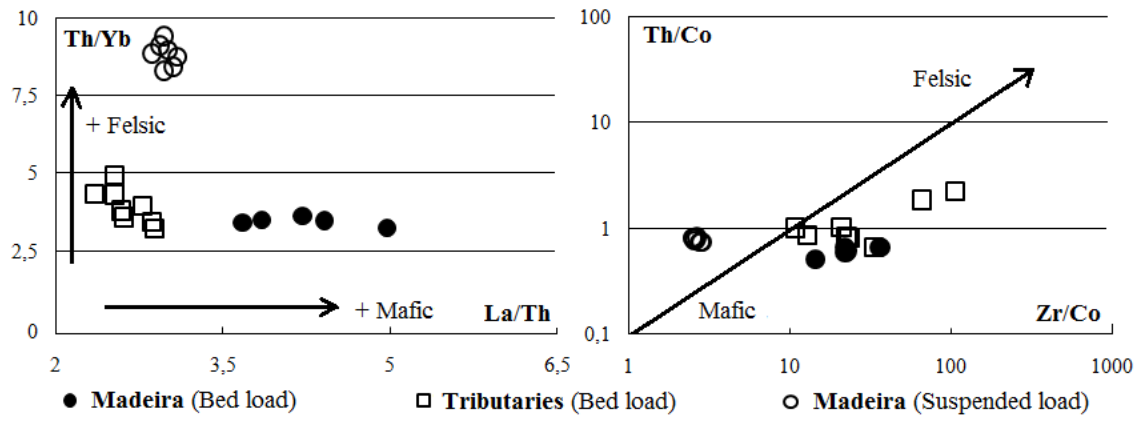


Figure 10. Discriminant diagrams of origin of McLennan *et al.* (1980).

## 5 Conclusões

Os parâmetros analisados e a composição química mostram que as águas do rio Madeira e de seus principais tributários são distintas entre si e refletem o ambiente geológico e hidrológico em que estão situadas, uma vez que não foi constatada atuação antrópica. As águas brancas do rio Madeira são bicarbonatadas-cálcicas e as dos seus principais tributários têm tendência mais bicarbonatada-sódico-potássica. Isso acarreta águas brancas fracamente ácidas a neutras e mais condutivas, enquanto as pretas são mais ácidas. Na química das águas do Madeira há tendência para equilíbrio de cargas, enquanto nos tributários há predominância de ânions sobre cátions. O conteúdo dos elementos-traços nas águas do rio Madeira varia entre as estações e entre as drenagens e são mais concentrados, além de terem distribuição mais homogênea que nos tributários.

A mineralogia do material em suspensão e de fundo do rio Madeira e nos tributários é semelhante, inclusive em relação aos tributários. Diferenciam-se apenas pelo maior conteúdo de muscovita no sedimentos em suspensão. Em ambos predomina quartzo, enquanto os argilominerais (caulinita, illita e montmorillonita) são menos abundantes. Contudo, a química dos sedimentos em suspensão e de fundo é distinta. Os sedimentos em suspensão do Madeira têm maior concentração de elementos-traço que os de fundo, enquanto estes são menos concentrados nos tributários. Apesar dos sedimentos estudados serem produtos do intenso intemperismo e erosão das rochas em condições tropicais úmidas, foi possível reconstituir que: 1) rochas ígneas félsicas e máficas com idades distintas contribuíram como fonte de seus sedimentos da bacia do rio Madeira; 2) apesar dos tributários serem de porte bem menor que o rio Madeira, a contribuição dessas drenagens se faz notar no aumento da maturidade dos sedimentos para jusante; 3) há variação nos sedimentos do Madeira em função de aporte dos tributários.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

## PARECER

### Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MARIA MIREIDE ANDRADE QUEIROZ


A banca examinadora da tese de doutorado de MARIA MIREIDE ANDRADE QUEIROZ intitulada “HIDROGEOQUÍMICA DO BAIXO E MÉDIO RIO MADEIRA E DE SEUS PRINCIPAIS TRIBUTÁRIOS, AMAZONAS BRASIL”, composta pelos Professores Doutores **Adriana Maria Coimbra Horbe** (Orientadora-UFAM), **Daniel Marcos Bonotto** (UNESP), **Jean Michel Lafon** (UFPA), **Jean Louis Guyot** (IRD-UnB), **Marco Antonio Galarza Toro** (UFPA) após a apresentação oral e arguição da candidata, emite o seguinte parecer:


A candidata fez uma apresentação pública do conteúdo do seu trabalho de forma adequada. Na arguição ela respondeu aos questionamentos feitos pelos membros da banca examinadora.

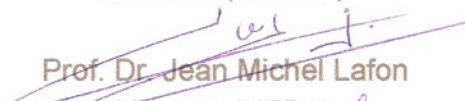
O documento foi elaborado na forma de agregação de três artigos científicos, sendo dois submetidos a revistas nacionais e um a periódico especializado no exterior. A banca identificou alguns problemas que devem ser corrigidos durante a revisão dos artigos correspondentes.

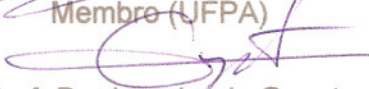
Com base no exposto, a banca examinadora, considera a candidata aprovada.

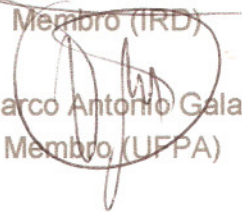
Belém, 30 de agosto de 2011.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Maria Coimbra Horbe  
Membro (Orientadora-UFAM)

  
Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto  
Membro (UNESP)

  
Prof. Dr. Jean Michel Lafon  
Membro (UFPA)

  
Prof. Dr. Jean Louis Guyot  
Membro (IRD)

  
Prof. Dr. Marco Antonio Galarza Toro  
Membro (UFPA)