

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Composição dos isótopos de Sr e Nd nos sedimentos em suspensão da Bacia Amazônica: implicações para a origem e transporte de sedimentos

Karina Hattingh

Dissertação de Mestrado nº 319

Brasília, DF 2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Composição dos isótopos de Sr e Nd nos sedimentos em suspensão da Bacia Amazônica: implicações para a origem e transporte de sedimentos

Karina Hattingh

Dissertação de Mestrado Nº 319

> **Orientador**: Prof. Roberto Ventura Santos **Co-orientador**: Prof. Francis Sondag

Banca Examinadora: Prof. Roberto Ventura Santos (Orientador) Prof. Elton Luiz Dantas (Examinador Interno) Prof. Naziano Filizola (Examinador Externo) Suplente: Prof. Nilson F. Botelho (UnB)

Brasília, janeiro de 2014

Agradecimentos

Aos meus orientadores, pela confiança e suporte em todos os momentos. Ficam os meus sinceros agradecimentos e admiração.

Ao meu pai que comemorou minha entrada no mestrado, mas que não pode assistir a conclusão. Agradeço a ele por ter me dado o melhor que pode dar enquanto caminhamos juntos e por ter deixado a força de sua educação após sua partida.

À minha mãe, irmão, cunhada e sobrinhas, por todo suporte e carinho.

Às minhas amigas que me inspiraram e apoiaram: Cecília, Jeane, Julia, Maria Fernanda e Marta.

Aos professores Natália Hauser, Henrique Roig, Farid Chemale Jr. e Eder de Souza Martins pelas discussões e importantes contribuições.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao projeto ORE-HYBAM pela concessão das amostras e disponibilização de dados.

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Geociências pelo suporte acadêmico.

À equipe do Laboratório de Geocronologia, em especial à Jeane e Rachel pela amizade e paciência.

À equipe do Laboratório de Difração de Raio-X da UnB, em especial à doutoranda Laura Flores pela ajuda técnica.

Finalmente, o maior agradecimento a Deus, por sua constante proteção e graça e por ter colocado pessoas tão importantes em meu caminho, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta dissertação.

"Se eu tivesse oito horas para derrubar uma árvore, passaria seis afiando meu machado." -Abraham Lincoln

Resumo

A interpretação dos sistemas isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd tem se revelado uma importante ferramenta para o estudo da procedência e transporte de sedimentos em sistemas fluviais. Nesse sentido, o objetivo do estudo é determinar a composição dos isótopos de Sr e Nd e dos elementos maiores e menores em sedimentos em suspensão nas águas dos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas. Com base nos dados, pretende-se correlacionar essas composições às fontes dos sedimentos, observar prováveis mudanças sazonais e espaciais do sinal químico e isotópico, além de estabelecer relações entre os parâmetros hídricos.

O estudo apresenta dados coletados durante um ano hidrológico entre 2009 e 2010. O Rio Marañón–Solimões apresenta valores isotópicos baixos de Sr (0.7090– 0.7186), grande amplitude dos valores de $\epsilon Nd_{(0)}$ (-15.17 a -8.09) e idades modelo Nd (TDM) entre 0,99-1,81 Ga. Dentre as principais fontes de contribuição para o Rio Marañón-Solimões incluem-se rochas vulcânica recentes do norte do Peru e Equador e, subordinadamente, rochas de maior residência crustal com composição carbonática da Bacia Marañón, ao norte do Peru.

O Rio Beni–Madeira apresenta valores mais radiogênicos dos isótopos de Sr (0.7255-0.7403), valores $\varepsilon Nd_{(0)}$ muito negativos (-20,46 a -10,47) e idades modelo mais antigas (1,40-2,35 Ga) quando comparados aos dados do Rio Marañón-Solimões. Essa assinatura foi correlacionada aos sedimentos provenientes de bacias de foreland Paleozoica e Cenozóica, que são preenchidas por sedimentos Pré-Cambrianos do Cráton Amazônico e que hoje configura a Zona Subandina Boliviana.

O Rio Amazonas apresenta valores isotópicos intermediários aos intervalos encontrados nos rios Marañón-Solimões e Beni-Madeira, com as razões dos isótopos de Sr variando entre 0.7193 e 0.7290, valores de ϵ Nd₍₀₎ entre -11.09 e -9.51, e idade modelo entre 1.28 e 1.77 Ga.

O sistema hídrico e sedimentar no Rio Marañón-Solimões apresenta maior complexidade que no Rio Beni-Madeira. A dependência entre concentração dos sedimentos em suspensão (SSC) e a vazão de água (Qw) é maior no Rio Beni-Madeira. Os sistemas fluviais de maior captação, como Manacapuru e Óbidos, apresentam baixa relação SSC/Qw, porém o fenômeno de histerese formado entre esses parâmetros é mais bem desenvolvido.

iii

Com base nos ciclos de histerese formados pela concentração dos sedimentos em suspensão e pela variação isotópica em função da vazão ao longo do ano hidrológico sugere-se a variação isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr indica contribuição local de aporte sedimentar, enquanto os valores de ɛNd indicam sedimentos advindos de erosões a montante das estações.

Além disso, os isótopos de Sr comparados à concentração elementares de Sr revelam uma interação entre água do rio e composição química e isotópica como sendo um processo hídrico de rápida reação. Em contrapartida, a interação dos isótopos de Nd com a água do rio apresenta um processo lento de reação.

As concentrações entre os elementos solúveis e insolúveis indicam um intemperismo mais intenso nos sedimentos provenientes do Rio Beni-Madeira. Esse rio apresenta uma maior diferença na composição média de Sr entre as fases diluída (0.71774) e sólida (0.73426), que foi atribuída ao mais elevado grau de intemperismo dos sedimentos dessa drenagem. O Rio Amazonas apresenta uma diferença intermediária de 0.71150 na fase diluída e 0.72288 na fase sólida e o Rio Marañón-Solimões com a menor diferença de 0.70891 na fase diluída e 0.71482 na fase sólida. No Rio Beni-Madeira predomina o intemperismo de rochas silicáticas, enquanto no Rio Marañón-Solimões destaca-se também o intemperismo de rochas carbonáticas e evaporíticas.

Abstract

The Rb-Sr and Sm-Nd isotopic systems are important tools to constrain the provenance of sediment load in river systems. This study presents the isotopic composition of Sr and Nd isotopes and major and minor elements in suspended sediments from the Marañón-Solimões, Amazonas and Beni-Madeira rivers. The data were used to constrain the source region of the sediments and to better understand the main seasonal and spatial transport processes within the basin based on the variations of the chemical and isotopic signals. They also allow establishing a relationship between hydric parameters.

The study presents data collected during a hydrological year between 2009 and 2010. The Marañón-Solimões River presents low Sr isotopic values (0.7090–0.7186), broad ϵ Nd₍₀₎ range (-15.17 to -8.09) and Nd model (TDM) ages varying from 0.99 to 1.81 Ga. Sources of sediments to the Marañón-Solimões River include recent volcanic rocks in northern Peru and Ecuador, as well as rocks with long crustal residence time and carbonates from the Marañón Basin, Peru.

The Beni-Madeira River has more radiogenic Sr isotope values (0.7255-0.7403), more negative $\epsilon Nd_{(0)}$ values (-20.46 to -10.47), and older Nd isotope model ages (from 1.40 to 2.35 Ga) when compared to the Marañón-Solimões River. These isotope data were related to the erosion of Paleozoic and Cenozoic foreland basins that are filled with Precambrian sediments derived from the Amazonian Craton. These basins are located in Bolivian Subandina Zone.

The Amazon River presents intermediate isotopic values when compared to those found in the Marañón-Solimões and Beni-Madeira rivers. Its Sr isotopes ratios range between 0.7193 and 0.7290, and its $\epsilon Nd_{(0)}$ values varies between -11.09 and - 9.51. The Nd isotope model ages of the suspended sediments vary between 1.28 and 1.77 Ga.

The sediment and water system in the Marañón-Solimões River presents greater complexity than in the Beni-Madeira River. The dependence between suspended sediment concentration (SSC) and water flow rate (Qw) is higher in the Beni-Madeira River. Broader river systems as Manacapuru and Óbidos present low SSC/Qw relation, but a more developed hysteresis loop.

Based on the hysteresis loops formed by the suspended sediments concentration and the isotopic variation in relation to the water flow rate along the hydrological year it is suggested that the 87 Sr/ 86 Sr isotopic variation indicates local contribution of sediment supply, while the ϵ Nd values indicate sediment arising from erosion upstream stations.

In addition, Sr isotopes compared to elemental Sr concentration reveal an interaction between river water and chemical and isotopic composition as a fast reaction on hydric process. In contrast, the interaction of Nd isotopes in river water shows slow hydric reaction.

Concentrations of soluble and insoluble elements indicate a more intense weathering activity in sediments of the Beni-Madeira River. This river has a larger difference in the Sr isotopic composition between the diluted and solid phases, which has been assigned to the high level of weathering of its sediment source area. The Amazon River presents an intermediate difference of 0.71150 in the dilute phase and 0.72288 in the solid phase and the Marañón-Solimões River presents the smallest difference of 0.70891 in the dilute phase and 0.71482 in the solid phase. In the Beni-Madeira River sub-basin dominates weathering of silicate rocks, while in the Marañón-Solimões River sub-basin it also stands out weathering of carbonate and evaporitic rocks.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo ii	i
Abstract	V
Sumáriovi	i
Lista de Figura i	X
Lista de Tabelasx	i
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa do tema	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Localização	4
1.4. Estrutura da Dissertação	6
2. CONCEITUAÇÃO TEÓRICA	7
2.1. Hidrologia e sedimentologia aplicada à Bacia Amazônica	7
2.1.1. Variação temporal da concentração dos sedimentos e da vazão	8
2.1.2. Aspectos gerais dos principais tributários da Bacia Amazônica 12	2
2.1.3. Composição dos sedimentos14	4
2.2. Sistemas Sm-Nd e Rb-Sr	5
2.2.1. Caracterização química dos sistemas1	7
2.2.2. Sinal isotópico nos sedimentos em suspensão da Bacia Amazônica 1	9
3. METODOLOGIA	2
4. COMPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS E OS PARÂMETROS HIDROLÓGICOS 2	5
4.1. Variação temporal e espacial dos elementos químicos	5
4.2. Associação com a vazão	2
4.3. Variação isotópica e os parâmetros hidrológicos	3
4.3.1. Ciclos de histerese considerando as variáveis de concentração dos sedimentos em suspensão, vazão e variação isotópica	7
4.3.2. Isótopos de Sr vs concentração de Sr e εNd vs concentração de Nd 3	8
4.4. Discussões	0
5. Sr AND Nd ISOTOPES COMPOSITION OF SUSPENDED SEDIMENTS OF AMAZON BASIN'S MAIN RIVERS	6
5.1. Introduction	7
5.2. Hydrology and geology of the Amazon Basin	8

5.3.	San	npling and analytical methods	51
5.4.	Res	ults	53
5.4	.1.	Hydrology	56
5.4	.2.	Weathering sources	57
5.4	.3.	Sr and Nd isotopic signals vs. geographical and seasonal variation	60
5.4	.4.	Variations of Sr and Nd isotopes and element concentration	63
5.5.	Dis	cussion	66
5.5	.1.	Hydrology	66
5.5	.2.	Weathering processes	68
5.5	.3.	Sr and Nd isotopic signals vs. geographical and seasonal variation	69
5.5	.4.	Sediment sources	70
5.6.	Cor	nclusion	73
5.7.	Ref	erences	75
6. CC	NCL	USÕES	80
7. RE	FERI	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

Lista de Figura

Figura 1.1 - Localização geográfica das estações amostradas e tipos litológicos principais da Bacia Amazônica. A figura no canto superior à direita apresenta a variação das taxas de escoamento superficial nas sub-bacias Andinas (modificado de Moquet <i>et al.</i> , 2011)
Figura 2.1 - Ciclos ilustrativos da relação entre concentração dos sedimentos em água e vazão. A – ciclo no sentido horário; B – ciclo no sentido anti-horário; C – ciclos mistos (Morehead <i>et al.</i> , 2003).
Figura 2.2 – Gráfico da concentração dos sedimentos em suspensão em função da vazão do rio. Valores obtidos a partir de coletas realizadas na estação de Óbidos, entre os anos de 1995 e 2007 (Martinez <i>et al.</i> , 2009)
Figura 2.3 - Gráficos da relação entre os sedimentos suspensos totais e a vazão. (a) Estações Andinas e (b) estações da planície (Armijos <i>et al.</i> , 2013)10
Figura 2.4 – Gráfico da concentração do material em suspensão (MES) versus a vazão do Rio Amazonas medido a partir da estação de Óbidos. As amostras foram coletadas entre o período de 1995 e 1998 a partir dos dados ORE/HYBAM (http://www.ore-hybam.org). Filizola <i>et al.</i> (2011), modificada de Guyot <i>et al.</i> (2005)
elementos nos sedimentos em suspensão e na fração dissolvida. Por exemplo: Na e Sr apresentam os valores mais baixos nos sedimentos em contrapartida a valores positivos na fração dissolvida (Dupre <i>et al.</i> , 1996)
Figura 2.6 - Posição dos membros finais e da região de mistura das razões isotópicas ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr e ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd (Allègre, 2008)
 Figura 2.7 - Distribuição estatística das razões ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr e ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd em MORB's e granitoides (Allègre, 2008)
Figura 2.9 - Localização das bacias de foreland norte (NAFB) e sul (SAFB) e estações trabalhadas nessa dissertação: Borja, Letícia e Manacapuru no Rio Marañón-Solimões; Rurrenabaque e Porto Velho no Rio Madeira; e Óbidos no Rio Amazonas. Fonte do mapa geológico: CPRM - Servico Geológico do Brasil
Figura 2.10 - Gráfico \mathcal{E}_{Nd} <i>vs</i> 1/Nd apresentando o campo dos dois tipos de areia encontrados na sub-bacia Madre de Dios com membros finais do Arco magmático Andino e do Cráton Amazônico (Basu <i>et al.</i> , 1990)
Figura 4.1 - Hidrografia da Bacia Amazônica com localização das estações do projeto ORE- Hybam e destaque ao Rio Marañón-Solimões e Rio Beni-Madeira. Fonte dos dados: CPRM 26 Figura 4.2 - Concentração dos elementos móveis cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K) na fração sólida ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010 nos rios Marañón- Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente da coluna da esquerda para a direita).
Figura 4.3 - Concentração dos elementos pouco solúveis no material em suspensão ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010 nos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente as colunas da esquerda pra direita)

Figura 4.4 - Concentração dos elementos menores ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010
nos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente nas colunas da
esquerda pra direita)
Figura 4.5 - Gráfico da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias (azul escuro) e mensal (azul claro tracejado) e a vazão diária (linha preta contínua) ao longo do ano hidrológico. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM - Rio Amazonas
Figura 4.6 - Gráfico log da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias e da vazão diária (projeto ORE-Hybam) comparada à concentração isotópica de Sr em função do tempo. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM – Rio Amazonas
Figura 4.7 - Gráfico log da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias e da vazão diária (projeto ORE-Hybam) comparada à concentração isotópica de Nd em função do tempo. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM – Rio Amazonas
Figura 4.8 - Gráfico dos valores de ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr e da concentração do material em suspensão em função do tempo. A linhas em preto são referente ao ano de 2004 (Viers <i>et al.</i> , 2008) e as
vermelhas ao ano de 2009/2010 na estação de Manacapuru
Figura 4.9 - Ciclos de histerese da concentração do material em suspensão (MES) e da variação dos isótopos de Sr. ambos em função da vazão, para as estações de Boria, Rurrenabaque
Letícia Porto Velho Manacapuru e Óbidos 37
Figura 4.10 - Ciclos de histerese da concentração do material em suspensão (MES) e da
variação dos isótopos de Nd, ambos em função da vazão, para as estações de Borja,
Rurrenabaque, Letícia, Porto Velho, Manacapuru e Óbidos
Figura 4.11 - Gráfico do inverso da concentração de Sr (linhas contínuas) pela variação
isotópica (linhas tracejadas) em função do tempo para as estações de Porto Velho, Óbidos e
Manacapuru
Figura 4.12 - Gráfico da concentração de Nd pela variação isotópica de ENd em função do
tempo para as estações de Porto Velho, Óbidos e Manacapuru
Figura 4.13 - Concentração de Sr e Nd por suas respectivas variações isotópicas ao longo do ano hidrológico nas estações de Borja, Letícia e Rurrenabaque. Linhas contínuas: concentração de
Sr e Nd; e linhas pontilhadas: valores isotópicos
Figure 5.1 - Geological map with Borja, Letícia, Manacapuru, Rurrenabaque, Porto Velho and Óbidos stations sites and drainage network. Database source: CPRM (Serviço Geológico do Brasil). NAFB stands for North Amazon Foreland Basin, and SAFB stands for South Amazon Foreland Basin
Forerand Bash
Figure 5.4 - Sr isotopic composition and suspended sediment concentration variation as a function of time at Borja (a), Rurrenabaque (b), Letícia (c), Porto Velho (d), Manacapuru (e) and Óbidos (f) stations

Figure 5.5 - Nd isotopic composition and suspended sediment concentration variation as a
function of time at Borja (a), Rurrenabaque (b), Letícia (c), Porto Velho (d), Manacapuru (e)
and Óbidos (f) stations
Figure 5.6 - Station's average Nd model ages (TDM) along the Amazon Basin
Figure 5.7 - ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr concentration diagram of suspended sediment matter (2009/2010
hydrological year) and of dissolved load (average values from Santos et al., 2014) from the
Amazon Basin main rivers. The dashed area corresponds to the dissolved load from the Beni-
Madeira River (BM) and the Marañón-Solimões River (MS)
Figure 5.8 - ENd vs. 1/Nd concentration diagram plotted with the suspended sediment
concentration (2009/2010 hydrological year) and the river sediment concentration from Basu et
<i>al.</i> , 1990 (shaded points)
Figure 5.9 - ENd vs. ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr concentration diagram plotted with the suspended sediment
concentration (2009/2010 hydrological year) and the field of the Altiplano, Oriental Cordillera
and Subandean Zone rock sources from Roddaz et al., 2005b
Figure 5.10 - f Sm/Nd vs. ϵ Nd(0) diagram plotted with the suspended sediment concentration
(2009/2010 hydrological year) and the main sources field (addepted from McDaniel et al.,
1997)

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valores de vazão média anual e fluxo sólido nas estações dos principais rios	da
Bacia Amazônica (Filizola e Guyot, 2011).	. 14
Tabela 3.1 - Comprimentos de onda dos elementos para análise no ICP-OES.	. 23
Tabela 3.2 - Concentração dos elementos da amostra Bj06, com filtro e sem filtro.	. 24
Tabela 3.3 - Concentração isotópica da amostra Bj06, com filtro e sem filtro.	. 24
Table 5.1 - Suspended matter concentration, major elements and isotopic composition	of
Marañón-Solimões, Beni-Madeira and Amazon river	

1. INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica é alvo de especial interesse em diversos ramos da pesquisa científica. Sua grande escala espacial representa um importante fator de compreensão do sistema geodinâmico da Terra. Para isso, a origem dos sedimentos e os processos hidrológicos devem ser estudados como prerrogativa para investigar os fatores de alteração do aporte de material e as peculiaridades dos principais rios que compõem essa Bacia.

Os isótopos de Sr e Nd aplicados aos sedimentos em suspensão atuam como importantes traçadores do fluxo de material nos rios. Dentre diversas aplicações, esses isótopos evidenciam a origem e os processos de denudação das fontes bem como a evolução crustal dos sedimentos ao longo do tempo e espaço (McCulloch & Wasserburg, 1978; Negrel *et al.*, 1993; Allègre *et al.*, 1996).

Os processos que influenciam a assinatura isotópica em sedimentos são complexos e resultam de inúmeros fatores. A mobilidade diferencial dos elementos e fracionamento entre a fase diluída e sólida durante os processos de erosão e variação sazonal são alguns dos fatores que podem implicar em mudanças do sinal isotópico (Dupré *et al.*, 1996). Nesse sentido, o presente estudo abarca a utilização dos traçadores isotópicos aplicados à dinâmica de uma bacia sedimentar de grande escala espacial, a Bacia Amazônica, com o objetivo de correlacionar a assinatura isotópica dos sedimentos aos processos naturais que influenciam sua dinâmica.

1.1. Justificativa do tema

Várias pesquisas confirmam a adequação de métodos geoquímicos e isotópicos para o estudo de proveniência de sedimentos. Os sistemas isotópicos samário-neodímio e rubídio-estrôncio geram, em conjunto, informações coerentes e complementares entre si. Sua utilização foi um avanço decisivo na compreensão da evolução histórica de reservatórios terrestres e de processos geodinâmicos (Richard *et al.*, 1976; DePaolo e Wasserburg, 1976 e O'Nions *et al.*, 1983).

O estudo do sistema Sm-Nd possibilita uma eficiente comparação das assinaturas isotópicas dos materiais erodidos e as rochas denudadas que lhes deram origem. Isso se deve à limitada mobilidade e elevada estabilidade geoquímica desses elementos terras raras, mesmo quando submetidos a processos de alteração e metamorfismo (O'Nions *et al.*, 1983; Goldstein e Jacobsen, 1987). Em contraste, o Sr tem mobilidade considerável e, portanto, o sistema isotópico Rb-Sr revela importantes aspectos de interação sedimentar em função de alterações intempéricas (Palmer and Edmond, 1992; Gaillardet *et al.*, 1997).

Em sistemas hídricos, é incipiente, mas progressiva, a utilização dos isótopos de Sr e Nd pela comunidade científica. Na década de noventa, foram realizadas descobertas importantes a respeito do fracionamento desses isótopos entre a fase dissolvida e particulada, ambas representando o produto integrado da erosão das bacias de drenagem (Allègre, 2008; Dupré *et al.*, 1996)

Para os elementos insolúveis Sm e Nd a concentração mais expressiva e similar ao valor médio da crosta continental superior encontra-se na fase particulada; a fase dissolvida, por sua vez, restringe-se a valores aproximadamente 10 vezes mais diluídos (Mearns 1992). O balanço de massa desses elementos é controlado pelo material particulado. A baixa concentração encontrada na fase dissolvida é relacionada principalmente à formação de coloides a depender do pH das águas (Négrel *et al.*, 1993; Dupré *et al.*, 1996; Allègre *et al.*, 1996). Portanto, o material particulado é considerado fonte suficiente para a determinação das variações isotópicas de Sm-Nd.

Para o sistema Rb-Sr, por outro lado, existe uma expressiva variação isotópica entre as fases dissolvidas e particuladas em função da alta mobilidade do Sr (Goldstein e Jacobsen, 1987a; Allègre *et al.*, 1996). Com isso, a determinação da média isotópica da superfície continental deve ser obtida pelos valores de ambas as fases. Negrel *et al.* (1993) observaram que a fase dissolvida reflete, principalmente, a influência do intemperismo químico das rochas e a interação atmosférica nas águas. A fase particulada, por sua vez, está relacionada a processos erosivos físicos de desagregação mecânica das rochas.

No que concerne à resposta isotópica em função da sazonalidade, destaca-se o trabalho de Viers *et al.* (2008) que estudaram a variação intra-anual dos isótopos de Sr-Nd em sedimentos de duas estações localizadas na Planície Amazônica, uma no Rio Madeira (estação de Porto Velho) e outra no Rio Solimões (estação de Manacapuru). O sinal isotópico de Sr apresentou, em ambos os rios, uma forte relação sazonal, ao contrário do que se observou para os isótopos de Nd. Apesar da necessidade de estudos posteriores, principalmente para compreensão do comportamento dos isótopos de Nd, esses autores sugeriram que a alteração sazonal dos isótopos de Sr é devido à

2

mobilização de sedimentos mais radiogênicos durante períodos de cheia do rio, fonte mais dificilmente denudada durante o período de seca.

Adicionalmente, Santos *et al.* (2014) observaram essa sazonalidade na concentração elementar de Sr e nos valores isotópicos de Sr da fração dissolvida, com destaque para os sistema Beni-Madeira. O aumento das razões isotópicas durante o período de maior vazão foi associado a mudanças nas fontes dos sedimentos, que teriam uma contribuição de materiais mais radiogênicos durante os períodos chuvosos. Além disso, sugeriram que há uma rápida interação química e isotópica entre a água do rio e o material em suspensão, demonstrado pela relação direta entre os valores isotópicos na fração dissolvida e a quantidade de sedimentos e suspensão.

Nesse contexto, as análises isotópicas de Sr-Nd nos sedimentos em suspensão constitui alvo de estudo da presente dissertação, pautada nas demandas por avanço na compreensão do comportamento isotópico e nas importantes informações que essas análises fornecem quanto à dinâmica atual dos processos naturais, como erosão, intemperismo, geotectônica e sazonalidade. Adicionalmente, a aplicação do estudo à Bacia Amazônica é de grande importância considerando o volumoso aporte de sedimentos ao oceano, na ordem de centenas de milhões de toneladas, resultante do intenso processo de denudação da Cordilheira dos Andes (McDaniel *et al.*, 1997; Filizola, 1999; Martinez *et al.*, 2009; Filizola *et al.*, 2011).

1.2. Objetivos

O alvo dessa dissertação é estudar as variações dos isótopos de estrôncio e neodímio nos sedimentos em suspensão ao longo dos três principais rios da Bacia Amazônica – Rio Solimões, Rio Madeira e Rio Amazonas – durante um ano hidrológico (entre meados de 2009 e 2010). Nesse contexto, pretende-se associar as mudanças do sinal isotópico ao contexto geológico e aos principais mecanismos de erosão e transporte dos sedimentos na bacia.

As principais questões específicas que se pretende responder nesse estudo são:

 Quais são as prováveis fontes dos sedimentos carreados nos cursos d'água e como os sinais isotópicos dos sedimentos se correlacionam com os sinais das rochas-fonte?

- 2. Quais as diferenças nas concentrações químicas e isotópicas ao longo do Rio Amazonas, principalmente no que concerne às distinções entre os tributários Andinos e os tributários da planície Amazônica?
- 3. Como os sinais isotópicos variam em função do tempo e quais processos podem estar associados à sazonalidade?
- 4. Existe relação entre a concentração dos sedimentos em suspensão e a vazão hídrica ao longo do ano hidrológico? Quais as implicações dessa relação no contexto da bacia de contribuição?
- 5. Em paralelo aos dados disponíveis na fração dissolvida, é possível observar diferentes taxas de variações isotópicas ao longo/entre os rios da Bacia Amazônica?

1.3. Localização

Com área aproximada de 6,1 10^6 km² (Moliner *et al.*, 1996), a Bacia Amazônica é a maior bacia hidrográfica do mundo, estendendo-se por sete países sul-americanos: Brasil, Peru, Bolívia, Colômbia, Equador, Venezuela e Guiana (Figura 1.). Ela está distribuída longitudinalmente entre 48 e 79° W e latitudinalmente entre 5° N e 20° S e pode ser dividida em três grandes regiões morfoestruturais (Dosseto *et al.*, 2006; Guyot *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2011):

- Os escudos da Guiana e do Brasil (Cráton Amazônico): possu elevação entre 150 e 550 m, composto por rochas sedimentares, magmáticas e metamórficas de idade Precambriana, representam juntos 44% da área total da Bacia;
- (2) Os Andes: caracterizado por encostas íngremes, variando na média de 6400 m na Cordilheira a 115 m na bacia de foreland. A área drenada é dominada por rochas sedimentares siliciclásticas (predominantemente pelitos e arenitos), algumas lentes de gipsita, lentes de carbonatos e evaporitos. A Cordilheira dos Andes ocupa 12% da área superficial total a oeste e sudoeste da Bacia. Nessa porção, estão localizados os picos mais elevados, alguns com aproximadamente 7000 m.;
- (3) Planície Amazônica: representam 44% da área total da Bacia. É uma região de pouca elevação, entre 115 e 500 m, caracterizada por uma extensa planície (150.000 km²). Essencialmente, sua composição litológica é de depósitos sedimentares Quaternários e Terciários formados pela erosão dos Andes.

Apesar da menor proporção de área ocupada pela Cordilheira, a topografia acidentada dos Andes em conjunto com os índices pluviométricos da região implicam na maior contribuição desse terreno para o aporte de sedimentos aos rios da Bacia Amazônica (McDaniel *et al.*, 1997; Martinez *et al.*, 2009).

A Figura 1.1 apresenta a localização das estações de onde foram coletadas as amostras: Borja, Letícia e Manacapuru no Rio Marañón-Solimões; Rurrenabaque e Porto Velho no Rio Beni-Madeira; e Óbidos no Rio Amazonas. As estações mais próximas aos Andes são Borja, no Peru, e Rurrenabaque, na Bolívia. As demais estações localizam-se na Planície Amazônica.



Figura 1.1 - Localização geográfica das estações amostradas e tipos litológicos principais da Bacia Amazônica. A figura no canto superior à direita apresenta a variação das taxas de escoamento superficial nas sub-bacias Andinas (modificado de Moquet *et al.*, 2011).

1.4. Estrutura da Dissertação

A dissertação encontra-se organizada em sete capítulos. O presente capítulo introdutório apresenta a visão geral e os objetivos da dissertação. O Capítulo 2 subsidia, por meio de uma revisão teórica do comportamento hidrológico e isotópico, as interpretações dos resultados a serem apresentados. O Capítulo 3 descreve a metodologia de preparação das amostras e os procedimentos analíticos utilizados. O Capítulo 4 foca na influência dos parâmetros hídricos nos valores isotópicos e químicos das amostras de sedimentos em suspensão. Já as relações de fonte dos sedimentos são o principal tópico do Capítulo 5. Os capítulos 6 e 7 apresentam as conclusões e referências bibliográficas consultadas, respectivamente.

2. CONCEITUAÇÃO TEÓRICA

2.1. Hidrologia e sedimentologia aplicada à Bacia Amazônica

O monitoramento hidrológico e a avaliação das fontes de sedimentos revelam importantes informações sobre os mecanismos físicos que envolvem o ambiente hidrodinâmico. A hidrossedimentologia é o estudo dos processos relacionados à dinâmica da água e dos sedimentos no ciclo hidrológico e é de fundamental importância para mensuração da transferência de material dos continentes para os oceanos (Viers *et al.*, 2009). Contudo, a determinação da média anual da descarga sólida pode gerar resultados incompletos caso não se considere sua variabilidade temporal e a utilização de procedimentos adequados (Ludwig & Probst, 1998).

Filizola *et al.* (1999 e 2011), em análise a trabalhos de estimativa da produção de sedimentos da Bacia Amazônica para o Oceano Atlântico, observaram fortes discrepâncias quanto aos valores sugeridos por diversos autores. Perceberam, por exemplo, deficiências na quantidade dos dados utilizados, problemática também identificada por Morehead *et al.* (2003) que perceberam a necessidade de amostragem de alta frequência a fim de possibilitar a representação das variações temporais existentes.

A fim de determinar de forma efetiva a quantidade de sedimentos em suspensão, Filizola *et al.* (2011) levantaram diversos dados de alta frequência amostral tanto de projetos científicos multidisciplinares como de redes hidrométricas locais e concluíram com mais confiabilidade que o fluxo do Amazonas para o oceano é menor que 900 milhões de toneladas por ano. Filizola e Guyot (2011) estimaram o fluxo total de material em suspensão entre 600 e 800 10⁶ t.ano⁻¹. Novas tecnologias como dados de satélite e utilização de nuclídeos cosmogênicos ajudaram a reforçar a validade desses resultados.

Outro importante fator observado por Filizola *et al.* (2011) a partir de dados obtidos na estação de Óbidos foi a relação entre a concentração dos sedimentos em suspensão e o total de sedimento transportado. Em média, a relação da concentração dos sedimentos em suspensão representa 72% do total de sedimento transportado. Contudo, essa relação não pode ser considerada para todo o ano hidrológico tendo em vista as variações sazonais.

Ainda nesse contexto, outro importante aspecto no estudo do comportamento temporal da produção de sedimentos é a análise da relação entre a descarga sólida e a vazão do rio. A concentração e a vazão estão geralmente relacionadas e revelam condições específicas da bacia de captação (Villar *et al.*, 2013). Porém, diversos fatores podem tornar essa relação complexa, como eventos de erosão diferenciada e alteração de fonte d'água e sedimentos ao longo das estações de cheia e seca. A criação de modelos matemáticos que simulem as variações temporais é um desafio à investigação das causas dessas mudanças.

Nesse sentido, este tópico 2.1 apresenta uma revisão teórica dos aspectos relacionados à variação temporal das concentrações dos sedimentos, sua relação com os dados de vazão e os aspectos gerais dos principais tributários da Bacia Amazônica. Pretende-se com isso subsidiar a interpretação dos dados realizados nessa dissertação, principalmente os apresentados no Capítulo 5.

2.1.1. Variação temporal da concentração dos sedimentos e da vazão

A histerese é um fenômeno temporal associado à relação entre concentração dos sedimentos e vazão do rio. Esse fenômeno trata da tendência de conservação das propriedades iniciais de um sistema após variações ocorridas no mesmo. O grande desafio é definir quais fatores causam essas variações no âmbito da bacia de captação. A título de exemplificação, as variações temporais têm sido atribuídas à contribuição de diferentes fontes de água (derretimento de geleiras e chuva, por exemplo), à variação do aporte de sedimentos e à variação das taxas de erosão e deposição das partículas ao longo das estações (Morehead *et al.*, 2003).

Em um sistema de dimensões globais e consequente atuação de variáveis no sistema como é o caso da Bacia Amazônica, é importante reiterar que a análise dos ciclos de histerese deve considerar, por exemplo, intensidade de precipitação, distribuição das chuvas, escoamento superficial, processos de mobilização e depleção dos sedimentos, entre outros.

O fenômeno da histerese é representado por três tipos de ciclos principais (Figura 2.1). O ciclo no sentido horário (Figura 2.1–A) é associado a eventos em que os valores mais altos de concentração dos sedimentos são carreados por uma frente de onda formada pelo aumento do fluxo de água no rio em períodos de cheias (Morehead

8



et al., 2003). Williams (1989) associou esse ciclo à exaustão de sedimentos disponíveis antes do pico de máxima vazão.

Figura 2.1 - Ciclos ilustrativos da relação entre concentração dos sedimentos em água e vazão. A – ciclo no sentido horário; B – ciclo no sentido anti-horário; C – ciclos mistos (Morehead *et al.*, 2003).

O ciclo no sentido anti-horário (Figura 2.1–B), por sua vez, é atribuído a maiores concentrações dos sedimentos nos períodos de estiagem (Morehead *et al.*, 2003) que podem ser causadas tanto por uma diminuição da velocidade do fluxo de sedimentos em relação à velicidade do fluxo d'água, como por uma alta erodibilidade do solo no período de cheia representado, em ambos os casos, por um pico de sedimento logo após o pico de maior vazão (Williams, 1989).

Por fim, os ciclos mistos (Figura 2.1–C) são associados a mudanças das fontes, tanto de água como de sedimento, durante as estações climáticas, o que implica em um sistema fluvial de maior complexidade.

Em estudos interanuais, Martinez *et al.* (2009), Armijos *et al.* (2013) e Villar *et al.* (2013) observaram ciclos no sentido horário nos rios da Bacia Amazônica. Em consonância com o modelo apresentado por Morehead *et al.* (2003), observa-se que os ciclos formados em tributários mais a jusante (maior bacia de contribuição), como em Óbidos, não apresentam uma correlação direta da concentração de sedimentos e da vazão, porém apresentam o ciclo de histerese bem desenvolvido (Figura 2.2). Em contrapartida, os ciclos a montante (menor bacia de contribuição), estudados por Armijos *et al.* (2013) em estações próximas à Cordilheira dos Andes, exibem uma relação aproximadamente linear entre concentração e vazão, entretanto o ciclo é pouco desenvolvido (Figura 2.3).



Figura 2.2 – Gráfico da concentração dos sedimentos em suspensão em função da vazão do rio. Valores obtidos a partir de coletas realizadas na estação de Óbidos, entre os anos de 1995 e 2007 (Martinez *et al.*, 2009).



Figura 2.3 - Gráficos da relação entre os sedimentos suspensos totais e a vazão. (a) Estações Andinas e (b) estações da planície (Armijos *et al.*, 2013).

Filizola *et al.* (2011) atribuíram o ciclo horário apresentado em Óbidos no Rio Amazonas ao reflexo de seus principais tributários (Figura 2.4). É possível distinguir três situações temporais diferentes. A primeira situação, representada pelos meses de setembro, outubro e novembro (lado esquerdo da figura), apresenta boa correlação com o período de baixas concentrações e vazões dos três rios, Negro, Madeira e Solimões. A segunda, resultado dos meses entre fevereiro e abril (pico do ciclo), reflete a contribuição do Rio Madeira à Bacia. Por fim, a terceira situação, correspondente aos meses entre maio e julho (à direita), e relaciona-se ao período de máxima vazão do Rio Negro. Entre março e maio (segunda para terceira situação) a contribuição do Rio Negro, que é caracterizada por um aumento de vazão e associado a baixíssimas concentrações do material em suspensão (MES), é acompanhada pelo fluxo decrescente do Rio Madeira e por isso, leva à diminuição do MES e aumento da vazão.



Figura 2.4 – Gráfico da concentração do material em suspensão (MES) versus a vazão do Rio Amazonas medido a partir da estação de Óbidos. As amostras foram coletadas entre o período de 1995 e 1998 a partir dos dados ORE/HYBAM (<u>http://www.ore-hybam.org</u>). Filizola *et al.* (2011), modificada de Guyot *et al.* (2005).

Adicionalmente, Martinez *et al.* (2009) observaram uma tendência de estabilidade para os valores de vazão, entre 1996 e 2007, no Rio Amazonas (estação de Óbidos), em contrapartida a um aumento de produção de aproximadamente 20% para o mesmo período para os valores dos sedimentos em suspensão. Espinoza *et al.* (2009) também observou essa estabilidade da vazão no curso principal do Rio Amazonas e atribuiu tal estabilidade à diminuição do escoamento superficial nas sub-bacias a sudoeste (Bolívia) e aumento do escoamento nas sub-bacias a noroeste (Peru). Além disso, conferiu-se o aumento do aporte de sedimentos a processos mais intensos de denudação causados tanto por uma mudança climática global como por mudanças regionais de uso do solo, a exemplo dos desflorestamentos (Espinoza *et al.*, 2009).

Considerando o período intra-anual, Espinoza *et al.* (2012) observaram o comportamento dos sedimentos em função da vazão para eventos severos de estiagens e inundações nos Andes Peruanos durante o ciclo hidrológico entre 2010 e 2011. A concentração dos sedimentos em suspensão apresentou-se diretamente relacionada aos valores anômalos de vazão registrados. Esses autores sugerem que as fortes variações de precipitação a montante do curso principal sejam a principal causa do aumento na produção e transporte dos sedimentos. Quanto à normalização da vazão, Espinoza *et al.*

(2008) já havia destacado que os eventos extremos de vazão refletidos intra-anualmente tendem a estabilizarem-se ao longo do tempo, em conformidade com o trabalho de Martinez *et al.* 2009.

2.1.2. Aspectos gerais dos principais tributários da Bacia Amazônica

A fim de compreender a contribuição hidrológica e sedimentar do continente para o curso central do Rio Amazonas, os aspectos gerais dos principais tributários serão brevemente descritos nessa seção.

Apesar de não ser objeto de análise dessa dissertação, o Rio Negro constitui importante afluente do Rio Amazonas. Sua mistura com as águas do Rio Solimões compõe o chamado Encontro das Águas, espetacular atração turística de Manaus, onde as águas escuras do Rio Negro se encontram com as águas brancas do Rio Solimões. O trabalho de Laraque *et al.* (2009) contribuiu para explicar a configuração espacial dessa zona de mistura e apresenta os principais aspectos desses dois rios, simplificado a seguir.

A bacia do Rio Negro possui uma área de 686.810 km² e uma vazão média anual de 26.700 m³/s. Seus tributários drenam a encosta oeste do Escudo da Guyana e a planície Amazônica, onde recebem as águas escuras de numerosas planícies de inundação (várzeas) ricas em matéria orgânica.

Já a bacia do Rio Solimões drena aproximadamente o dobro da área da bacia do Rio Negro, 2.150.000 km², e possui uma vazão média anual quase quatro vezes maior em relação a esse mesmo rio, 102.800 m³/s. As águas brancas e ricas em sedimento do Rio Solimões derivam da região montanhosa dos Andes e também percorrem a Planície Amazônica, porém adquirem uma característica muito distinta das águas do Rio Negro. Ainda de acordo com Laraque *et al.* (2009), as águas do Rio Negro, em relação às águas do Rio Solimões, apresentam menor velocidade hídrica (0,3 vs 1 m/s), condutividade (8 vs 80 μS/cm a 25°C), turbidez (5 vs 80 NTU), pH (5,5 vs 7,0), e maior temperatura (diferença de 1°C). Além disso, elas possuem menor densidade, o que leva o Rio Solimões a ficar sob as águas do Rio Negro no Encontro das Águas. O processo completo de mistura das águas leva mais que 30h, depois de percorrido 100 km. Óbidos fica a mais de 550 km do Encontro das Águas e, portanto, não recebe influência direta dessa mistura. A bacia do Rio Madeira, por sua vez, drena uma área de aproximadamente 1.420.000 km² e possui uma vazão média anual de 31.250 m³/s (Filizola e Guyot, 2009). Seus tributários estão estendidos pelo Brasil, Bolívia e Peru e drenam as regiões dos Andes, do Escudo Brasileiro e da Planície Amazônica. Ela é formada pela confluência das sub-bacias Beni e Mamoré. Esses dois tributários representam 74% da superfície da bacia do Rio Madeira (Guyot *et al.*, 1996). A vazão média anual é de 8.000 m³/s para o rio Beni e 8.300 m³/s para o Rio Mamoré. A produção de sedimento corresponde respectivamente a 100 e 66 Mt/ano (Guyot *et al.*, 1996). Os afloramentos précambrianos do Cráton Amazônico atuam como um limite hidráulico para os afluentes Andinos do Rio Madeira e divide a planície Amazônica e a montante, essa barreira é responsável por gerar vastas áreas alagadas acima do referido limite (Guyot *et al.*, 1996). Relacionada a essa barreira, existe um processo de subsidência ativo na Bacia de Foreland na Bolívia, o que implica no fato de que somente 40% da carga erodida próximo às cabeceiras atingem o Rio Amazonas (Guyot *et al.*, 2007).

Em relação à contribuição de sedimentos nesses três principais rios, Filizola e Guyot (2011), estimaram o fluxo sólido para diversas estações a partir de dados do projeto HIBAM referente aos anos de 1995 a 1998 (Tabela 2.1). As estações dos rios Solimões, Negro e Madeira estudadas localizam-se próximo à desembocadura dos respectivos tributários. Com isso, foi possível estimar o aporte de cada bacia de contribuição no Rio Amazonas pela estação referência em Óbidos, que corresponde à última estação do projeto ORE-Hybam (http://www.ore-hybam.org/) sem forte influência da maré.

Concluiu-se que o Rio Solimões é o principal afluente de contribuição do Rio Amazonas, fornecendo 62% da carga líquida e 54% da carga sólida. O Rio Madeira é responsável por 17% e 45% da carga líquida e sólida, respectivamente. A contribuição do fluxo sólido do Rio Negro é sempre muito baixa e pouco significante. Adicionalmente, observou-se uma estocagem média dos sedimentos em Óbidos na ordem de pouco mais de 100 10^6 ton/ano, obtida a partir da diferença entre o fluxo sólido calculado e o observado.

13

	Vazão (m ³ /s)	Fluxo Sólido (10 ⁶ ton/ano)
Manacapuru (R. Solimões)	96.230	447
Paricatuba (R. Negro)	32.230	8
Faz. Vista Alegre (R. Madeira)	26.820	371
Óbidos (R. Amazonas)	161.100	715
Solimões + Negro + Madeira	155.280	826
Diferença observada	5.820	-111

Tabela 2.1 – Valores de vazão média anual e fluxo sólido nas estações dos principais rios da Bacia Amazônica (Filizola e Guyot, 2011).

Nesse contexto, os principais rios que contribuem para o estudo da dinâmica dos sedimentos são os rios Solimões e Madeira. Porém, deve-se considerar a influência dos demais tributários ao analisar o comportamento químico do Rio Amazonas, principalmente em situações adversas às esperadas da influência do Rio Solimões e Madeira.

2.1.3. Composição dos sedimentos

Os elementos Rb, U, Ba, K, Na, Sr e Ca são empobrecidos na fração sólida em relação à concentração da crosta continental superior e são quimicamente complementares aos valores encontrados na fração dissolvida (Figura 2.5), fase na qual apresentam-se enriquecidos (Gaillardet *et al.*, 1997, Dupre *et al.*, 1996). Tal fracionamento é consistente com a alta mobilidade desses elementos durante o intemperismo.

A análise da composição dos sedimentos em suspensão é de fundamental importância para a identificação do tipo predominante de intemperismo atuante no sistema (químico ou físico). Em regime onde a atuação mecânica da erosão é mais eficiente que o intemperismo químico, os sedimentos transportados para o rio são caracterizados por uma composição imatura devido à exposição constante de rocha fresca. Em contrapartida, o regime em que o transporte é limitado, a atuação do intemperismo químico é mais rápida que o efeito do intemperismo físico. Ocorre o desenvolvimento de solos profundos na fonte dos sedimentos, caracterizados por um empobrecimento dos elementos mais móveis (p.e. Na, Ca) e enriquecimento nos menos

14

móveis (p.e. Si, Al e Fe). As partículas transportadas para o rio, nesse caso, são mais maturas (Stallard & Edmond, 1983).



Figura 2.5 – Gráfico do comportamento complementar entre os valores das concentrações dos elementos nos sedimentos em suspensão e na fração dissolvida. Por exemplo: Na e Sr apresentam os valores mais baixos nos sedimentos em contrapartida a valores positivos na fração dissolvida (Dupre *et al.*, 1996).

2.2. Sistemas Sm-Nd e Rb-Sr

A utilização dos dados isotópicos de Sr e Nd nas metodologias analíticas foi considerada um importante marco na geologia isotópica. Seu desenvolvimento ocorreu principalmente na década de 70, com destaque aos trabalhos de Richard *et al.* (1976); DePaolo e Wasserburg (1976a, b); e O'Nions *et al.* (1977). Esse avanço foi decisivo para a compreensão dos processos geodinâmicos e evolutivos dos reservatórios terrestres, tendo em vista que esses dois sistemas quimicamente diferentes geram informações coerentes e complementares entre si (Allègre, 2008).

Sabe-se que a concentração de Rb é enriquecida na crosta continental superior em comparação à concentração de Sr. Por consequência, a razão Rb/Sr da crosta é consideravelmente maior que a do manto residual. Em contrapartida, as concentrações de Nd são maiores na crosta continental e, portanto, a razão Sm/Nd da crosta superior é menor que a do manto residual. Tal comportamento elementar revela a relação inversa desses dois sistemas.

Por consequência, as razões isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr são negativamente correlacionadas às razões ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (Figura 2.6). A linha de mistura formada entre

eles é composta, de um lado, por um membro final característico de zona magmática e, do outro, por componentes típicos de litologia continental (Allègre *et al.*, 1996).



Figura 2.6 - Posição dos membros finais e da região de mistura das razões isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (Allègre, 2008).

Observa-se na Figura 2.6 que a correlação isotópica nos granitos (rochas continentais) não é linear como ocorre nos basaltos oceânicos. As dispersões isotópicas das rochas continentais sugerem uma contínua diferenciação ao longo do tempo geológico e em episódios sucessivos. Em contrapartida, no manto superior, também chamado de "depleted mantle" (exaurido em certos elementos como K, U, Th, Rb, terras raras, etc.), ocorrem constantes processos de convecção e expressiva mistura com o manto inferior, o que caracteriza um meio relativamente homogêneo e explica a dispersão estreita dos sistemas isotópicos nos basaltos oceânicos.

A razão Sm/Nd apresenta uma dispersão bem definida tanto nos MORB's (Mid Ocean Ridge Basalt) quanto nos granitos (Figura 2.7). Para o sistema Rb/Sr essa concentração só ocorre nos MORB's sendo o campo dos granitos de ampla abrangência. Isso significa que no caso do granito ter contribuição de rocha basáltica na sua formação, por exemplo, sua razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr é próxima da razão presente no basalto (próximo a 0,703). Em contrapartida, se o granito for derivado da fusão de sedimento antigo, que, por sua vez, já foi produto de erosão de um granito mais antigo, a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr será bem maior (comumente entre 0,720 e 0,780) (Allègre, 2008).

Outra importante diferença entre os isótopos estudados é a conservação do sistema na rocha ou mineral ao longo do tempo. A conservação química no sistema Sm-Nd é favorecida, já que tanto o Sm como o Nd são elementos quimicamente inertes



(pouco solúveis). Já no sistema Rb-Sr, o Sr possui alta mobilidade e reage às alterações intempéricas, caracterizando um sistema aberto (Gaillardet *et al.*, 1997).

Figura 2.7 - Distribuição estatística das razões ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr e ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd em MORB's e granitoides (Allègre, 2008)

Nesse sentido, este tópico 2.2 dedica-se a uma revisão teórica sobre os sistemas isotópicos Sm-Nd e Rb-Sr aplicados aos sedimentos em suspensão, principalmente no que tange as informações disponíveis na literatura sobre o comportamento isotópico nos rios da Bacia Amazônica.

2.2.1. Caracterização química dos sistemas

As razões isotópicas de Nd oferecem importantes informações de fonte, principalmente fontes antigas (Lugmair & Marti, 1977). O sistema isotópico constitui no decaimento de ¹⁴⁷Sm para ¹⁴³Nd por meio da emissão de uma partícula α , a meiavida é de 1.5576 \cdot 10¹¹ anos e a constante de decaimento de 6.54 10⁻¹² ano⁻¹ (λ) (Lugmair & Marti, 1977). A razão isotópica é calculada pela seguinte equação:

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_0 + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{Earth}}\lambda_{\text{Sm}}t$$

A medição da pequena variação desse isótopo de Nd foi possível somente após o desenvolvimento de técnicas precisas da espectrometria de massa na década de 70. Para facilitar a maneira como as variações de Nd são expressas criou-se a notação \mathcal{E}_{Nd} . Ela é obtida utilizando a razão isotópica de referência de amostras de meteoritos, o CHUR

(Chondritic Uniform Reservior), no valor de 0,512638. DePaolo e Wasserburg (1976a) a definiram pela fórmula:



Em outras palavras, o \mathcal{E}_{Nd} é uma variação relativa, dada em partes por 10.000, podendo ser negativa ou positiva. Caso a razão isotópica da rocha estudada seja derivada de um reservatório terrestre empobrecido (manto) com uma razão Sm/Nd maior que a razão condrítica (CHUR), o \mathcal{E}_{Nd} será positivo. Em se tratando de uma rocha derivada de um reservatório terrestre enriquecido (maior residência crustal) com uma razão Sm/Nd menor que a razão condrítica, o \mathcal{E}_{Nd} será negativo.

O sistema isotópico de Sr, por sua vez, varia com o decaimento β do ⁸⁷Rb pra formar ⁸⁷Sr, utilizado como normalização o isótopo estável ⁸⁶Sr. A constante de decaimento é definida em 1.42 10⁻¹¹ ano⁻¹ (λ) e a meia-vida definida em 48.8 10⁹ anos (Aldrich *et al.*, 1953, *apud* Allègre, 2008). A razão isotópica é calculada pela seguinte equação:

$$\left(\frac{^{87}\mathrm{Sr}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\mathrm{Sr}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\mathrm{Rb}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_t (\mathrm{e}^{\lambda t} - 1)$$

Em termos de evolução crustal, a concentração de Rb na crosta continental é maior que a concentraçãos de Sr. Portanto, rochas crustais antigas são caracterizadas, normalmente, por altas razões isotópicas de Sr devido à maior ocorrência de decaimento de ⁸⁷Rb, em contraposição a rochas derivadas do manto que tendem a apresentar baixas razões isotópicas, devido a menor concentração do isótopo pai. Além disso, o tipo de composição da rocha também se relaciona com o sinal isotópico de Sr. Enquanto rochas carbonáticas caracterizam-se por apresentarem altas concentrações de Sr (elemento alcalino similar ao cálcio) e baixa razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; as rochas silicáticas, que são mais resistentes ao intemperismo, geralmente apresentam baixas concentrações de Sr e alta razão isotópica (Palmer and Edmond, 1989).

Em termos da idade dos materiais, o tempo obtido (t) em ambos os sistemas corresponde ao período decorrido desde o fechamento do sistema químico da rocha ou mineral que contém esses elementos até o presente (simbolizado pelo número zero). Nos sedimentos, as idades obtidas a partir do sistema isotópico de Sr (T_{Sr}) são diferentes das idades obtidas a partir do sistema isotópico de Nd (T_{Nd}). Goldstein e Jacobsen

(1988) confirmaram essa afirmação por meio de amostras de sedimentos em diversos rios utilizando o diagrama $T_{Sr} vs T_{Nd}$ onde todas as amostras estão localizadas à esquerda da linha $T_{Sr} = T_{Nd}$ (Figura 2.8).

A diferença nessas idades pode ser explicada pelo distinto comportamento dos dois sistemas durante o processo de intemperismo. No caso do sistema Rb-Sr, ambos os elementos são responsáveis por essa discrepância. Devido à alta solubilidade do Sr, esse elemento é retirado facilmente do sistema sólido. Já o Rb é captado pela vegetação a partir do solo e/ou rocha que contenha esse elemento. Goldstein e Jacobsen (1988) observaram que rios enriquecidos em matéria orgânica que drenam regiões dominadas por florestas refletem um T_{Sr} menor quando comparados aos rios que banham pastagens arborizadas. O sistema Sm-Nd, por sua vez, possui elementos inertes e não alteram significativamente seu sinal isotópico. Nesse sentido, as idades apresentadas nesse trabalho dos sedimentos em suspensão referem-se somente àquelas obtidas por meio do sistema isotópico de Nd.



Figura 2.8 – Gráfico correlacionando as idades dos sistemas isotópicos Sr e Nd (Goldstein e Jacobsen, 1988)

2.2.2. Sinal isotópico nos sedimentos em suspensão da Bacia Amazônica

De uma maneira geral, as composições isotópicas dos particulados em rios são relacionadas à geologia das principais fontes de sedimentos bem como à sua evolução crustal (Roddaz *et al.*, 2005b). Porém, os processos climáticos e geodinâmicos atuantes nos sedimentos também podem gerar variações isotópicas significativas.

Como exemplo, Palmer & Edmond (1992) atribuíram dois importantes mecanismos responsáveis pelo aumento da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e do fluxo de Sr nos rios: o

aumento da glaciação e o metamorfismo em grande escala regional do tipo produzido durante colisão continental. Além disso, como já foi visto, amostras com alto conteúdo de cálcio podem diminuir a composição isotópica de Sr (Goldstein e Jacobsen, 1988; Roddaz *et al.*, 2005b). Ademais, expressivas variações sazonais são refletidas nesses isótopos (Viers *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2014.)

No caso dos isótopos de Nd, os sinais isotópicos nos sedimentos em suspensão convergem para um valor médio do total de contribuição advinda de erosão da superfície continental para os rios (Wittmann *et al.*, 2009). Isso foi confirmado no trabalho de Roig (2005) em que os resultados de balanço de massa obtidos para $\mathcal{E}_{Nd (0)}$ e T_{DM} (idade modelo) indicam equilíbrio dinâmico entre os processos intempéricos e as taxas de erosão/transporte em sedimentos fluviais.

Os rios da Bacia Amazônica são marcados por importantes diferenças isotópicas. As principais contribuições sedimentares originam dos Andes e são transportados principalmente pelos tributários Andinos dos rios Solimões e Madeira (McDaniel *et al.*, 1997; Guyot *et al.*, 2006; Guyot, 1993). Roddaz *et al.* (2005b) estudou o sinal isotópico nas duas principais sub-bacias de contribuição dos rios Solimões e Madeira, respectivamente: Marañón, localizada na bacia de foreland norte; e Madre de Dios, localizada na bacia de foreland sul (Figura 2.9).

Segundo Roddaz *et al.* (2005b), o aporte de sedimentos da bacia de foreland norte para o Rio Solimões é caracterizado por um grande amplitude dos valores de \mathcal{E}_{Nd} (0), entre 3.2 e 15.5, e comparativamente pequeno intervalo dos valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, entre 0.7093 e 0.7244. Já o aporte de sedimentos da bacia de foreland sul para o Rio Madeira reflete menor variação nos sinais de \mathcal{E}_{Nd} (0), entre 10.4 e 12.7, e maior variação na composição de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (entre 0.7284 e 0.7446).

Viers *et al.* (2008) observou idades $T_{DM(Nd)}$ mais jovens nos sedimentos do Rio Solimões que do Rio Madeira e atribuiu essa variação ao produto da erosão de rochas basálticas jovens geradas por intensa atividade vulcânica no Equador que são carreados por tributários Andinos ao Rio Solimões.

Outro trabalho importante utilizando dados dos isótopos de Sr e Nd na Bacia Amazônica é o de Basu *et al.* (1990) que realizaram análises em areia fluvial e arenito lítico da bacia de foreland sul Madre de Dios. As variações dos isótopos de Nd juntamente com os parâmetros petrográficos dos fragmentos líticos metamórficos (Lm) e vulcânicos (Lv) permitiram a classificação das areias em dois campos distintos: areia tipo 1 e tipo 2 (Figura 2.10). Sugere-se que esses dois tipos de areia receberam influência da mistura de três proveniências diferentes: uma rocha-suíte vulcânica com $\mathcal{E}_{Nd\ (0)}$ positivo, outra suíte vulcânica intermediária e uma terceira fonte metassedimentar com $\mathcal{E}_{Nd\ (0)}$ em torno de -12, considerada similar à composição média do Cráton Amazônico.



Figura 2.9 - Localização das bacias de foreland norte (NAFB) e sul (SAFB) e estações trabalhadas nessa dissertação: Borja, Letícia e Manacapuru no Rio Marañón-Solimões; Rurrenabaque e Porto Velho no Rio Madeira; e Óbidos no Rio Amazonas. Fonte do mapa geológico: CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

A composição total das areias foi definida como um campo de mistura cujos componentes finais são um de origem mais mantélica, originada do Arco Magmático Andino, e outra de origem cratônica, originida dos metassedimentos derivados do Cráton Amazônico. O modelo é sustentado por um diagrama $\mathcal{E}_{Nd (0)}$ versus 1/Nd das areias (Figura 2.10). A areia tipo 1 apresenta prodominantemente signal isotópico similar à composição do arco magmático e a areia tipo 2 é caracterizada por material retrabalhado de composição isotópica mais similar à do Cráton Amazônico.



Figura 2.10 - Gráfico $\mathcal{E}_{Nd} vs$ 1/Nd apresentando o campo dos dois tipos de areia encontrados na sub-bacia Madre de Dios com membros finais do Arco magmático Andino e do Cráton Amazônico (Basu *et al.*, 1990).
3. METODOLOGIA

O presente capítulo apresenta a metodologia de preparação das amostras e o teste de verificação da influência do filtro nos resultados.

A metodologia de preparação das amostras apresentada a seguir precedeu tanto a análise dos elementos maiores (descrita no Capítulo 4) como a análise dos isótopos de Sr e Nd (descrita no Capítulo 5).

As amostras foram coletadas mensalmente no âmbito do projeto de pesquisa ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) Hybam (Geodynamical, hydrological and biogeochemical control of erosion/alteration and material transport in the Amazon basin) e filtradas em membranas de 0.22 μ m GVWP Durapore-Millipore[®]. A sequência de ataques descrita a seguir é similar ao procedimento descrito em Gioia & Pimentel (2000).

O ataque consistiu nas seguintes etapas:

- Secagem da membrana por 2 horas em estufa e pesagem para cálculo da quantidade de material;
- Adição de 3 gotas de spike (mistura enriquecida em ¹⁵⁰Nd), aproximadamente 10 mg cada gota;
- Dissolução do material com a adição de 8 mL HNO₃ concentrado e 1 mL H₂O₂ armazenado em recipiente de teflon da marca SAVILLEX[®]. O HNO₃ e o H₂O₂ foram gotejados aos poucos sobre a amostra;
- Aquecimento em chapa à temperatura de 90°C por 2h em recipiente fechado;
- Descarte do filtro quando não diluído no ataque;
- Aquecimento a 120°C da solução até a evaporação da fase líquida;
- Adição de 1.5 mL HNO₃ conc, 2.5 mL HCl 6M e 2,5 mL HF conc;
- Aquecimento em chapa à temperatura de 120°C até homogeneização da amostra. As amostras que não homogeneizaram foram submetidas a repetição do procedimento anterior, e em casos que não se atingiu a homogeneidade, a mistura foi aquecida em bombas de Teflon envolvidas por jaquetas de aço;
- Evaporação para adição de 2 ml HCl 2,9M, dividindo em duas alíquotas de 1 ml cada:
 - 1 ml para análise de elementos maiores e menores no Quadrupolo;

 - 1 ml dividido em 0,5 ml para análise isotópica de Sr e 0,5 ml para análise de isotópica de Nd (nova evaporação e adição de 1 ml HCl 2,5M);

As análises das concentrações dos elementos maiores foram realizadas no Espectrômetro de Emissão Óptica Horiba Jobin Yvon Ultima2, da Universidade de Toulouse. Esse espectrômetro com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) permite a determinação dos principais cátions. O princípio de medição é baseado na nebulização e ionização da amostra líquida em um plasma de argon (6.000–8.000° C). Os átomos da amostra são excitados para um nível de energia mais alto e a volta ao estado de equilíbrio é acompanhada pela emissão de uma série de ondas eletromagnéticas característica de cada elemento. Os diferentes comprimentos de onda são separados por um espectrômetro cuja intensidade de irradiação é proporcional à concentração do elemento. Três repetições são executadas para todas as análises. Os comprimentos de onda usados para os diferentes elementos estão apresentados na Tabela 3.1.

Elemento	λ (nm)	Elemento	λ (nm)
Ca	211,276	Fe	259,94
Mg	279,079	Al	396,152
K	766,490	Mn	257,610
Na	589,592	Sr	407,771
Ti	337,28	Nd	430,357

Tabela 3.1 – Comprimentos de onda dos elementos para análise no ICP-OES.

Já para a obtenção das concentrações isotópicas, a separação química de Sm, Nd, Rb e Sr foi feita de acordo com as técnicas cromatográficas convencionais, utilizando-se resina LN-Spec em colunas de teflon (Gioia & Pimentel, 2000). Em seguida, os elementos separados foram analisados no espectrômetro de massa de ionização termal (TIMS) multicoletor da marca *Finnigan Mat 262*. O isótopo artificial spike funciona como um traçador para a análise das concentrações de Sm e Nd no TIMS. Descrições mais detalhadas estão dispostas na seção de metodologia do Capítulo 5.

Com o objetivo de verificar a influência do filtro nos resultados das análises, quatro membranas sem amostra (branco) passaram pelos mesmos procedimentos das demais amostras. Nenhuma apresentou valores consideráveis nas análises químicas realizadas. A fim de confirmar esse resultado, separou-se uma mesma amostra em duas metades, uma contendo a membrana e outra não. Considerando a análise dos brancos, espera-se que não exista diferença entre a parte com filtro (diluído) e a parte sem filtro. A amostra escolhida aleatoriamente foi a Bj06 (ver Tabela 5.1). Em oposição ao esperado, observou-se que existe uma discrepância muito grande entre os valores, tanto nas concentrações dos elementos (Tabela 3.2) quanto nas concentrações isotópicas (Tabela 3.3). Deve-se considerar a ocorrência de algum problema de preparação ou analítico, apesar de não ter sido constatada nenhuma anormalidade durante os procedimentos.

	Al %	Fe %	Ca %	K %	Mg %	Na %	Mn %	Ti %	Sr µg/g	Nd µg/g
Com Filtro	2,67	2,82	2,58	1,48	0,30	0,45	0,06	0,34	112,89	12,72
Sem Filtro	10,30	6,89	11,05	2,71	1,73	1,39	0,12	0,71	303,78	45,03

Tabela 3.2 – Concentração dos elementos da amostra Bj06, com filtro e sem filtro.

Tabela 3.3 - Concentração isotópica da amostra Bj06, com filtro e sem filtro.

	Sm(ppm)	Nd(ppm)	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	E _{Nd (0)}	TDM (Ga)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
Com Filtro	6,976	38,055	0,1108	0,511860	15,17	1,74	0,71468
Sem Filtro	17,672	89,414	0,1195	0,512119	10,12	1,48	0,71381

Para os tratamentos dos dados nessa dissertação, considerou-se o somatório dos valores em Bj06–com filtro e Bj06–sem filtro para as análises das concentrações dos elementos maiores e menores. Já para as análises isotópicas, foram considerados os valores da amostra Bj–com filtro, por sua semelhança com os demais meses em Borja (ver Tabela 5.1).

Conclui-se, portanto, que são necessários estudos posteriores com maior frequência de amostragem para verificar a autenticidade desse comportamento quando da retirada ou diluição do filtro.

4. COMPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS E OS PARÂMETROS HIDROLÓGICOS

Este capítulo apresenta as concentrações e composições dos elementos maiores e menores presentes nos sedimentos em suspensão referentes ao ciclo hidrológico 2009-2010 apresentados na Tabela 5.1 (Capítulo 5). Além disso, aborda os padrões formados por ciclos de histerese considerando as variáveis de concentração dos sedimentos em suspensão, vazão e variação isotópica. Análises complementares dos elementos maiores referentes ao tipo de intemperismo estão descritas no Capítulo 5.

4.1. Variação temporal e espacial dos elementos químicos

O estudo da composição mineralógica dos sedimentos em suspensão é uma importante ferramenta para compreensão da origem dos elementos químicos. Guyot e colaboradores (2007) estudaram a composição dos minerais de argila às margens dos principais rios da Bacia Amazônica. A distribuição dos argilominerais ao longo do curso dos rios Madeira e Solimões segue uma evolução de maturidade mineralógica desde os Andes até regiões mais próximas à desenbocadura do Rio Amazonas. Caracteriza-se por alta concentração de ilita e clorita mais próximo aos Andes e gradual aumento nas concentrações de esmectita no sentido da Foz do Amazonas. Geralmente, a ilita e clorita estão associadas a sedimentos e solos jovens próximos à fonte, portanto mais imaturos, enquanto a esmectita caracteriza solos tropicais pouco drenados marcados por intemperismo intermediário com maior maturidade (Millot, 1964; Gibbs, 1967; Irion, 1984 a,b; Johnsson e Meade, 1990; Petschick *et al.*, 1996; Stanley e Wingerath, 1996; Hemming *et al.*, 1998; Saleemi e Zulfiqar, 2000; Thiry, 2000, apud Guyot et al., 2007).

Para melhor visualização da evolução composicional dos elementos químicos estudados nessa dissertação, as estações amostradas foram agrupadas de acordo com o curso principal ao qual pertencem (Figura 4.1). As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os histogramas composicionais. A primeira coluna das figuras refere-se à composição nas estações do Rio Marañón-Solimões (estações de Borja, Letícia e Manacapuru). Deve-se ressaltar que o período analisado em Borja e Letícia (set/2009 a ago/2010) é diferente do período em Manacapuru (dez/2009 a nov/2010) devido à disponibilidade de amostras. Além disso, nessa última estação, os meses de janeiro, junho, julho e outubro

não puderam ser amostrados por problemas na campanha de coleta das amostras. A segunda coluna apresenta as concentrações obtidas na estação de Rurrenabaque (barra inferior) e de Porto Velho (barra superior), referente ao Rio Beni-Madeira. Por fim, a terceira coluna apresenta as concentrações na estação de Óbidos no Rio Amazonas.



Figura 4.1 - Hidrografia da Bacia Amazônica com localização das estações do projeto ORE-Hybam e destaque ao Rio Marañón-Solimões e Rio Beni-Madeira. Fonte dos dados: CPRM.

No Rio Marañón-Solimões, a estação de Borja apresenta as maiores concentrações de elementos imaturos quando comparada às estações de Letícia e Manacapuru. Isso é coerente com a maturação observada por Guyot *et al.* (2007). Notam-se maiores concentrações nos elementos imaturos; cálcio, magnésio, sódio e potássio (Figura 4. 2); e menores variações nos elementos pouco solúveis e maturos; alumínio e ferro (Figura 4. 3). As concentrações em Letícia são geralmente muito baixas em comparação às demais estações. Já em Manacapuru, as concentrações tendem a ser mais constantes como resultado da média da contribuição de seus afluentes.

No Rio Beni-Madeira, observa-se um leve aumento, de Rurrenabaque para Porto Velho, das concentrações de alumínio e ferro e diminuição de potássio o que também caracteriza o aporte de sedimentos mais maturos na estação mais a jusante. Vale ressaltar que o mês de julho de 2010 apresenta, em ambas as estações do Rio Beni-Madeira, um aumento significativo de magnésio, potássio, alumínio e ferro logo antes do período de estiagem. Esse aumento pode ser atribuído a uma provável remobilização de sedimento de fundo ou mesmo por erosão da bancada lateral do rio.

Em Óbidos, o padrão geral é marcado por concentrações mais constantes ao longo do ano estudado. É possível observar um incremento das concentrações de potássio e magnésio no período de cheia, entre maio e julho, em oposição a um empobrecimento de sódio para o mesmo período, mostrando, respectivamente, alto e baixo controle hídrico para concentração desses elementos. De Manacapuru a Óbidos, estações com características similares em termos de contribuição hídrica e sedimentar, observa-se o aumento de alumínio e ferro e diminuição do cálcio. Esse aumento e diminuição são relacionáveis, respectivamente, à contribuição do Rio Madeira e diluição causada pelo aporte das águas do Rio Negro.

A fim de investigar a fonte dos sedimentos que refletem uma composição imatura em Borja, foi realizada análise mineralógica, por meio da difração de raio-X, em amostra disponível do ano de 2004 do mês referente ao que apresentou as maiores concentrações de elementos solúveis (março). O difratograma (Anexo 1) apresenta picos característicos de quartzo e muscovita (elementos maiores); calcita, clorita e caulinita (elementos menores); e pirofilita, rutilo e albita (elementos traço). Portanto, associa-se a alta concentração de cálcio à presença de calcita, enquanto o magnésio, sódio e potássio possuem provável origem na clorita, albita e muscovita, respectivamente.

A Figura 4.4 apresenta o comportamento dos elementos menores, manganês e titânio, justificada pela mineralogia obtida em Borja. O manganês comumente se associa ao cálcio, formando um carbonato de manganês, e o titânio reflete a presença de rutilo na mineralogia. O comportamento do Mn e Ti nas outras estações é similar ao padrão geral apresentado nos elementos maiores: alta variação no Rio Marañón-Solimões, variação sazonal no Rio Beni-Madeira e valores médios e constantes no Rio Amazonas. Ressalva-se a falta de dados em Rurrenabaque por apresentar concentrações muito baixas nesses elementos.

27



Figura 4. 2 - Concentração dos elementos móveis cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K) na fração sólida ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010 nos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente da coluna da esquerda para a direita).



Figura 4.2 – Continuação.



Figura 4.3 - Concentração dos elementos pouco solúveis no material em suspensão ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010 nos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente as colunas da esquerda pra direita).



Figura 4. 4 - Concentração dos elementos menores ao longo do ciclo hidrológico de 2009-2010 nos rios Marañón-Solimões, Beni-Madeira e Amazonas (respectivamente nas colunas da esquerda pra direita).

4.2. Associação com a vazão

Devido ao aspecto oscilatório de alta frequência conferido aos valores das concentrações elementares em Borja, e à falta de dados em alguns meses na estação de Manacapuru, não foi possível observar um padrão sazonal claro no Rio Marañón-Solimões. Isso se deve também aos diferentes tipos de regime de descarga d'água observado nas estações (ver Figura 4.5). Em geral, essas diferenças no comportamento hidrológico se refletem na concentração dos elementos químicos analisados.

Em Manacapuru, o período de maior vazão para o ano hidrológico analisado compreende os meses entre fevereiro e abril que se deve ao evento de forte inundação ocorrido em 2009 no Rio Solimões (Espinoza *et al.*, 2012). Em ciclos anuais típicos, o período de cheia compreende os meses de maio e julho (Filizola *et al.*, 2011). O valor médio de vazão em Manacapuru para o período analisado é quase 14 vezes mais alto que o valor médio em Borja e duas vezes mais que em Letícia. Essa diluição é percebida nas concentrações químicas além do seu padrão mais constante ao longo do ano hidrológico.

No Rio Beni-Madeira, por outro lado, é possível observar um padrão sazonal nítido. O período de cheia, entre dezembro de 2009 e maio de 2010, é caracterizado por menores concentrações dos elementos analisados devido ao efeito de diluição. Em contrapartida, o período de estiagem é marcado por maiores concentrações dos elementos maiores (Figura 4.2 e Figura 4.3 em comparação à vazão apresentada na Figura 4.5). Em anos com valores de precipitação típicos no Rio Madeira, o período de cheia compreende os meses de março a abril e o de máxima estiagem ocorre no fim de setembro (Filizola *et al.*, 2011). O sistema hídrico das estações do Rio Beni-Madeira é mais similar entre si e o das estações do Rio Marañón-Solimões mais distinto entre si.

No Rio Amazonas, o valor médio da vazão em Óbidos para o ano hidrológico analisado é aproximadamente duas vezes maior que o valor médio em Manacapuru e nove vezes maior que o valor médio em Porto Velho. O período de maior cheia foi registrado entre janeiro e maio enquanto para anos sem eventos extremos de cheia, o período de cheia abrange os meses entre abril e agosto (Filizola *et al.*, 2011).



Figura 4. 5 - Gráfico da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias (azul escuro) e mensal (azul claro tracejado) e a vazão diária (linha preta contínua) ao longo do ano hidrológico. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM - Rio Amazonas.

4.3. Variação isotópica e os parâmetros hidrológicos

Conforme já visto, os isótopos de Sr e Nd possuem comportamento inverso no processo de evolução crustal. O objetivo aqui é verificar se esse comportamento também pode ser observado quando se compara a variação da composição isotópica com os parâmetros de vazão e concentração dos sedimentos em suspensão, bem como em processos de histerese formados nos ciclos hidrológicos (concentração e vazão) e os ciclos isotópicos (composição isotópica e vazão).

Serão utilizados dados da concentração de sedimentos referentes a coletas em período de dez em dez dias (http://www.ore-hybam.org), o que se difere do que será tratado no Capítulo 5, onde a construção dos gráficos aplicando os parâmetros de composição isotópica, vazão e concentração dos sedimentos estão associadas a coletas mensais. A Figura 4.5 acima apresenta a diferença entre a concentração dos sedimentos

em suspensão com essas duas diferentes frequências de amostragem. Como exceção, a análise da estação de Letícia também será a partir de dados mensais já que não estão disponíveis as coletas de dez em dez dias para o ano hidrológico de 2009/2010. Em Borja também existe um *gap* de dados de outubro a fevereiro.

Os rios da Bacia Amazônica exibem uma ampla variação isotópica nos sedimentos em suspensão. Com base nos dados isotópicos apresentados na Tabela 5.1 (Captítulo 5) e as Figura 4. 6 e Figura 4. 7, as principais evidências são:

O Rio Marañón-Solimões apresenta razões isotópicas de Sr mais baixas (entre 0,7090 e 0,7186) e valores de εNd menos negativos (entre -15,17 e -8,09) que o Rio Beni-Madeira. A variação dos valores isotópicos também é mais baixa: para ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e para εNd;

O Rio Beni-Madeira apresenta razões isotópicas de Sr mais radiogênicas e valores de εNd mais negativos. Aqui a variação dos valores isotópicos é mais alta: entre 0,7255 e 0,7403 para ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e entre -20,46 e -10,47 para εNd;

3) O Rio Amazonas exibe variação e valores intermediários, entre 0,7193 e 0,7290 para 87 Sr/ 86 Sr e entre -11,09 e -9,51 para ϵ Nd;

 4) Observa-se que a variação isotópica de Sr possui uma maior correlação tanto com a concentração dos sedimentos em suspensão quanto com a vazão (Figura 4. 6 e Figura 4. 7);

5) Ocorre um aumento nos valores isotópicos de Sr na estação de Manacapuru entre os meses de agosto e outubro também observado no trabalho de Viers *et al*. de 2008 (Figura 4.8).



Figura 4. 6 - Gráfico log da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias e da vazão diária (projeto ORE-Hybam) comparada à concentração isotópica de Sr em função do tempo. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM – Rio Amazonas.



Figura 4. 7 - Gráfico log da concentração do material em suspensão (MES) obtida de 10 em 10 dias e da vazão diária (projeto ORE-Hybam) comparada à concentração isotópica de Nd em função do tempo. MS – Rio Marañón-Solimões; BM – Rio Beni-Madeira; e AM – Rio Amazonas.



Figura 4. 8 - Gráfico dos valores de 87 Sr/ 86 Sr e da concentração do material em suspensão em função do tempo. A linhas em preto são referente ao ano de 2004 (Viers *et al.*, 2008) e as vermelhas ao ano de 2009/2010 na estação de Manacapuru.

4.3.1. <u>Ciclos de histerese considerando as variáveis de concentração dos</u> sedimentos em suspensão, vazão e variação isotópica.

Quanto aos padrões formados por ciclos de histerese de concentração dos sedimentos em suspensão, vazão e variação isotópica, é possível observar que todos os ciclos formados pela composição dos isótopos de Sr estão no sentido horário independentemente do sentido formado pelo ciclo da concentração do material em suspensão (Figura 4. 9).



Figura 4. 9 - Ciclos de histerese da concentração do material em suspensão (MES) e da variação dos isótopos de Sr, ambos em função da vazão, para as estações de Borja, Rurrenabaque, Letícia, Porto Velho, Manacapuru e Óbidos.

Em contrapartida, quando ocorre o desenvolvimento do cico de histerese com os valores isotópicos de Nd, o sentido é predominantemente anti-horário. Isso é mais evidente nas estações mais próximas à fonte dos Andes: Rurrenabaque, Borja e Letícia



(Figura 4. 10). Nas estações mais a jusante o ciclo de histerese para os valores de ɛNd não se desenvolve tão bem, em geral com variação pouco significante.

Figura 4. 10 - Ciclos de histerese da concentração do material em suspensão (MES) e da variação dos isótopos de Nd, ambos em função da vazão, para as estações de Borja, Rurrenabaque, Letícia, Porto Velho, Manacapuru e Óbidos.

4.3.2. Isótopos de Sr vs concentração de Sr e ENd vs concentração de Nd.

A concentração de Sr se comporta distintamente à concentração de Nd nos sistemas hídricos quando comparados aos seus respectivos isótopos. A Figura 4. 11 apresenta valores da variação isotópica e da concentração de Sr em função do tempo. Uma estação de cada um dos três rios estudados está representada nessa figura. Conforme já visto, o Rio Beni-Madeira apresenta os valores mais radiogênicos, o Rio Amazonas com valores intermediários e o Rio Marañón-Solimões com os menos radiogênicos. Já os valores da concentração de Sr são inversamente proporcionais aos valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. O Rio Beni-Madeira exibe menores concentrações de Sr e na outra ponta, o Rio Marañón-Solimões com maiores concentrações desse elemento. Ou seja, quanto mais radiogênico os sedimentos menor a concentração de Sr. Essa relação inversa também pode ser observada nas demais estações (Figura 4. 13).



Figura 4. 11 - Gráfico do inverso da concentração de Sr (linhas contínuas) pela variação isotópica (linhas tracejadas) em função do tempo para as estações de Porto Velho, Óbidos e Manacapuru.

Já para a concentração de Nd e os valores de ɛNd a relação é direta. O rio com maior concentração de Nd apresenta maiores valores de ɛNd, como pode ser visto no Rio Marañón-Solimões (Figura 4.12). Contudo, os valores isotópicos de Nd pouco variam em relação à concentração de neodímio nessas estações mais a jusante da fonte Andina. Na segunda coluna da Figura 4.13 pode-se observar esse mesmo comportamento para a estação de Letícia, mas Borja e Rurrenabaque, que são estações bem próximas da fonte, apresentam grande variação dos valores de ɛNd, que seguem em geral um padrão diretamente proporcional à concentração de Nd.



Figura 4. 12 - Gráfico da concentração de Nd pela variação isotópica de ɛNd em função do tempo para as estações de Porto Velho, Óbidos e Manacapuru.



Figura 4. 13 - Concentração de Sr e Nd por suas respectivas variações isotópicas ao longo do ano hidrológico nas estações de Borja, Letícia e Rurrenabaque. Linhas contínuas: concentração de Sr e Nd; e linhas pontilhadas: valores isotópicos.

4.4. Discussões

Quando da análise dos gráficos, a questão que se deve ressaltar é que enquanto os dados de vazão são diários e os dados da concentração dos sedimentos são referentes a coletas de dez em dez dias, os valores isotópicos são mensais. Portanto, a variação do comportamento isotópico não está refletida em detalhe, o que cria a necessidade de estudos posteriores com maior densidade de amostragem. Além disso, outras diversas variáveis hídricas específicas de cada estação influenciam no comportamento e precisam ser investigadas para uma melhor compreensão.

Os estudos da concentração e composição dos sedimentos em suspensão em conjunto com a variação da descarga líquida nos rios, revelam importantes aspectos da

bacia de contribuição. Nesse contexto, observou-se que o sistema hídrico e sedimentar no Rio Marañón-Solimões é muito mais complexo que o sistema no Rio Beni-Madeira (Figura 4.2 e Figura 4.3). As concentrações em Borja caracterizam um aporte de elementos imaturos provavelmente associados a um sistema onde a erosão é mais atuante que o intemperismo químico, expondo constantemente a rocha fresca à desagregação.

Tendo em vista a rápida reação de elementos mais solúveis em contato com a água do rio no contexto do clima tropical da Bacia Amazônica (Markewitz *et al.*, 2011), sugere-se que este aporte de sedimentos em Borja seja advindo de uma fonte próxima. Provavelmente esses elementos não estariam presentes na fase sólida caso o trajeto a ser percorrido fosse extenso e, consequentemente o maior período de interação com a água do rio causaria sua diluição. A presença de rutilo nos sedimentos suspensos em Borja também reitera um aporte local por ser um mineral pesado com tendência a se concentrar no fundo do leito do rio.

A presença de clorita na mineralogia em Borja também pode ser um indicativo da proximidade à área-fonte e de aporte de sedimentos jovens, como as advindas de desagregação de rochas plutônicas (Guyot *et al.*, 2007). Em contrapartida, a caulinita marca a presença de solo bem lixiviado e maturo, típico de clima tropical úmido onde predomina o intemperismo químico (Guyot *et al.*, 2007). Deve-se considerar a contribuição desses dois tipos distintos de fontes no Rio Marañón: maturos e imaturos.

As baixas concentrações encontradas na estação de Letícia podem estar associadas à atuação da sub-bacia de foreland Marañón como uma zona de sedimentação ao invés de uma zona de erosão (Leier *et al.*, 2013). Portanto, o transporte fluvial dos sedimentos é limitado, favorecendo a deposição dos sólidos entre as estações de Borja e Letícia. Já em Manacapuru, o aumento das concentrações dos elementos ocorre devido aos afluentes do Rio Marañón-Solimões que drenam as regiões Andinas do norte do Equador e a parte sul da Bacia Amazônica (Filizola e Guyot, 2009). Outro fator que pode levar a um aumento das concentrações é a ressuspensão dos sedimentos de fundo do rio, evento comum em Manacapuru (Filizola *et al.*, 2009).

O Rio Beni-Madeira apresenta uma clara sazonalidade tanto na estação de Rurrenabaque como na de Porto Velho. A sub-bacia Madre de Dios (ver Figura 1.1) também atua como zona de sedimentação (Basu *et al.*, 1990), porém a presença de uma barreira hidráulica delimitada por afloramentos pré-cambrianos do Cráton Amazônico (Roddaz *et al.*, 2005) favorece o acúmulo de material que em períodos de cheia é facilmente remobilizado e transportado para o curso do rio (Guyot *et al.*, 1996; Guyot *et al.*, 2007). Portanto, ao contrário do que ocorre em Letícia, onde a bacia de sedimentação atua de forma a suprimir a presença desses elementos nos sedimentos em suspensão nos rios, em Porto Velho a bacia de sedimentação em conjunto com a barreira hidráulica e o acúmulo de material facilmente remobilizado atuam como importante mecanismo de aporte desses elementos nas águas do Rio Beni-Madeira. A presença de sedimentos mais maturos em Porto Velho pode estar relacionada à própria evolução dos solos e/ou influência de regiões que já acumularam sedimentos do Cráton Amazônico.

Considerando a composição química dos sedimentos em Óbidos, espera-se, em geral, que os sedimentos estejam relacionados a fontes mais maturas, devido à maior quantidade de alumínio e ferro e menor quantidade de cálcio em comparação à estação de Manacapuru. Além disso, os elementos pouco solúveis (Al e Fe) apresentam baixo controle hidrológico em Óbidos. Já a concentração de potássio apresenta esse controle hídrico com aumento no período de maior vazão. Uma possível correlação é à influência da mineração granítica da Suíte Intrusiva Mapuera no Rio Trombetas. Esta Suíte é composta por monzogranitos e sienogranitos e ocasionalmente álcali-feldspato granitos, com características de granitos tipo-A, e idades entre 1,86 e 1,89 Ga (Jorge *et al.*, 1984). A influência da Suíte Intrusiva Mapuera no Rio Trombetas localiza-se a pouco mais de 200 km a montante da estação de Óbidos.

Sayles & Mangelsdorf (1979) já haviam registrado a presença de feldspato nas frações maiores que 40 micrometros em Óbidos. Esses autores comprovaram a influência da água do mar como fator para incrementar a troca catiônica entre os elementos da fase dissolvida e dos sedimentos em suspensão. Segundo esses autores, houve um aumento de 15 a 20% de troca catiônica de potássio em Óbidos devido à influência da água do mar. Além disso, observou-se a existência de uma relação direta entre a capacidade de troca catiônica e a concentração nas amostras.

Guyot *et al.* (2007) observaram, nas margens do Rio Amazonas, próximo a estação de Óbidos, a presença de ilita, um argilomineral de potássio e magnésio, que corresponde a aproximadamente 15% do total das argilas. A mobilização desses argilominerais nos períodos de cheia do rio pode ser a explicação para a fonte do potássio e magnésio nos sedimentos.

Outra provável alteração do potássio é com o desenvolvimento da vegetação, que segundo Négrel *et al.* (1993) perturba fortemente os valores de K e Rb. Além disso,

a influência antrópica deve ser considerada para explicar o aumento da presença de potássio em Óbidos. A relação com o aumento sazonal desses elementos deve ser alvo de estudos posteriores.

A Bacia Amazônica apresenta uma grande heterogeneidade considerando o comportamento isotópico nos seus principais rios. As razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr apresentam um maior controle hídrico quando comparado aos valores de ɛNd (Figura 4. 6 e Figura 4. 7).

O aumento da concentração dos sedimentos em suspensão é acompanhado por valores mais radiogênicos de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e coincide com o período de cheia do rio. Santos *et al.* (2014) também observaram essa relação na fração dissolvida. O argumento utilizado por esses autores é um aumento na taxa de erosão a jusante da estação de sedimentos precambrianos, como observado em Rurrenabaque, durante o período de chuva, carreando uma grande quantidade de material radiogênicos ao rio.

Viers *et al.* (2008) sugerem que as flutuações isotópicas de Sr são controladas por variações de fontes, onde nos períodos de cheia ocorre maior contribuição de sedimentos por erosão da encosta do rio ou aluviões. O aumento nos valores isotópicos de Sr observado na estação de Manacapuru entre os meses de agosto e outubro também foi notado no trabalho de Viers *et al.* de 2008 (Figura 4. 8). Esse evento pode estar relacionado a uma maior remobilização de sedimentos de fundo logo após o período de cheia (Filizola *et al.*, 2009), agora conhecido por serem de composição mais radiogênica.

Em Óbidos observa-se valores mais elevados de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de dezembro a abril (Figura 4. 6). Esses valores podem refletir uma baixa eficiência de mistura dos afluentes do Rio Amazonas conforme estudo da variação isotópica, realizado a 100 km a jusante da confluência entre o Rio Purús e Solimões por Bouchez *et al.* (2010). Santos e colaboradores (2014) argumentam que a variação isotópica sazonal no material dissolvido em Óbidos reflete os sinais provenientes do Rio Beni-Madeira já que o Rio Solimões não apresenta sazonalidade isotópica expressiva bem definida.

Já os valores de ɛNd não apresentam variação segundo fatores hídricos (Figura 4. 7). Roig e colaboradores (2005) no estudo dos sedimentos em suspensão na Bacia do Rio Paraíba do Sul também observaram pequena variação nas assinaturas isotópicas de Sm-Nd comparativamente às variáveis hidrológicas. Observou-se homogeneização do sinal isotópico, porém cada sub-bacia com diferentes características isotópicas determinadas pelas assinaturas das rochas fonte segundo a área de ocorrência das litologias. As estações de Borja e Rurrenabaque apresentam variações que se relacionam

à assinatura das rochas locais. Já as estações à jusante exibem sinais homogeneizados segundo a média de contribuição dos afluentes.

Quanto aos ciclos de histerese, estes podem ser ferramentas auxiliares na identificação da origem dos sedimentos (Figura 4.9 e Figura 4.10). Segundo Lefrançois *et al.* (2007), o ciclo horário formado por um pico dos sedimentos em suspensão imediatamente antes do pico da vazão e, em sequência, disponibilidade decrescente durante o restante do ciclo revela uma origem sedimentar a partir da remobilização de partículas depositados no próprio canal do rio (Lenzi and Lorenzo, 2000; Steegen *et al.*, 2000; Jansson, 2002; Goodwin *et al.*, 2003 apud Lefrançois *et al.*, 2007).

Tal formação em ciclo horário foi observada no comportamento dos isótopos de Sr para as estações estudadas nesse trabalho. Sugere-se, portanto, que a variação sazonal da assinatura isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr se deve ao evento local de remobilização de fundo. Essa sugestão é também amparada pela rápida interação da concentração de Sr com a água do rio que será explanada logo adiante. Contudo, não se descarta a contribuição de sedimentos provenientes por erosões das fontes litológicas mais distantes. A elas estão atribuídas o *background* característico de cada rio como, por exemplo, o Rio Beni-Madeira com assinatura característica de Sr bem mais radiogênica e o Rio Marañón-Solimões menos radiogênico.

Por outro lado, ciclos no sentido anti-horário foram associados por Lefrançois *et al.* (2007) a sedimentos provenientes de erosões a montante. Isso pode justificar a assinatura fornecida pelos valores de ε Nd nas estações da Bacia Amazônica, onde predominam características dos sinais isotópicos médios resultantes da contribuição das principais áreas fonte dos Andes por onde os rios em estudo drenam.

A correlação do elemento com seu isótopo foi outra ferramenta de análise utilizada nesse trabalho. Santos *et al.* (2014) observaram que o aumento em Sr radiogênico no Rio Beni-Madeira é acompanhado por uma diminuição da concentração do Sr na fração dissolvida devido à diluição. Essa interação entre água do rio e a composição química e isotópica do material em suspensão foi interpretada como resultado de um processo altamente rápido. Na fração particulada aqui estudada esse comportamento se repete: o aumento na composição de Sr é inversamente proporcional à razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Figura 4.11 e Figura 4.13). Assume-se que, tanto para a fração dissolvida quanto para a particulada, a interação entre água do rio e a composição química e isotópica dos sedimentos seja um processo rápido.

Nota-se uma maior variação nos valores da concentração de Sr no Rio Marañón-Solimões em comparação aos demais rios o que difere do padrão observado para a fração dissolvida no trabalho de Santos *et al.* (2014), onde os tributários desse Rio apresentaram valores muito mais constantes ao longo dos anos analisados comparados aos valores no Rio Beni-Madeira. Essa diferença de concentração entre a fração sólida e dissolvida é justificada pleo fracionamento que ocorre com o Sr entre essas fases, como já visto no capítulo 2 (ver Figura 2.5).

Já o processo de interação do Nd com a água do rio está atribuído a um processo lento (Figura 4.12 e Figura 4.13). Os valores isotópicos de Nd pouco variam em relação à concentração de neodímio.

Essas discussões são base para as considerações do próximo capítulo que abordará o estudo isotópico como ferramenta na identificação das principais fontes dos sedimentos em suspensão.

5. Sr AND Nd ISOTOPES COMPOSITION OF SUSPENDED SEDIMENTS OF AMAZON BASIN'S MAIN RIVERS.

Karina Hattingh¹, Roberto V. Santos², Francis Sondag^{2,3}.

¹Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade de Brasília, Brasilia, Brazil
²Laboratory of Geochronology, University of Brasília, Brasilia, Brazil
³ GET (Université de Toulouse III, CNRS, IRD), Toulouse, France

Abstract

This study presents Sr-Nd isotopic analysis and major and minor elements results realized on suspended sediments in Amazon basin waters. The samples were collected from stations of ORE-HYBAM network program along Marañón-Solimões, Beni-Madeira and Amazon rivers during 12-month period in 2009 and 2010.

In consonance to similar previous papers, the maximum concentrations of suspended sediments occur just before or during the rainy season.

The intra-annual suspended sediment concentration (SSC) dependence on the water discharge values is much higher in the Beni-Madeira River than in the Marañón-Solimões River. This dependence strongly decreases throughout the Beni-Madeira River while the small dependence in Marañón-Solimões River does not change significantly throughout the river course. Broader river systems like Manacapuru and Óbidos exhibit low SSC/Qw relation and well developed hysteresis loop.

The suspended sediments from Beni-Madeira River are significantly more weathered than those of the Marañón-Solimões River. The Beni-Madeira River transports mainly crustal derived sediments by silicates weathering while the Marañón-Solimões River transports sediments with volcanic and carbonated signature where predominates carbonate and evaporite weathering.

The SSC presents a directly proportional relation with the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio in downstream tributaries, while this closer relation with the $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values only was observed near the Peruvian Andes. The downstream rivers reveal $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ and T_{DM} average values.

Comparing the Sr isotopic signature between suspended sediments and dissolved load, the Beni-Madeira River presents higher fractionation, followed by the Amazon River and lastly by the Marañón-Solimões River. We suggest that this fractionation reflects the greater weathering activity of the Beni-Madeira River.

The Marañón-Solimões River is characterized by low Sr isotope signatures (0.7090 to 0.7186), high $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values (-15.17 to -8.09) and relatively young T_{DM} ages (0.99 to 1.81 Ga). These characteristics are attributed to a significant recent eruptive activity influence of northern Peru and Ecuador associated to young basaltic rocks (Gaillardet *et al.*, 1997, Hermoza *et al.*,

2005). In the Peruvian Andes, Borja's sediments input characterize local mountain source revealed by the presence of immature and heavy sediments in the suspended load and $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values directly proportional to the SSC. The main sources were attributed to Paleo-Mesozoic carbonate-rich units intercalated into sandstone sequences from Chimú, Santa, Carhuaz and Farrat Formation.

The Beni-Madeira River presents typical old crustal rocks influence, characterized by high Sr isotope signatures (0.7255 to 0.7403), very negative ϵ Nd values (–20.46 to –10.47) and older model ages (1.40 to 2.35 Ga). These signatures are associated to sediments originated from Paleozoic and Tertiary ancient foreland basin which received mainly Precambrian sediment load coming from the Brazilian Shield (Roddaz *et al.*, 2005b).

The Amazon River present intermediate values whereas its Sr isotope signatures (0.7193 to 0.7290) are closer to Marañón-Solimões sediment signature and its ϵ Nd values (– 11.09 to –9.51) and TDM (1.28 to 1.77) values are closer to the Beni-Madeira signature.

Keywords: Suspended sediments, Sr-Nd isotopic composition, Amazon Basin.

5.1. Introduction

Studies of suspended sediment in water from the main rivers of the Amazon basin provide important information about continental erosion and sedimentary transport at a global scale (Guyot and Walling, 2009). Analysis of Sr and Nd isotopic systems in suspended sediments support sediment provenance studies due to the fact that their signatures reveal continental composition and weathering processes (Basu *et al.*, 1990; Négrel *et al.*, 1993; Dupré *et al.*, 1996; Allègre *et al.*, 1996; Gaillardet *et al.*, 1997 and Roddaz *et al.*, 2005b).

Published studies related to Sm-Nd isotopes show that these elements are almost insoluble and that their concentration in river waters is controlled mainly by the particulate phase (Goldstein and Jacobsen, 1987, Allègre *et al.*, 1996). Therefore, the analysis of suspended sediments provides a bulk Sm and Nd concentrations of river samples. On the contrary, Rb and Sr are fractionated between the soluble and particulate phases, in which the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios can only be interpreted after measuring the amount of carbonate and the partitioning between soluble and insoluble minerals (Goldstein and Jacobsen, 1987, Allègre *et al.*, 1996; Dupré *et al.*, 1996;).

Allègre *et al.* (1996) found a positive correlation of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr measurements between suspended and dissolved load. Furthermore, they noticed that the suspended sediments always present a more radiogenic signature when compared to the dissolved

load, thus revealing the higher dissolution rate of carbonate and evaporite (87 Sr/ 86 Sr < 0.709), as well as the atmospheric input (87 Sr/ 86 Sr = 0.709).

The present study is focused on the Sm-Nd and Rb-Sr isotopic composition of suspended sediments from Marañón-Solimões, Beni-Madeira and Amazon rivers. It aims to further understand the mechanisms of erosion and transport of sediments in large river basins along the hydrological cycle. The main specific contributions include: i) identify the origin of the suspended sediments by using the Sr and Nd isotopic systems as source tracers (Richard *et al.*, 1976; DePaolo and Wasserburg, 1976 and O'Nions *et al.*, 1983); ii) understand the Sr and Nd isotopic variations of suspended sediments of Amazon basin waters as a function of time; iii) study the geographical variations of these isotopic signal along Amazon river courses as well as the contribution of lowland rivers and Andean rivers to the isotopic variations; iv) better understand the relationships between sediment load, erosion and weathering processes in terms of sediment provenance and hydrological cycle.

5.2. Hydrology and geology of the Amazon Basin

The Solimões and Madeira River are the two main tributaries of the Amazon River, contributing, respectively, with 56% and 17% of the total water discharge at the Óbidos station on Amazon River (Molinier *et al.*, 1996). In terms of sedimentary input, these two tributaries are the main transport means of the Andean sediments, which correspond to almost all of suspended load (Solimões - 54% and Madeira - 45%) in the Amazon River (Filizola and Guyot, 2011). Erosion of Andean rocks is favored by the steep topography of the region and with high precipitation rate (Guyot, 1993).

The dissolved fraction concentration on Amazon River presents consistent and conservative values over the years (Guyot *et al.*, 1996). On the other hand, the suspended sediment concentration values are inconsistent (when considering different years sampled) and are not conservative along river courses (Guyot *et al.*, 1996, Filizola *et al.*, 1999; Filizola and Guyot, 2009). These differences can be explained by the substantial sediment deposition rate on the Amazon Basin (Guyot *et al.*, 1996), in which 43–52% of the drainage area corresponds to depositional zones (about 2.5–3.0 x 106 km² of the total 5.8 x 106 km², Roddaz *et al.*, 2005a).

Regarding to the geology context, the Easter border of the Andes Cordillera limits the Amazon Foreland Basin, which is an area of sedimentary deposition (Guyot *et al.*, 1996, Armijos *et al.*, 2013, Leier *et al.*, 2013) and is currently under active subsidence (Räsänen *et al.*, 1987). This basin has two main sub-basins that are limited by basement structures (such as morphological arches): the North Amazon Foreland Basin (NAFB) that is drained by the Marañón-Solimões rivers; and the South Amazon Foreland Basin (SAFB) that is draided by the Beni-Madeira rivers.

The Marañón-Solimões River drains the Huallaga, Santiago and Marañón subbasins at the North Amazonian foreland basin – NAFB (Figure 5. 1). The Peruvian Subandean Zone (SAZ) is formed by the Huallaga and Santiago basins and is limited to the east by the Marañón basin. The SAZ shows evidence of a broad uplifted area from 50 to 100 m above the mean level of the Marañón basin (Roddaz *et al.*, 2005a) in which the main tributary of Marañón-River is parallel to the Andean chain. The $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values of samples from Hualanga Basin ranges from – 8 to – 9.6.

The sedimentary deposition of these basins started before the Andean orogeny and recovers Precambrian metamorphic rocks and Paleo/Mesozoic sedimentary rocks. These deposits consist of Paleocene to Upper Miocene lacustrine, shallow marine and fine grained fluvial sediments (Roddaz *et al.*, 2005a). Studies suggest the influence of sea tides at that time, which were later obliterated by Andean tectonism followed by the development of the actual drainage network (Gingras *et al.*, 2002; Hovikoski *et al.*, 2005). In this foreland basin scenario, the second sequence was formed by a coarsening upward alluvial sequence (Roddaz *et al.*, 2005a).

The NAFB present a broad range of $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values (3.2 to 15.5) with a comparatively narrow range of 87 Sr/ 86 Sr composition (0.7093 to 0.7244). According to Roddaz *et al.* (2005b), these Neogene sediments input were derived from Andean volcanic and cratonic shields rocks due to compatible isotopic signature between them.

The Beni-Madeira River drains the Madre de Dios Basin at the south Amazonian foreland basin – SAFB (Figure 5.1), which consists of more felsic sediments comparing to the NAFB (Roddaz *et al.*, 2005b). In the NAFB, the successive tectonic uplifts of the Iquitos Arch limited the cratonic sediment input and divided the drainage systems between Andean and cratonic domain from Late Miocene to Pliocene. In turn, the SAFB Neogene sediments are mainly derived from the Brazilian shield sediments and subordinate Paleo/Mesozoic Andean units, in which the sediments are the product of a long-term weathering and recycling process (Roddaz *et al.*, 2005b).

The SAFB presents a narrower range of $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values (10.4 to 12.7) and higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr compositions (0.7284 to 0.7446). Thus the overall compositions of the sands have been modeled as mechanical mixtures of two components, an Andean magmatic arc and the Brazilian shield-derived metasediments (Basu *et al.*, 1990).

Besides draining the Tertiary and Quaternary foreland basin, the Beni-Madeira River percolates the Subandean fold-thrust belt. Known as Beni Subandean Zone, this uplifted terrain consists of sedimentary and metasedimentary Paleozoic rocks, mostly derived from Brazilian Shield (Basu *et al.*, 1990, Roddaz *et al.*, 2005b). The $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values range from – 9.3 to 14.1 with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ranging from 0.7203 to 0.7508 (Roddaz *et al.*, 2005b).

Other possible sediment source of the Solimões and Madeira rivers is the Eastern Cordillera that is limited to the east by the the Subandean Zone on the western part of Amazon Foreland Basin.

At the Peruvian Eastern Cordillera, the geology is characterized by Neoproterozoic-Paleozoic crystalline basement, discordantly overlaid by Peleo/Mesozoic units (evaporite, carbonate-rich and sandstone) and by Palaeogene–Neogene volcanic arc sequences (Scherreberg *et al.*, 2012). The Marañón River flows across an important thrust fault that marks the boundary between the Eastern Cordilhera and the Subandean thrust belt. This stream is deeply incised and place Paleozoic rocks onto Cenozoic sediments (Gonzales and Pfiffner, 2011).

The geology of Bolivian Eastern Cordillera is simpler than the Peruvian Eastern Cordillera and constitutes possible sediment source area of the Beni-Madeira River. It is mainly characterized by Ordovician to Devonian sandstone succession and has been interpreted as part of the Gondwana active continental margin (evidenced by the presence of Ordovician plutons). This sandstone succession is primarily composed by sediments derived from the Brazilian shield (Reimann *et al.*, 2010).

The lowland part of the Amazon Basin drainage consists of Tertiary and Quaternary fluvio-lacustrine sediments (Basu *et al.*, 1990). Therefore, the current sediment input to the Amazon River is expected to be derived from Western Cordillera, Subandean fold-thrust belt as well as from reworked Terciary and Quaternary foreland basin fill.



Figure 5.1 - Geological map with Borja, Letícia, Manacapuru, Rurrenabaque, Porto Velho and Óbidos stations sites and drainage network. Database source: CPRM (Serviço Geológico do Brasil). NAFB stands for North Amazon Foreland Basin, and SAFB stands for South Amazon Foreland Basin.

5.3. Sampling and analytical methods

Surface suspended sediment samples were collected within the framework of the Environmental Research Observatory (ORE) HYBAM (www.ore-hybam.org) research program (Figure 5.1). The samples, which were collected in a monthly basis, were filtered through 0.22 µm GVWP Durapore-Millipore® membranes and preserved in sealed recipients. Further details of the field campaign procedures are described in Viers *et al.* (2008). Samples in the Marañon-Solimões River were collected at the Borja, Letícia and Manacapuru stations, whereas in the Beni-Madeira River the samples were collected at the Rurrenabaque and Porto Velho stations. In the Amazon River, the samples were collected at the Óbidos station.

The discharge data used in our modeling and geochemical interpretation were downloaded from the ORE-HYBAM website <u>http://www.ore-hybam.org</u>. For most stations, the chosen samples were collected during the hydrological period from September/2009 to August/2010. The exceptions are samples from Manacapuru and Óbidos, which were available from December/2009 to November/2010.

Once in the laboratory, the samples were processed for Sm, Nd and Sr isotopes, as well as for their mineralogical composition by X-Ray diffraction (XRD). For the isotopic determinations, the membranes were initially dried at 60°C and then weighed in order to calculate the amount of suspended matter in the water samples. Afterwards, three drops of 149 Sm – 150 Nd spike (~10 mg each) were then added on the membranes for Sm-Nd analyzes. The sequence of attacks described below is based on the procedure contained in Gioia & Pimentel (2000).

Samples were placed into Savillex[®] beakers and attached with a mixture of 8 ml of HNO3 and 1 ml of H_2O_2 at 90°C. Some membranes could be removed from beakers and others were dissolved along with the samples. The samples were fully digested with a mixture of concentrated HNO₃, HCl and HF and heated in Teflon bombs within steel containers until total dissolution.

After dissolution the samples were dried and re-dissolved in 2 ml of 2.9 M HCl, from which 3 aliquots were obtained: 0.5 ml were reserved for analysis of Rb/Sr; 0.5 ml for analysis of Sm/Nd (undergoing new evaporation and addition of 1 ml of 2.5 M HCl); and 1 ml was used after 10 fold dilution for analysis of major elements by ICP-OES on a Horiba Jobin Yvon Ultima 2 at the GET Laboratory in Toulouse.

The Sr separation procedure involves a purification of samples in Teflon columns filled with 0.5 ml of Eichrom Sr Resin/50-100 μ m. The chemical extraction of Sm and Nd follows the conventional chromatographic procedure described by Gioia & Pimentel (2000) using LN-Spec resin in Teflon columns.

Isotopic ratios were determined using a Finnigan Mat 262 thermal ionization mass spectrometer (TIMS). During the run, the ¹⁴⁴Nd/¹⁴⁶Nd (=1.38372) was used to correct the signal for mass fractionation. The accuracy of the measurements for this isotopic ratio was estimated using the JM standard (mean value = $0,51225 \pm 0,00010$, $N_{(Nd)} = 60-80$, $N_{(Sm)} = 30$). For ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr the accuracy was estimated by the analysis of the NBS standard 987; a mean value of $0.710243 \pm 0,000102$ was obtained (N = 21).

The Sr isotope measurement technique consists basically on obtaining the ⁸⁷Sr radiogenic isotope relative to the stable isotope ⁸⁶Sr whose abundance is constant over time (Allègre, 2008). The ⁸⁷Sr is product of beta decay from ⁸⁷Rb and presents a decay constant $\lambda = 1.42 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ with half-life T_{1/2} = 48.8 x 10⁹ (Aldrich *et al.*, 1953 apud Allègre, 2008).

In turn, the Nd isotope measurement technique consists on determining the ¹⁴³Nd radiogenic isotope relative to the ¹⁴⁴Nd stable isotope. The ¹⁴³Nd decays from the ¹⁴⁷Sm

parent nucleus by alpha radioactivity with a decay constant (λ) of 6.54 x 10⁻¹² yr⁻¹ and half-life of 1.059 x 10¹¹ years (Lugmair and Marti, 1977).

The \mathcal{E}_{Nd} value is a simplified notation considering the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio in reference to the Chondritic Uniform Reservior –CHUR (an average value given by a group of meteoric samples defined by 0.512638). The present day ε Nd(0) notation is given by:

$$\varepsilon_{\rm Nd} = \left[\frac{\left(\frac{143}{144} {\rm Nd}\right)_{\rm sample} - \left(\frac{143}{144} {\rm Nd}\right)_{\rm chondrite}}{\left(\frac{143}{144} {\rm Nd}\right)_{\rm chondrite}} \right] \times 10^4$$

The mineralogical composition of one sample of the Borja station with a high Ca contend was determined by X-Ray diffraction at the University of Brasília. Altough it was collected in 30/03/2004, it is from the same month of the samples that presented the highest calcium concentration in the 2009/2010 hydrological cycle. The sample was initially grinded and then dried compacted on a glass slide.

The analysis was performed on a RIGAKU, model ULTIMA IV, operating with a nickel filter at 35kV and 15mA. The XRD analyses were performed with a scan rate of 5°/min with steps of 0.05 ° in a range of $2\theta = 3^{\circ}$ to 80° .

The minerals were identified using the JADE 9.0 program and PC-PDF database produced by the International Centre for Diffraction Data-ICDD.

5.4. Results

The results, given in Table 5.1, indicate a large temporal and geographical variation of the isotopic and chemical composition of the suspended sediment in the Amazon Basin. The data further allow evaluating the hydrology regime, weathering processes and the different behavior of Sm-Nd and Rb-Sr isotopic signals.

Sample	Sampling date	Suspended matter (mg/L)	Al %	Fe %	Ca %	K %	Mg %	Na %	Mn %	Ti %	Sr µg/g	Nd μg/g	Nd µg/g	Sm µg/g	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	143Nd/144Nd	±2σ 10 ⁻⁶	E _{Nd(0)}	TDM	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±2σ 10 ⁻⁵
							ICF	P-OES								TIM	S				
Marañon Solimões		•																			
Borja																					
Bj01	10/09/2009	37	9.86	4.77	1.75	1.75	1.05	1.06	0.10	0.45	172.28	41.49	9.86	3.56	0.2180	0.511906	17	-14.29	na	0.71265	1
Bj02	10/10/2009	34	10.78	4.98	1.39	1.95	1.05	1.26	0.12	0.44	216.61	40.58	111.15	7.49	0.0408	0.511920	6	-14.00	0.99	0.71038	1
Bj03	10/11/2009	97	6.70	3.58	9.13	1.87	0.93	0.66	0.07	0.34	192.42	31.60	31.54	5.98	0.1145	0.511905	8	-14.30	1.74	0.71337	1
Bj04	10/12/2009	100	6.57	3.67	9.52	1.94	1.18	0.71	0.07	0.32	211.45	32.37	32.13	6.08	0.1143	0.511920	6	-14.00	1.71	0.71371	1
Bj05	28/02/2010	729	1.39	2.43	2.40	1.12	0.85	0.51	0.04	0.25	141.45	16.63	32.48	6.30	0.1172	0.512106	17	-10.38	1.42	0.71362	1
Bj06	11/03/2010	363	12.96	9.71	13.63	4.19	2.03	1.84	0.18	1.04	416.67	57.76	38.06	6.98	0.1108	0.511860	10	-15.17	1.74	0.71468	1
Bj07	11/04/2010	429	1.81	1.18	1.78	0.62	0.33	0.26	0.02	0.13	59.13	8.81	11.06	2.11	0.1154	0.511869	14	-15.01	1.81	0.71470	1
Bj08	11/05/2010	148	7.25	3.75	2.67	1.75	0.69	0.83	0.06	0.40	169.23	25.80	31.82	6.11	0.1161	0.511924	14	-13.92	1.73	0.71195	1
Bj09	11/06/2010	373	7.29	3.67	1.20	1.49	0.77	0.79	0.07	0.35	137.83	24.51	36.34	7.11	0.1183	0.512157	9	-9.39	1.40	na	na
Bj10	11/07/2010	188	9.53	4.63	0.94	1.88	0.88	0.77	0.09	0.45	164.71	40.36	na	na	na	na	na	na	na	0.71294	1
Bj11	10/08/2010	2	na	na	3.70	na	1.12	8.45	0.04	1.85	296.60	82.80	4.04	0.85	0.1273	0.512101	na	-10.47	1.65	0.70901	1
Letícia																					
Le01	10/09/2009	22	8.81	4.08	1.05	1.60	0.93	1.08	0.06	0.44	150.02	38.04	40.753	8.072	0.1197	0.512193	4	-8.67	1.37	0.71164	4
Le02	10/10/2009	98	1.87	0.89	0.20	0.36	0.21	0.16	0.01	0.10	31.13	7.86	40.822	7.821	0.1158	0.512157	13	-9.38	1.37	0.71473	1
Le03	10/11/2009	257	3.40	1.99	0.21	0.89	0.17	0.18	0.03	0.20	30.39	10.72	41.777	7.984	0.1155	0.512158	2	-9.37	1.36	0.71779	3
Le04	10/12/2009	114	7.43	3.63	0.62	1.71	0.84	0.64	0.05	0.33	108.37	29.09	35.311	6.720	0.1150	0.512004	na	-12.37	1.59	0.71795	1
Le05	10/01/2010	531	2.20	1.63	0.11	0.36	0.09	0.16	0.01	0.17	28.84	9.67	43.925	5.693	0.0784	0.512066	18	-11.15	1.10	0.71861	1
Le06	10/02/2010	471	2.83	1.45	0.18	0.70	0.21	0.22	0.02	0.15	33.66	9.87	42.233	9.613	0.1376	0.512144	11	-9.64	1.78	0.71762	1
Le07	10/03/2010	473	2.99	1.56	0.16	0.71	0.18	0.20	0.02	0.15	31.52	10.35	na	na	na	na	na	na	na	0.71800	2
Le08	10/04/2010	472	2.95	1.59	0.19	0.61	0.22	0.22	0.02	0.15	34.22	10.30	41.055	7.692	0.1133	0.512155	6	-9.42	1.34	0.71719	1
Le09	10/05/2010	222	6.46	3.40	0.48	1.41	0.39	0.67	0.04	0.36	50.73	21.73	42.890	9.583	0.1351	0.512152	20	-9.48	1./1	0.71605	3
Lelo	10/06/2010	316	1.03	0.47	0.10	0.20	0.12	0.12	0.01	0.05	17.49	4.68	na	na	na	na	na	na	na	0./1515	1
Lell	10/07/2010	413	2.50	1.15	0.28	0.61	0.25	0.64	0.02	0.11	24.21	7.99	37.482	7.356	0.1186	0.512167	13	-9.19	1.39	0.71334	1
Le12	10/08/2010	421	2.53	1.34	0.18	0.55	0.15	0.21	0.02	0.14	35.15	8.45	41.909	/.911	0.1141	0.512163	12	-9.27	1.34	0.71382	1
Manacapuru	10/12/2000	144	0 55	2.90	0.70	1 (7	0.00	0.71	0.07	0.42	122.05	21.05	27 552	7 1 4 2	0 1 1 5 0	0 510171	0	0.11	1.24	0.71502	1
Ma01 Ma02	10/12/2009	144	8.33 7.22	3.89	0.70	1.0/	0.88	0./1	0.07	0.42	102.05	31.85	37.332	7.142	0.1150	0.512171	9	-9.11	1.34	0.71525	1
Ma02	15/02/2010	140	1.55	2.00	0.55	1.39	0.09	0.01	0.00	0.38	05.52	27.07	37.942	7.213	0.1149	0.512187	0	-0.79	1.51	0.71624	1
Ma03	10/03/2010	133	0.30	3.23 2.75	0.35	1.41	0.70	1.00	0.00	0.55	93.32 74.17	22.54	37.333	7.002	0.1137	0.512175	5 15	-9.05	1.34	0.71390	1
Ma04 Ma05	10/04/2010	134	0.21 7.38	3.73	0.85	2.20	0.70	1.99	0.00	0.34	125.80	23.74	36.050	7.003	0.11/4	0.512225	13	-0.09	1.29	0.71445	1
Ma05	10/03/2010	23	10.74	5.70 4.76	0.74	3 33	0.01	0.75	0.00	0.59	123.09	29.03 no	30.909	7.102 no	0.1101	0.312194	/ na	-0.00	1.34 no	0.71495	1
Ma00	10/08/2010	23 54	8 72	4.70	0.60	5.55 1.43	0.76	0.73	0.06	0.40	132.63	11a 37.67	10 828	па 7 764	0.1150	0.512216	11a 20	-8.23	1 27	0.71320	1
Ma08	10/11/2010	54	9.40	4.41	0.09	1.45	0.70	0.75	0.00	0.40	152.05	35.07	+0.020 na	na	0.1150 na	0.312210 na	20 na	-0.23 na	1.2/ na	0.71799	1
Iviauo	10/11/2010	54	2.40	4.43	0.77	1.50	0.01	0.00	0.09	0.47	101.04	55.40	па	na	na	na	па	па	па	0./1/22	1

Table 5.1	- Suspended matter concentration	on, major elements	and isotopic composition	of Marañón-Solimões,	Beni-Madeira and Amazon rivers.
	1	<i>,</i> ,	I	,	

Table 5.1 - Continued

Sample	Sampling date	Suspended matter (mg/L)	Al %	Fe %	Ca %	K %	Mg %	Na %	Mn %	Ti %	Sr µg/g	Nd µg/g	Nd µg/g	Sm µg/g	147Sm/144Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$^{\pm 2\sigma}_{10^{-6}}$	E _{Nd(0)}	TDM	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±2σ 10 ⁻⁵
	•			ICP-OES								TIMS									
Beni - Madeira																					
Rurrenabaque																					
Ru01	10/09/2009	22	10.22	4.64	0.19	3.08	0.46	0.76	na	na	117.42	na	46.818	9.042	0.1167	0.512002	13	-12.41	1.62	0.72773	1
Ru02	10/10/2009	88	9.78	4.67	0.13	2.66	0.45	0.31	na	na	102.34	44.47	54.052	10.326	0.1155	0.512026	4	-11.41	1.56	0.73794	1
Ru03	10/11/2009	179	9.75	4.09	0.12	2.77	0.43	0.23	na	na	110.77	9.29	64.765	12.110	0.1130	0.5114589	92	-20.46	2.19	0.73682	1
Ru04	10/12/2009	929	3.70	2.36	0.05	1.57	0.09	0.22	na	na	4/.46	15.25	52.396	10.117	0.116/	0.511959	16	-13.24	1.69	0.74032	1
Ru05	10/01/2010	1097	3.75	1.92	na	1.02	0.15	0.16	na	na	39.92	9.62	48.640	9.006	0.1119	0.512034	8	-11./8	1.50	0.73972	1
Ru06	13/02/2010	1417	1.32	1.05	0.04	0.54	0.06	0.17	0.01	0.14	17.01	4.02	46.819	10.151	0.1311	0.511/61	12	-1/.10	2.35	0.73586	1
Ru07	10/03/2010	/56	3.72	2.63	0.11	1.36	0.24	0.39	0.02	0.31	48.92	14.18	43.300	8.660	0.1209	0.512074	12	-11.00	1.58	0.73807	1
Ru08	10/04/2010	515	1.06	2.21	na	0.07	na	na	na	na	1.12	2.10	53.949	10.067	0.1128	0.511921	18	-13.99	1.08	0.73802	1
Ru09 Du10	10/05/2010	141	2.20	1.40	0.05	0.09	0.14	0.11	0.02	0.13	20.55	7.54	52.012	9.070	0.1112	0.511995	13	-12.54	1.54	0./3/54	1
Ru10 Du11	10/00/2010	59 19	3.39 0 72	2.04	0.11	1.55	0.50	0.57	0.05	0.25	38.30	42.60	04 526	10.743	0.1107	0.512012	5	-12.22	1.01	11a	1
Kull Du12	10/07/2010	18	0.75 7.07	4.00	0.40	2.08	0.38	0.70	0.07	0.50	04.19	45.09	94.330	17.002	0.1170	0.512000	3	-12.55	2.06	0.75010	1
Ku12 Porto Volho	10/08/2010	9	7.07	5.05	0.21	1.50	0.42	1.00	0.00	0.51	94.18	40.09	87.048	17.008	0.1175	0.311/33	40	-17.03	2.00	0.75452	1
PV01	10/00/2000	110	3.06	1.06	0.12	0.87	0.31	0.17	0.03	0.17	45.01	17 72	18 073	0 /37	0 1165	0.512007	55	12 32	1.61	0 72016	1
PV02	10/10/2009	179	9.36	5.00	0.12	2.04	0.31	0.17	0.05	0.17	78 47	35.23	5/ 938	10 178	0.1105	0.512007	10	-10.47	1.01	0.72910	3
PV02	10/11/2009	196	8.94	4 71	0.12	2.04	0.52	0.27	0.00	0.44	82 72	33.73	47 434	9.007	0.1120	0.512101	4	-10.47	1.40	0.73723	1
PV04	10/12/2009	694	n9	-1.71 na	na	2.01 na	na	na	na	na	na	na	n9	7.007 na	n9	na	na	10.50 na	na	na	na
PV05	10/01/2010	402	6 58	3.28	0.14	1 71	0.49	0.26	0.03	0.27	64 31	25 29	50 725	9 550	0 1138	0 512032	8	-11.82	1 53	0 73535	1
PV06	10/02/2010	344	4 80	4 11	0.01	0.60	0.49	0.14	0.05	0.45	36.06	23.51	76 509	13 335	0.1054	0.512052	6	-12.23	1 44	0.73505	1
PV07	10/03/2010	502	5.84	3.25	0.13	1.52	0.35	0.32	0.03	0.32	36.98	9.13	40.055	8.007	0.1208	0.512049	4	-11.49	1.62	0.73503	1
PV08	10/04/2010	280	7.67	4.35	0.04	1.19	0.20	0.20	0.05	0.43	46.26	27.16	63.552	11.540	0.1098	0.512043	5	-11.62	1.46	0.73265	5
PV09	10/05/2010	357	2.99	3.35	0.03	0.29	0.10	0.15	0.05	0.39	37.14	21.10	63.883	11.577	0.1095	0.512049	11	-11.49	1.44	0.73111	1
PV10	10/06/2010	354	7.43	5.11	0.07	1.15	0.17	0.19	0.08	0.56	52.17	32.81	59.917	10.919	0.1102	0.512051	5	-11.46	1.45	0.72950	3
PV11	10/07/2010	50	10.07	5.41	0.37	2.24	0.79	0.68	0.09	0.50	120.39	52.93	54.136	12.795	0.1429	0.512067	4	-11.14	2.09	0.72886	1
PV12	10/08/2010	43	8.67	4.50	0.33	1.83	0.68	0.54	0.08	0.37	102.56	47.79	59.975	11.780	0.1187	0.512068	5	-11.13	1.55	0.72545	1
Amazon																					
Óbidos																					
Ob01	20/12/2009	70	7.06	3.36	0.32	1.57	0.58	0.46	0.03	0.31	77.74	28.26	14.745	2.769	0.1135	0.512070	12	-11.09	1.47	0.72349	1
Ob02	01/01/2010	95	9.92	4.42	0.41	2.29	0.82	0.59	0.04	0.40	112.38	37.21	41.100	7.731	0.1137	0.512078	8	-10.92	1.46	0.72489	3
Ob03	01/02/2010	93	10.40	5.02	0.48	2.37	0.89	0.61	0.05	0.45	119.43	42.33	43.768	8.276	0.1143	0.512075	11	-10.98	1.47	0.72528	1
Ob04	01/03/2010	133	10.51	4.63	0.38	2.60	0.86	0.62	0.05	0.44	120.47	39.78	42.566	7.958	0.1130	0.512072	4	-11.03	1.46	0.729	1
Ob05	01/04/2010	77	9.70	4.87	0.43	2.28	0.85	0.64	0.05	0.46	114.53	39.49	41.500	7.883	0.1148	0.512077	11	-10.94	1.48	0.72494	1
Ob06	01/05/2010	60	9.01	4.25	0.51	1.98	0.80	0.76	0.06	0.45	122.00	37.29	37.570	7.067	0.1137	0.512093	12	-10.62	1.44	0.72152	2
Ob07	01/06/2010	21	8.94	4.76	0.52	1.78	0.51	1.04	0.05	0.47	126.06	32.07	na	na	na	na	na	na	na	0.71973	1
Ob08	01/07/2010	24	8.70	4.10	0.58	1.77	0.72	1.07	0.04	0.49	129.69	38.14	37.910	7.148	0.1140	0.512150	64	-9.51	1.35	na	na
Ob09	20/08/2010	8	7.45	3.38	0.51	1.34	0.62	1.79	0.06	0.43	115.00	40.23	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Ob10	20/09/2010	14	9.25	4.42	0.57	1.34	0.67	1.22	0.07	0.43	114.72	36.77	na	na	na	na	na	na	na	0.72043	1
Ob11	01/10/2010	12	9.94	4.21	0.52	1.50	0.73	1.38	0.06	0.44	122.62	44.08	37.825	7.087	0.1133	0.511864	49	-15.09	1.77	0.72025	1
Ob12	20/11/2010	9	9.38	3.71	0.89	1.36	0.78	1.64	0.05	0.49	135.20	38.41	40.003	6.343	0.0958	0.512043	5	-11.61	1.28	0.71929	1

na: not available

5.4.1. <u>Hydrology</u>

The suspended sediments *vs* water discharge graphics presented in Figure 5.2 were arranged in order to exhibit, side by side, the stations with similar hydrology characteristic (same y-axis range). The purpose is to compare the stations near the Andes source (BJ and RU), those from the central Amazon lowland (LE and PV), and the stations in broader river system (MA and OB). The Marañón-Solimões and Óbidos rivers stations present higher water discharge (Qw) avarage values comparing to Beni-Madeira River stations that present higher suspended sediment (SSC) avarage values.

The Borja and Letícia stations exhibit the most complex sediment concentration loop (Figure 5.2a and Figure 5.2c) while the Rurrenabaque and Porto Velho stations present the most direct relationship between suspended sediment and water discharge (Figure 5.2b Figure 5.2d). At these two latter stations a clockwise loop tendency is observed during the dry season, contrary to a counterclockwise loop tendency during the flood periods. The opposite behavior happens at BJ and LE stations that even with a more complex behavior it is possible to notice a counterclockwise and clockwise tendency during dry and flood periods, respectively. The Manacapuru and Óbidos stations display a well-developed clockwise hysteresis with weak SSC and Qw relation (Figure 5.2 e-f).

It should be noted that the sediment load peak occurs during one to three months before the annual flood peak (Figure 5.2 and Table 5.1) as previously observed in other studies (Guyot *et al.*, 2007b, Viers *et al.*, 2008, Martinez *et al.*, 2009 among others).



Figure 5. 2 - Surface suspended sediment concentration as a function of water discharge at Borja (a), Rurrenabaque (b), Letícia (c), Porto Velho (d), Manacapuru (e) and Óbidos (f) stations. MS – Marañón-Solimões River; BM – Beni Madeira River; and AM – Amazon River.

5.4.2. Weathering sources

Négrel *et al.* (1993) observed that the Sr isotopic compostion and chemistry of river percolating waters depends on the rock type that is been drained. The 2009/2010 hydrological cycle data were plotted on diagrams with the fields of three main lithologies that undergo chemical weathering: silicates, limestones and evaporites, following the technique initiated by the mentioned authors (Figure 5. 3). In order to perform the comparison, this diagram includes the dissolved phase data from Amazon River in addition to other authors' data reported by Gaillardet *et al.* (1997).


Figure 5. 3 - Suspended sediment matter and dissolved matter (transparent points: Gaillardet *et al.*, 1997) plotted in Mg/Na vs. Ca/Na (log-log scales) and 87Sr/86Sr vs. Ca/Sr diagrams, both with silicate, carbonates and evaporites fields. Dashed area: Beni-Madeira (BM); dotted point: Marañón-Solimões River (MS).

In the Mg/Na vs. Ca/Na diagram, the same element (Na) is used for normalization so that straight lines may represent end-members mixing (Gaillardet *et al.*, 1997).

Among the conclusions from Gaillardet *et al.* (1997), concerning the dissolved matter, the issues that stand out are: (i) the important evaporites role in the Solimões River and in the Amazon mainstream, unlike what occurs in the Madeira River; (ii) the Subandean zone and Andean Cordillera tributaries with greatest proportions of Ca, Mg and Sr derived from carbonates, coherent with the lithology; and (iii) the more radiogenic Sr isotopic composition (0.720 - 0.735) for the shield rivers and Madeira River in contrast to those from the Solimões and Amazon River (ca. 0.711), which reveals important influence of recent Andean eruptive activity (ca. 0.705).

Considering the suspended sediment matter in the Mg/Na vs. Ca/Na diagram, the main end-member mixing on the Marañón-Solimões River occurs between silicates and carbonates. In this basin, the Borja station may be used for defining the carbonate field tendency. In contrats to the Marañón-Solimões River, the Beni-Madeira River is placed near the silicate end-member in the diagrams of Figure 5.3.

The difference between dissolved and solid phase is clearly distinguishable in the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Ca/Sr diagram. The higher Ca/Sr ratio is assigned to the dissolved load, which is coherent with the high mobility of the calcium. The sediment concentration of Solimões River present a mixing line between silicates and evaporites, of which the samples are closer to the evaporite field. Only the Marañon River at Borja exhibits a carbonate end-member. Also on this diagram, the Madeira River is concentrated on the silicate field.

For both diagrams, the Amazon River displays intermediate values between Solimões and Madeira River concentration.

The high calcium concentration at Borja was investigated by X-ray diffration, which revealed the presence of quartz and muscovite as major constituents; calcite, chlorite and kaolinite as minor ones; and pyrophyllite, rutile (heavy mineral) and albite as trace minerals. Therefore, the carbonate influence is confirmed for Borja's rock source due to the presence of Ca minerals.

Concerning the relative elements concentration in the different rivers, the Marañón-Solimões presents the highest Ca, Sr average concentration, the Beni-Madeira the highest Sm, Nd average concentration, and the Amazon River presents the highest average concentration of all other elements analyzed (Table 5.1).

5.4.3. Sr and Nd isotopic signals vs. geographical and seasonal variation

The suspended sediments on Amazon Basin Rivers present considerable variation of Sr and Nd isotopic ratios. Table 5.1, Figure 5.4 and Figure 5.5 present the monthly Sr and Nd isotopic compositions of the suspended sediments throughout the 2009/2010 hydrological year.

The Marañón-Solimões River exhibit ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr with increasing tendency downstream: at Borja this ratio ranges from 0.70901 to 0.71470, at Letícia from 0.71164 to 0.71861 and at Manacapuru from 0.71326 to 0.71799. Downward the Amazon River, at Óbidos, it ranges from 0.71929 to 0.72900. In the Beni-Madeira River, the Sr isotopic signals are significantly more radiogenic and, contrary to what occurs in the Marañón-Solimões River, these values decrease downstream. Furthermore, the amplitude of the signal is much higher than those observed in Marañón-Solimões River, standing between 0.72773 and 0.74032 in Rurrenabaque and between 0.72545 and 0.73723 in Porto Velho. The intermediate values presented in the Amazon River are closer to the isotopic values from Marañón-Solimões River than from the Beni-Madeira River, although this last affluent may influence on the broader isotope range of the Amazon River.

In terms of seasonal variation, the general correlation between the SSC and the Sr isotopic composition is directly proportional. This correlation is higher in downstream rivers than in Andean tributaries (Figure 5.4).

The Nd isotopic composition in the Marañón-Solimões River presents more radiogenic and constant signals toward downstream since the $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values ranges between -15.17 and -9.39 at Borja, between -12.37 and -8.67 at Letícia, and between -9.11 and -8.09 at Manacapuru station. The $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values in the Beni-Madeira River also increases and presents more constant values downstream, standing between -20.46 and -11.00 in Rurrenabaque and between -12.32 and -10.47 in Porto Velho. The Amazon River in Óbidos ranges from -11.09 to -9.51, which represent a mixture of all its tributaries with relative low variability. Therefore, the Marañón-Solimões sediments are more radiogenic (-15.17 to 8.09) than those of the Beni-Madeira sediments (-20.46 to -10.47), while the Amazon sediments stands as an intermediate value (-11.09 to -9.51).



Figure 5. 4 - Sr isotopic composition and suspended sediment concentration variation as a function of time at Borja (a), Rurrenabaque (b), Letícia (c), Porto Velho (d), Manacapuru (e) and Óbidos (f) stations.

As a function of time, the $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values don't exhibit any variation pattern between SSC and Sr isotopic composition, except for Borja station where the Nd isotopic composition becomes more radiogenic with the SSC increasing and less radiogenic with the SSC decreasing. In certain months it is also possible to observe this correlation, as for instance in Rurrenabaque between November 2009 to January 2010 (Figure 5.5).



Figure 5. 5 - Nd isotopic composition and suspended sediment concentration variation as a function of time at Borja (a), Rurrenabaque (b), Letícia (c), Porto Velho (d), Manacapuru (e) and Óbidos (f) stations.

The neodymium model age (T_{DM}) registers the average time at which the different sources of the sediment were extracted from the Earth's mantle (Allègre, 2008). Considering that this notation is a function of ε Nd value, the T_{DM} ages will also represent the sediments average value (Wittmann *et al.*, 2009). These ages are important mean to understand the sediment sources and will be further discussed.

Considering the geographical variation approach, the Nd model ages (T_{DM}) values of the Marañón-Solimões River (0.99 to 1.81) are lower than those of the Beni-Madeira River (1.40 to 2.35). From the Andean region to the Amazon lowlands, the T_{DM} presents a decreasing tendency. In the Marañón-Solimões River the average suspended sediment Nd model ages range from 1.58 to 1.44 Ga between Borja and Letícia, and from 1.44 to 1.31 Ga between Letícia and Manacapuru. Borja presents the highest range (from 0.99 to 1.81), followed by Letícia (from 1.10 to 1.78) and Manacapuru (1.27 to 1.34). In the Beni-Madeira River, the average values of Nd model ages of the sediments decrease between Rurrenabaque (1.75 Ga) and Porto Velho (1.55

Ga). The amplitude of the seasonal variation also decreases, since the Nd model ages in Rurrenabaque varies between 1.50 and 2.35 and in Porto Velho between 1.40 and 2.09.

From Manacapuru to Óbidos station, the T_{DM} value increases due to older sediments input from several tributaries that drain cratonic areas, including the Beni-Madeira River that has an important cratonic age sediment input (Figure 5.6).



Figure 5. 6 - Station's average Nd model ages (TDM) along the Amazon Basin.

5.4.4. Variations of Sr and Nd isotopes and element concentration

Figure 5.7 shows the strontium isotopic composition as a function of Sr concentration. It presents the 2009/2010 suspended sediments data plotted together with the dissolved load concentrations from Santos *et al.* (2014), collected between April 2003 and December 2011.

As already shown (Figure 5.4), the Beni-Madeira River presents the most radiogenic sediments, followed by the Amazon River and Marañón-Solimões River. The later exhibits the broadest interval of Sr concentration, being sediments from Borja the most enriched in Sr. In turn, the dissolved load also follows the same radiogenic order for these three main rivers.



Figure 5. 7 - ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr concentration diagram of suspended sediment matter (2009/2010 hydrological year) and of dissolved load (average values from Santos *et al.*, 2014) from the Amazon Basin main rivers. The dashed area corresponds to the dissolved load from the Beni-Madeira River (BM) and the Marañón-Solimões River (MS).

In other words a smaller fractionation between the suspended sediments matter and the dissolved load in the Marañón-Solimões River in contrast to the high fractionation in the Beni-Madeira and Amazon River

Figure 5.8 shows the plot of ε Nd values as a function of the inverse of the Nd concentrations. This graphic was used by Basu *et al.* (1990) to distinguish two types of fluvial riverbed sands from the Madre de Dios Basin. It also indicates the influence of two possible end-members composition, the western Brazilian Shield and the Andean Magmatic Arc (Basu *et al.*, 1990, McDaniel *et al.*, 1997, Roddaz *et al.*, 2005b). The two types of fluvial sands defined by Basu *et al.* (1990), named Type 1 and Type 2, were also observed in the 2009/2010 suspended sediments data. There is, however, a slight displacement of the suspended sediment to the left relative to Basu's *et al.* (1990) data that is probably related too differences on the matrixes types (river bed sediments and suspended sediments in water). This displacement shows ε Nd (0) values less radiogenic and higher Nd concentrations in the suspended sediments comparing to the riverbed sediments. Type 2' field is mainly formed by Rurrenabaque's points and subordinately by Porto Velho's points. In turn, Type 1' field is predominantly formed by Porto Velho's points, all staying near to the Brazilian Shield field (Figure 5. 8).

Figure 5.8 also plots the data from the NAFB and shows that the results from Letícia is plotted in the extension towards to the Andean Magmatic Arc end-member and is distinct of Type 1 sediment source from the SAFB. It also shows that Manacapuru and Óbidos present a similar Nd concentration ratio, but a different Nd isotope signals being Manacapuru more radiogenic than Óbidos. Borja presents broader variation and a stronger influence of the Brazilian Shield field.



Figure 5. 8 - ENd vs. 1/Nd concentration diagram plotted with the suspended sediment concentration (2009/2010 hydrological year) and the river sediment concentration from Basu *et al.*, 1990 (shaded points).

5.5. Discussion

5.5.1. Hydrology

The year of 2009 marked one of the most severe floods in North Brazil (central Amazon Basin region) in more than two decades (Marengo *et al.*, 2012). This event provoked a major change in water flow values and sedimentary load of most Amazon River and tributaries.

Hysteresis diagrams have been used to evaluate the timing and relationship between water discharge and sedimentary load. For instance, several factors related to temporal variability in sediment load could create hysteresis loops, such as erosion rate, sediment storage, climate changes, dilution effect, declivity, seismicity, among others (Morehead *et al.*, 2003; Armijos *et al.*, 2013). Considdering single regions, water discharge appears to behave regular and stable over time, however, the system as a whole can be quite complex (Filizola *et al.*, 2011).

Previous studies along the Amazon River and tributaries reveal a quite variable behavior in terms of hysteresis diagrams. In general, the correlation between SSC and Qw is higher in tributaries near the Andes (Espinoza *et al.*, 2012, Armijos *et al.*, 2013,

Villar *et al.*, 2013) than in the main stem of the Amazon River (Martinez *et al.*, 2009). On the other hand, the hysteresis loop is better developed on this latter place than on the former and has lower range of rating coefficients, like less variation of SSC (Martinez *et al.*, 2009, Armijos *et al.*, 2013, Villar *et al.*, 2013). Morehead *et al.* (2003) explained these differences through a model related to the size of the river basin where small rivers, like the Andean tributaries, have larger changes in the intra-annual flows while large rivers, like the Amazon main stem, tends to have less variability.

The 2009/2010 hydrological data ratifies this pattern presenting high SSC variation on small river systems (BJ and RU) in comparison to stations on broader river systems (LE and PV > MA and OB). In other words, the SSC variation decreases from the Andes to the Amazon Fan. The hysteresis loops also develops towards to the Amazon Fan (Figure 5.2).

The hydrological differences between the Marañón-Solimões and Beni-Madeira rivers are noteworthy. The intra-annual relation between SSC and Qw on Marañon River is inconsiderable (BJ: $R^2 = 0.001$) counterposed by Armijos *et al.* (2013) interannual data in which this same station composes a linear relation in a general Andean trend ($R^2 = 0.86$). These differences in the time scale is probably related to a higher variability on climate changes and erosional processes throughout this intra-annual cycle, although further studies must be considered in order to analyze other variants factors.

In turn, the Beni River shows a good relation between SSC and Qw (RU: $R^2 = 0.84$, see Figure 5.2). Considering that the Madre de Dios Basin acts as a sedimentation zone (Basu *et al.*, 1990) with common inundation events in the foreland drained basin (Bourrel *et al.*, 2009), the parameters measured will reflect a spatially averaged erosion signal in the floodplain rather than recording mass transport from specific source area (Wittmann *et al.*, 2009). Thus, the sediment input is mainly dependent on water flow and is related to significant amount of easily mobilized sediment stored in the floodplain.

Towards to the Marañón-Solimões River floodplain stations, the relation between SSC and Qw remains weak (LE: $R^2 = 0.15 / MA$: $R^2 = 0.18$) while on Beni-Madeira River it decreases significantly (PV: $R^2 = 0.4$) (Figure 5.2). At the Amazon main stem, the relation is practically nil (OB: $R^2 = 0.006$). This decreasing relation along the Amazon River is expected to be due to the dilution effect (Morehead *et al.*, 2003). What still must be investigated are the differences between the MarañónSolimões River and Beni-Madeira River. We suggest higher heterogeneity variability on sediment and water sources on Marañón-Solimões River tributaries and a water flow dependence on erosion processes for the Beni-Madeira River.

5.5.2. <u>Weathering processes</u>

The analysis of some chemical elements in suspended sediments can reveal important aspects of weathering process. Dissolved load and suspended sediment are chemical complements for the most soluble elements (Ca, Mg, Na, Sr, K, Rb). These elements are enriched in the dissolved load, where dominates chemical weathering processes and atmospheric inputs, and depleted in the suspended load, revealing mainly mechanical erosion processes (Negrel *et al.*, 1993, Dupré *et al.*, 1996).

According to Viers *et al* (2008), the suspended sediments from Madeira River are significantly more weathered than those of the Solimões River. Roddaz *et al.* (2005b) also concluded that the SAFB sediments are the product of a long-term weathering and recycling process derived of more felsic rocks than the NAFB sediments. Our results are in good agreement with these conclusions as the Beni-Madeira River reveals mostly silicates sources in which the feldspar compound is probably already wheathered due to more intense weathering process.

In turn, the Marañón-Solimões River presents immature elements input, as confirmed by Borja mineralogy. This mineralogy of the suspended sediment reveals an increased-relief physical weathering source near this station, which is typical of the mountainous Andean environment basins. According to Gibbs (1967), almost all of the suspended solids eroded from the mountainous basins are products of the physical breakdown of existing crystals, such as mica, chlorite, quartz, the feldspars, and the heavy minerals; all of them present in Borja mineralogy.

What must be discussed is the origin of the less radiogenic Sr isotopic signal of Marañón-Solimões River. Although the point's arrangement plotted near the evaporite field, the suspended sediments are probably not related to this rock types due to their high solubility. Instead, they probably reveal a volcanic rock source, considering that the soluble (and particulate) isotopic composition of Sr draining volcanic rocks is similar to that of the bedrock (Goldstein and Jacobsen, 1987 and 1988, Santos *et al.* 2014). In the other hand, the higher radiogenic Sr isotopic signal in the Beni-Madeira River reveals a crustal source mainly derived from the Brazilian shield and subordinate

Paleo/Mesozoic Andean units concentrated in the Neogene foreland basin (Basu *et al.*, 1990, Roddaz *et al.*, 2005b, Santos *et al.* 2014).

The broader Sr isotope fractionation between suspended and dissolved load (Figure 5.7) in the Beni-Madeira River might be justified by a greater role of weathering in comparison to the Marañón-Solimões and Amazon River.

5.5.3. Sr and Nd isotopic signals vs. geographical and seasonal variation

The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio exhibits a larger seasonal variation in the water suspended sediments while the $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ signal provides a more constant seasonal variation. A few studies addressed the Nd or Sr isotopic signature of Amazonian sediments (Basu *et al.*, 1990; Negrel *et al.*, 1993; Allègre *et al.*, 1996; Gaillardet *et al.*, 1997, McDaniel *et al.*, 1997, Roddaz *et al.*, 2005b; Viers *et al.*, 2008, Santos *et al.*, 2014), and even fewer addressed these isotopic composition as a function of time (Viers *et al.*, 2008, Santos *et al.*, 2014).

The Sr and Nd isotopic signal apparently show opposite behavior with the SSC. This parameter presents a directly proportional relation with the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio in downstream tributaries, while with the ENd values this closer relation only exists near the Andes with local rock source input (short-term route and water residence time).

The general low correlation of Nd isotope signals and seasonality is explained considering that the ENd values converge to an averaged signal of all contributing sources (Mearns 1992, Wittmann *et al.*, 2009). In contrast, the high correlation between SSC and ENd found in the Borja station lead to suggest a local sediment input where there was no time to homogenize the different sources signals to an average value. This is not applicable to Rurrenabaque since the sediments from the contribution basin already display sources average value due to long-term reworking events (Dosseto *et al.*, 2006).

The weaker correlation between Sr isotopic signal and SSC near the Peruvian Andes (Borja station) might be related to irregular erosion rate throughout the hydrological cycle (see Figure 5.2) and switching between low radiogenic contribution derived from limestones/evaporites sources and higher radiogenic sediment derived from silicate rocks (Palmer and Edmond, 1992). At the Bolivian Andes (Rurrenabaque), the explanation is not so clear. Santos *et al.* (2014) observed on dissolved matter a good inter-annual relation between the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations and the SSC at this same station on the period between March 2004 and December 2009. They suggested that the Sr

isotopic composition is controlled by the sedimentary source area and by a fast kinetics of suspended matter with river water interaction.

Even though further study is necessary, we suggest that this weak correlation between SSC and Sr isotopic signal on suspended matter might be related to the high fractionation observed in the Beni-Madeira River (Figure 5.7). Considering that the sediments of this specific catchment have passed through long-term reworking events and might already passed through different fractionation rate, this might influence the Sr isotopic signal mostly on suspended sediment. The time scale (intra or inter-annual approach) must also be considered as probable cause of differences.

For downstream rivers, the good seasonal correlation between Sr isotopic signal and SSC was already confirmed by Viers *et al.* (2008). They suggested that the seasonal control on the Sr suspended load budget results from rainfall capacity of removing more radiogenic sources or increasing physical weathering on flood periods. Further studies are still necessary in order to comprehend the main control factors of seasonal and geographical Sr isotopic variation.

5.5.4. Sediment sources

The suspended sediments of the Marañón-Solimões, Beni-Madeira and Amazon rivers present distinct ɛNd values and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios. In terms of crustal evolution, theses isotopes reveal significant fractionations during the magma/crust differentiation: Rb and Nd tend to concentrate in the Earth's crust while the more compatible elements, Sr and Sm, tend to stay in the mantle. Thus, old reworked crustal rocks usually have high Sr isotopic ratios and low ɛNd values (more negative), whereas young mantle source rocks usually presents low ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and high ɛNd signature (more positive).

From all the source tracers' results, the Marañón-Solimões River is characterized by low Sr isotope signatures (Figure 5.7), high ϵ Nd values (Figure 5.8) and relatively young T_{DM} ages (Figure 5.6). These characteristics are attributed to a significant recent eruptive activity influence from northern Peru and Ecuador associated to young basaltic rocks (Gaillardet *et al.*, 1997, Hermoza *et al.*, 2005). In contrast, the Beni-Madeira River presents typical old crustal rocks influence, characterized by high Sr isotope signatures (Figure 5.7), very negative ϵ Nd values (Figure 5.8) and older model ages (Figure 5.6). The Madeira River is marked by sediments coming from Paleozoic and Tertiary ancient foreland basin which received Precambrian sediment load coming from the Brazilian Shield.

Two different lines are commonly approached to justify the origin of Sr isotopic composition in the suspended sediments. One is the origin of Sr coming from carbonates and/or evaporates, with low Sr isotopic ratio, or Sr derived from silicate minerals, with more radiogenic isotopic values (Palmer and Edmond, 1992). The other is the source resulting from volcanic rocks (low Sr isotopic values) or from continental origin (higher Sr isotopic values). It is noticed that both lines are consistent to the signals presented in the Marañón-Solimões River considering that it not only drains volcanic rocks origin (also evidenced by less negative ϵ Nd - minor crustal contamination) but also drains carbonate rocks (mineralogy confirmed by X-ray in the Borja station) which gives the low isotopic values to this river.

The wide dispersion of isotopic values and ⁸⁷Sr /⁸⁶Sr more radiogenic ɛNd values combined with very negative observed in Rio Beni-Madeira reflect the origin of Precambrian rocks which this river drains characterized by rocks of more silicática composition.

The sediments from Amazon River present intermediate values between these two main tributaries, whereas for the Sr isotope ratios this values are closer to those from the Marañón-Solimões sediments and for the ϵ Nd and T_{DM} the Amazon sediments are closer to the Beni-Madeira values. In turn, the Nd isotopes affinity with the Madeira River is probably related to the fact that this river contributes with approximately 50% of all the sediment discharge of the Amazon River (Filizola, 1999) and that there is no significant Nd isotope fractionation, i.e., the Nd suspended sediment flux dominates the Nd total flux (dissolved and suspended sediments).

Considering that the Sr and Nd isotopes provides complementary source information, the Figure 5. 9 presents the 2009/2010 Amazon Rivers sediments plotted together with several source terrains (described in Roddaz *et al.*, 2005b) on a ϵ Nd versus ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr diagram. Roddaz *et al.* (2005b) showed that the field of the Altiplano, Oriental Cordillera and Subandean Zone rock sources are part of a mixing curve line between Brazilian Shield and the Andean Magmatic Arc end-members, similar to what Basu *et al.* (1990) observed in the Madre de Dios Basin (Figure 5.8). The Beni-Madeira sediments plot mostly within the Subandean Zone and other points from Rurrenabaque plot closer to the Brazilian Shield end-member. The Marañón-Solimões sediments plot near the Altiplano field and thus closer to the volcanic arc end-member. Borja has a

very distinct signature displayed by a closer magmatic signature but with very low ɛNd values.



Figure 5. 9 - ENd vs.^{87} Sr/⁸⁶Sr concentration diagram plotted with the suspended sediment concentration (2009/2010 hydrological year) and the field of the Altiplano, Oriental Cordillera and Subandean Zone rock sources from Roddaz *et al.*, 2005b.

Aiming to complement the research on sediment provenance, our data was plotted on a fSm/Nd (fractional deviation of the 147 Sm/ 144 Nd) versus ϵ Nd diagram showing cratonic and Andean igneous rocks fields from many published data, Andean foreland basin sediment field (Basu *et al.*, 1990) and reference isochrons of 1800 and 1500 Ma, all compiled in McDaniel *et al.* (1997). These authors studied the continental provenance of the Amazon Fan muds and found a dominantly derivation from the Andean foreland sediments.

Mainly of our data are plotted in and near the Andean foreland field (Figure 5.10). The Marañón-Solimões sediments stand closer to the Andean igneous rock field and the Beni-Madeira closer to the craton field. The sediments from upstream stations, like Borja and Rurrenabaque, are mostly plot out of the Andean foreland field, although they stand really close to this terrene. Thus, one can conclude that in rivers with sediments supply coming from close sources, the Nd isotope reveals specifically local rock signature. On the other hand, in rivers that carry sediments coming from distant and different sources, the Nd isotopes reveal a homogenized signal that in the Amazon Rivers converge to the Andean foreland sediments field.



Figure 5. 10 - fSm/Nd vs. ϵ Nd(0) diagram plotted with the suspended sediment concentration (2009/2010 hydrological year) and the main sources field (addepted from McDaniel *et al.*, 1997).

Considering the characteristics from the Borja station sediments (high calcium and strontium content, low Sr and Nd isotope ratios, T_{DM} average age of 1.57 Ga), we suggest a main Paleozoic-Mesozoic carbonate rock provenance. Such units are exposed on the Subandean Zone near to the Borja station and are characterized by carbonate-rich units intercalated into sandstone sequences comprising the Chimú, Santa, Carhuaz and Farrat Formation (Scherrenberg *et al.*, 2012).

5.6. Conclusion

The results indicate a large temporal and geographical variation of the isotopic and chemical composition of the suspended sediment in the Amazon Basin. The Marañón-Solimões River sediments derive from recent Andean Magmatic Arc rock sources, characterized by low Sr isotope values and high $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ signature. Out of this pattern, some long period of crustal residence is also perceived in Borja station with very negative $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values. This peculiar signature in Borja station is associated to Paleozoic-Mesozoic carbonate rock provenance filled with Precambrian sources. The Beni-Madeira river presents high Sr isotopes signature and very negative $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values due to the sediment contribution of the Bolivian Subandean Zone described as an ancient foreland basin filled with Precambrian sources.

The Amazon River presents intermediate isotopic values of those found in the Marañón-Solimões and Beni-Madeira rivers, where the Sr isotopes ratios range between 0.7193 and 0.7290, $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ values between -11.09 and -9.51 and model ages between 1.28 and 1.77 Ga.

The dependence between suspended sediment concentration (SSC) and water flow rate (Qw) is higher in the Beni-Madeira River. Broader river systems as Manacapuru and Obidos present low SSC/Qw relation, but the hysteresis loop formed between these parameters is more developed.

Concentrations of soluble and insoluble elements reflect a more intense weathering activity in sediments of the Beni-Madeira River. This river showed higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic fractionation between diluted and solid phase and was assigned to its most intense weathering. In the Beni-Madeira River predominates silicate weathering, while in the Marañón-Solimões River predominates carbonate and evaporitic weathering.

Considering the source signatures, the main sediment contributions comes from Andean regions whereas the the shields sediments do not contribute much to the Rio Amazonas and the lowland regions is considered more as a deposition and re-suspention area.

5.7. References

Allègre, C.J., 2008. Isotope Geology. Cambridge University Press, New York.

- Allègre, C.J., Dupré B., Gaillardet J., Négrel P., 1996. Sr-Nd-Pb isotopos systematics in Amazon and Congo rivers systens, Constrains about erosion processes. *Chemical Geology*, 131: 93–112.
- Armijos, E., Crave, A., Vauchel, P., Fraizy, P., Santini, W., Moquet, J.S., Arevalo, N., Carranza, J., Guyot, J.L., 2013. Suspended sediment dynamics in the Amazon River of Peru. *Journal of South American Earth Sciences*, 44: 75–84.
- Basu, A.R., Sharma, M., DeCelles, P.G., 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace elemento geochimestry os Amaazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters*, 100: 1–17.
- Bouchez, J., Lajeunesse, E., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Dutra-Maia, P., Maurice, L., 2010. Turbulent mixing in the Amazon River: The isotopic memory of confluences. *Earth and Planetary Science Letters*, **290**: 37–43.
- Bourrel, L., Phillips, L., Moreau, S., 2009. The dynamics of floods in the Bolivian Amazon Basin. *Hydrological Processes*, **23**: 3161–3167.
- DePaolo, D.J. and Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical. Research Letters* **3**: 249–252.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Maurice-Bourgoin, L., Allègre, 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. and Allègre, C.J., 1996. Major and trace element of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1301–1321.
- Espinoza, J.C., Ronchail, J., Guyot, J.L., Junquas, C., Drapeau, G., Martinez, J.M., Santini, W., Vauchel, P., Lavado, W., Ordoñez, J., Villar, R.E., 2012. From drought to flooding: understanding the abrupt 2010–11 hydrological annual cycle in the Amazon River and tributaries. *Environmental Research Letters*, **7**: 1–7.
- Filizola, N.P., 1999. O fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Bacia Amazônica brasileira. Publ. ANEEL, 66 pp.
- Filizola, N.P., Guyot, J.L., Boaventura, G., 1999. Fluxo de sedimentos em suspensão na Amazônia - uma análise a partir da base de dados da ANEEL. Manaus'99– Hydrological and Geochemical Processes in Large Scale River Basins.
- Filizola N. & Guyot J.L., 2009. Suspended Sediment Yield in the Amazon Basin: an Assessment Using Brazilian National Data Set. *Hydrological Processes*, **23**(22): 3207-3215.

- Filizola, N.P., Guyot, J.L., Wittmann, H., Martinez, J.M., Oliveira, E., 2011. The Significance of Suspended Sediment Transport Determination on the Amazonian Hydrological Scenario, Sediment Transport in Aquatic Environments, Dr. Andrew Manning (Ed.), ISBN: 978-953-307-586-0, In Tech.
- Filizola, N.P., Seyler, F., Mourão, M.H., Arruda, W., Spínola, N., Guyot, J.L., 2009. Study of the variability in suspended sediment discharge at Manacapuru, Amazon River, Brasil. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 16: 93–99
- Filizola, N.P. and Guyot, J.L., 2011. Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, **41**: 566–576.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. Chemical Geology, **142**: 141–173.
- Gibbs, R.J., 1967. The Geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*, **78**: 1203–1232.
- Gingras, M.K., Räsänen, M. E., Pemberton, S.G., Romero, L.P., 2002. Ichnology and sedimentology reveal depositional characteristics of bay-margin parasequences in the Miocene Amazonian foreland basin. Journal of Sedimentary Research, 72: 871–883.
- Gioia, S.M.C.L. and Pimentel, M.M., 2000. Sm–Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of University of Brasíllia. Anais da Academia Brasileira de Ciências **72**, 219–245.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. Earth Planet. Sci. Lett., **87**: 249–265.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in the river waters. *Earth* and Planetary Science Letters, **89**: 35–47.
- Gonzalez, L. and Pfiffner, O.A., 2012. Morphologic evolution of the Central Andes of Peru. International Journal Earth Science. *Geol Rundsch*, **101**: 307–321.
- Guyot, J.L., 1993. Hydrologie des fleuves de L'Amazonie bolivienne. *ORSTOM*, Paris. 261 pp.
- Guyot, J.L., Bazan, H., Fraizy, P., Ordonez, J., Armijos, E., Laraque, A., 2007b. Suspended Sediment Yields in the Amazon Basin of Peru, a First Estimation. In: HS2005 e Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions.
- Guyot, J.L., Filizola N., Quintanilla J., Cortez J. 1996. Dissolved solids and suspended sediment yields in the Rio Madeira basin, from the Bolivian Andes to the Amazon. In: IAHSP, Erosion and Sediment Yield: Global and Regional Perspectives, Proceedings of the Exeter Symposium, 236, 55–63.
- Guyot, J.L. and Walling, D.E. 2009. Flow and sediment dynamics of large rivers. *Hydrological Processes*, **23**, 3127–3130.

- Hermoza, W., Brusset, S., Baby, P., Gil, W., Roddaz, M., Guerrero, N., Bolaños, M., 2005. The Huallaga foreland basin evolution: Thrust propagation in a deltaic environment, northern Peruvian Andes. Journal of South American Earth Sciences 19: 21–34.
- Hovikoski, J., Räsänen, M. E., Gingras, M., Roddaz, M., Brusset, S., Hermoza, W., Pittman, L.R., Lertola, K., 2005. Miocene semidiurnal tidal rhythmites in Madre de Dios, Peru. *Geology*, 33:177–180.
- Laraque, A., Guyot, J.L., Filizola, N., 2009. Mixing processes in the Amazon River at the confluences of the Negro and Solimões Rivers, Encontro das Águas, Manaus, Brazil. *Hydrological Processes*, 23: 3131–3140.
- Lefrançois, J., Grimaldi, C., Gascuel-Odoux, C., Gilliet, N., 2007. Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments. *Hydrological Processes*, **21**: 2923–2933.
- Leier, A., McQuarrie, N., Garzione, C., Eiler, J., 2013. Stable isotope evidence for multiple pulses of rapid surface uplift in the Central Andes, Bolívia. *Earth and Planetary Science Letters*, **371-372**: 49–58.
- Lugmair, G.W. and Marti, K., 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**: 273–284.
- Marengo, J.A., Tomasella, J., Soares, W.R, Alves, L.M., Nobre, C., 2012. Extreme climatic events in the Amazon basin. *Theoretical Appl. Climatol.*, **107**:73–85.
- Martinez, J.M., Guyot, J.L., Filizola, N., Sondag, F., 2009. Increase in suspended sediment discharge of the Amazon River assessed by monitoring network and satellite data. *Catena*, **79**: 257–264.
- Mearns, E.W., 1992. Samarium–neodymium isotopic constraints on the provenance of the Brent Group. *Geological Society Special Publication*, **61**: 213–225.
- McDaniel, D.K., McLennan, S.M., Hanson, G.N. Provenance of Amazon Fan muds: constraints from Nd and Pb isotopes. In: Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., Peterson, L.C. (eds.), 1997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 155: 169–176.
- Molinier M., Guyot J.L., Oliveira E., Guimarães V., 1996. Les Régimes Hydrologiques de L'amazone et de ses Affluents. In: Chevallier P. & Pouyaud B. (eds.) L'hydrologie Tropicale: *Géoscience et Outil Pour le Développement*. Paris, IAHS, p. 209-222.
- Morehead, M.D., Syvitski, J.P., Hutton, E.W.H., Peckham, S.D., 2003. Modeling the temporal variability in the flux of sediment from ungauged river basins. *Global and Planetary Change* **39**: 95–110.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace elemento ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**: 58–76.

- O'Nions, R.K., Hamilton, P.J., Hooker, P.J., 1983. A Nd isotope investigation of sediment related to crustal development in the British Isles. *Earth and Planetary Science Letters*, **63**: 229–240.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M., 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 2099–2111.
- Räsänen, M. E., Salo, J.S., Kalliola, R.J., 1987. Fluvial Perturbance in the Western Amazon Basin: Regulation by long-term Sub-Andean Tectonics. *Science*, 238: 1398–1401.
- Reimann, C.R., Bahlburg, H., Kooijman, E., Berndt, J., Gerdes, A., Carlotto, V., López, S., 2010. Geodynamic evolution of the early Paleozoic Western Gondwana margin 14°–17°S reflected by the detritus of the Devonian and Ordovician basins of southern Peru and northern Bolivia. *Gondwana Research*, 18: 370–384.
- Richard, P., Shimizu, N., Allègre, C.J., 1976. ¹⁴³Nd/¹⁴³Nd, a natural tracer: an application to oceanic basalts. Earth and Planetary Science Letters, **31**: 269–278.
- Roddaz, M., Baby, P., Brusset, S., Hermoza, W., Darrozes, J.M., 2005a. Forebulge dynamics and environmental control in Western Amazonia: The case study of the Arch of Iquitos (Peru). *Tectonophysics*, **399**: 87–108.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Hérail, G., 2005b. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. Earth and Planetary Science Letters, 239: 57–78.
- Santos, R.V., Sondag, F., Cochonneau, G., Lagne, C., Bunet, P., Hattingh, K., Chaves, J.G.S., 2014. Seasonal ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*.
- Scherrenberg, A.F., Jacay, J., Holcombe, R.J., Rosenbaum, G., 2012. Stratigraphic variations across the Marañón Fold-Thrust Belt, Peru: Implications for the basin architecture of the West Peruvian Trough. *Journal of South American Earth Sciences*, 38: 147–158.
- Viers, J., Roddaz M., Filizola N., Guyot J.L., Sondag F., Brunet P., Zouiten C., Boucayrand C., Martin F., Boaventura G.R., 2008. Seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 274: 511–523.
- Villar, R.E., Martinez, J.M., Texier, M., Guyot, J.L., Fraizy, P., Meneses, P.R., Oliveira, E., 2013. A study of sediment transport in the Madeira River, Brazil, using MODIS remote-sensing images. *Journal of South American Earth Sciences*, 44: 45–54.
- Williams, G.P., 1989. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, **111**: 89 106.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J.L., Maurice, L., Kubik, P.W., 2009. From source to sink: Preserving the cosmogenic ¹⁰Be-derived denudation rate

signal of the Bolivian Andes in sediment of the Beni and Mamoré foreland basins. Earth and Planetary Science Letters, **288**: 463–474.

6. CONCLUSÕES

O estudo dos sedimentos em suspensão apresenta importantes informações sobre processos hidrológicos e erosivos atuais. A análise dos dados do ano hidrológico de 2009/2010 produziram as seguintes conclusões:

- A relação entre a concentração intra-anual dos sedimentos em suspensão (SSC) e os valores de vazão (Qw) é maior no Rio Beni-Madeira do que no Rio Marañón-Solimões.
- Argumenta-se que a variação sazonal da assinatura isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr se deve ao evento local de remobilização de fundo enquanto o *background* característico de cada rio se deve à contribuição de sedimentos provenientes por erosões das fontes litológicas mais distantes.
- A assinatura fornecida pelos valores de εNd nas estações da Bacia Amazônica, representam valores médios resultantes das principais áreas fonte da bacia de contribuição por onde os rios em estudo drenam.
- A interação entre água do rio e composição química e isotópica do material em suspensão foi interpretada como resultado de um processo rápido para a concentração de Sr e um processo lento para a concentração de Nd.
- Os sedimentos em suspensão do Rio Beni-Madeira passaram por processo mais intenso de intemperismo quando comparado ao Rio Marañón-Solimões. No Rio Beni-Madeira predomina o intemperismo silicático, enquanto no Rio Marañón-Solimões predomina o intemperismo carbonático e evaporítico.
- A concentração dos sedimentos em suspensão apresentam uma relação diretamente proporcional à razão 87 Sr/ 86 Sr nos afluentes a jusante da Bacia Amazônica. Já para os valores de $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ a relação direta somente ocorre próximo à fonte, como no caso de Borja nos Andes peruanos. A jusante, tanto os valores de $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ como os das idades modelo refletem um valor médio das contribuições isotópicas.
- Comparando-se a assinatura isotópica de Sr dos sedimentos em suspensão e carga dissolvida, o Rio Beni-Madeira apresenta um significativo fracionamento entre essas fases, seguido pelo Rio Amazonas e, por último pelo rio Marañón -Solimões. O motivo desse fracionamento deve ser alvo de estudos posteriores,

contudo pode ser justificado e relacionado à maior atuação do intemperismo no Rio Beni-Madeira.

- O Rio Marañón-Solimões é caracterizado por baixos valores isotópicos de Sr (0.7090–0.7186), valores negativos de $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ (-12.32 a -8.09) e idades T_{DM} relativamente jovens (0,99–1,81 Ga). Estas características são atribuídas a influência de recente actividade vulcânica no norte do Peru e Equador associado a rochas basálticas jovens (Gaillardet *et al.*, 1997, Hermoza *et al.*, 2005). À exceção, Borja apresenta valores mais negativos de $\mathcal{E}_{Nd(0)}$ (-15.01 a -13.92) revelando uma evolução sedimentar de maior residência crustal na estação de Borja. Sugere-se que esta assinatura esteja associada a rochas carbonáticas Paleo-Mesozóicas.
- O Rio Beni-Madeira apresenta típica assinatura de crosta continental antiga, com altos valores isotópicos de Sr (0,7255–0,7403), valores de E_{Nd(0)} muito negativos (-20,46 a -10,47) e idades modelo mais antigas (1,40–2,35 Ga). A fonte está associada à antiga bacia de foreland do Paleozoico e Terciário que foram preenchidos por sedimentos precambrianos do Cráton Amazônico (Roddaz *et al.*, 2005b).
- O Rio Amazonas apresenta valores isotópicos intermediários aos intervalos encontrados nos rios Marañón-Solimões e Beni-Madeira, com valores dos isótopos de Sr (0.7193–0.7290) mais similares aos do Rio Marañón-Solimões e os valores de E_{Nd(0)} (-11.09 a -9.51) e TDM (1.28–1.77) mais próximos aos valores do Rio Beni-Madeira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allègre, C.J., 2008. Isotope Geology. Cambridge University Press, New York.

- Allègre, C.J., Dupré B., Gaillardet J., Négrel P., 1996. Sr-Nd-Pb isotopos systematics in Amazon and Congo rivers systens, Constrains about erosion processes. *Chemical Geology*, 131: 93–112.
- Armijos, E., Crave, A., Vauchel, P., Fraizy, P., Santini, W., Moquet, J.S., Arevalo, N., Carranza, J., Guyot, J.L., 2013. Suspended sediment dynamics in the Amazon River of Peru. *Journal of South American Earth Sciences*, 44: 75–84.
- Basu, A.R., Sharma, M., DeCelles, P.G., 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace elemento geochimestry os Amaazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters*, **100**: 1–17.
- Bourrel, L., Phillips, L., Moreau, S., 2009. The dynamics of floods in the Bolivian Amazon Basin. *Hydrological Processes*, **23**: 3161–3167.
- Chamale Jr, F., Moura, C.A.V., Macambira, M., 2002. Geology and Isotope studies of Conam Project. Final Report.
- Dadson, S., Hovius, N., Chen, H., Dade, W., Hsieh, M.L., Willett, S., Hu, J.C., Horng, M.J., Chen, M.C., Stark, C., Laguel, D., Lin, J.-C., 2003. Links between erosion, runoff variability and seismicity in the Taiwan orogen. *Nature* 426 (6967), 648– 651.
- Dasch, E.J. 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**: 1521–1552.
- DePaolo, D.J. and Wasserburg, G.J., 1976a. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical. Research Letters* **3**: 249–252.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Maurice-Bourgoin, L., Allègre, 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. and Allègre, C.J., 1996. Major and trace element of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1301–1321.
- Espinoza, J.C., Ronchail, J., Guyot, J.L., Cochonneau, G., Naziano, F., Lavado, W., Oliveira, E., Pombosa, R., Vauchel, P., 2009. Spatio-temporal rainfall variability in the Amazon basin countries (Brazil, Peru, Bolívia, Colombia, and Ecuador). *International Journal of Climatology*, 29: 1574–1594.
- Espinoza, J.C., Ronchail, J., Guyot, J.L., Junquas, C., Drapeau, G., Martinez, J.M., Santini, W., Vauchel, P., Lavado, W., Ordoñez, J., Villar, R.E., 2012. From

drought to flooding: understanding the abrupt 2010–11 hydrological annual cycle in the Amazon River and tributaries. *Environmental Research Letters*, **7**: 1–7.

- Filizola, N.P., 1999. O fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Bacia Amazônica brasileira. Publ. ANEEL, 66 pp.
- Filizola, N.P., Guyot, J.L., Boaventura, G., 1999. Fluxo de sedimentos em suspensão na Amazônia uma análise a partir da base de dados da ANEEL. Manaus'99– Hydrological and Geochemical Processes in Large Scale River Basins.
- Filizola, N.P., Guyot, J.L., Wittmann, H., Martinez, J.M., Oliveira, E., 2011. The Significance of Suspended Sediment Transport Determination on the Amazonian Hydrological Scenario, Sediment Transport in Aquatic Environments, Dr. Andrew Manning (Ed.), ISBN: 978-953-307-586-0, In Tech.
- Filizola, N.P., Seyler, F., Mourão, M.H., Arruda, W., Spínola, N., Guyot, J.L., 2009. Study of the variability in suspended sediment discharge at Manacapuru, Amazon River, Brasil. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 16: 93–99
- Filizola, N.P. and Guyot, J.L., 2011. Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, **41**: 566–576.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. Chemical Geology, **142**: 141–173.
- Gibbs, R.J., 1967. The Geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*, **78**: 1203–1232.
- Gingras, M.K., Räsänen, M. E., Pemberton, S.G., Romero, L.P., 2002. Ichnology and sedimentology reveal depositional characteristics of bay-margin parasequences in the Miocene Amazonian foreland basin. Journal of Sedimentary Research, 72: 871–883.
- Gioia, S.M.C.L. and Pimentel, M.M., 2000. Sm–Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of University of Brasíllia. Anais da Academia Brasileira de Ciências **72**, 219–245.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. Earth Planet. Sci. Lett., **87**: 249–265.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in the river waters. *Earth* and Planetary Science Letters, **89**: 35–47.
- Gonzalez, L. and Pfiffner, O.A., 2012. Morphologic evolution of the Central Andes of Peru. International Journal Earth Science. *Geol Rundsch*, **101**: 307–321.
- Guyot, J.L., 1993. Hydrologie des fleuves de L'Amazonie bolivienne. *ORSTOM*, Paris. 261 pp.

- Guyot, J.L., Bazan, H., Fraizy, P., Ordonez, J., Armijos, E., Laraque, A., 2007b. Suspended Sediment Yields in the Amazon Basin of Peru, a First Estimation. In: HS2005 e Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions.
- Guyot, J.L., Filizola N., Quintanilla J., Cortez J. 1996. Dissolved solids and suspended sediment yields in the Rio Madeira basin, from the Bolivian Andes to the Amazon. In: IAHSP, Erosion and Sediment Yield: Global and Regional Perspectives, Proceedings of the Exeter Symposium, 236, 55–63.
- Guyot, J.L., Jouanneau, J.M., Soares, L., Boaventura, G.R., Maillet, N., Lagane, C., 2007a. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. Science Direct. *Catena*, **71**: 340–356.
- Guyot, J.L. and Walling, D.E. 2009. Flow and sediment dynamics of large rivers. *Hydrological Processes*, **23**, 3127–3130.
- Hermoza, W., Brusset, S., Baby, P., Gil, W., Roddaz, M., Guerrero, N., Bolaños, M., 2005. The Huallaga foreland basin evolution: Thrust propagation in a deltaic environment, northern Peruvian Andes. Journal of South American Earth Sciences 19: 21–34.
- Hovikoski, J., Räsänen, M. E., Gingras, M., Roddaz, M., Brusset, S., Hermoza, W., Pittman, L.R., Lertola, K., 2005. Miocene semidiurnal tidal rhythmites in Madre de Dios, Peru. Geology, 33:177–180.
- Jaillard, E., Hérail, G., Monfret, T., Díaz-Martínez, E., Baby, P., Lavenu, A., Dumont, J.F. Tectonic Evolution of the Andes of Equador, Peru, Bolivia and Northernmost Chile. In: U.G. Cordani, E.J. Milani, A. Thomaz- Filho, D.A. Campos (eds.), 2000. Tectonic Evolution of South America, 31Int. Geol. Congr, Rio de Janeiro, p. 481–558.
- Jorge, J.X.S., Santos, C.A., Faraco M.T.L. 1984. Projeto Trombetas-Mapuera: Relatório Final. Belém, DNPM/CPRM, v. I e II.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology*. **239**: 156–164.
- Laraque, A., Guyot, J.L., Filizola, N., 2009. Mixing processes in the Amazon River at the confluences of the Negro and Solimões Rivers, Encontro das Águas, Manaus, Brazil. *Hydrological Processes*, 23: 3131–3140.
- Lefrançois, J., Grimaldi, C., Gascuel-Odoux, C., Gilliet, N., 2007. Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments. *Hydrological Processes*, **21**: 2923–2933.
- Leier, A., McQuarrie, N., Garzione, C., Eiler, J., 2013. Stable isotope evidence for multiple pulses of rapid surface uplift in the Central Andes, Bolívia. *Earth and Planetary Science Letters*, 371-372: 49–58.
- Leite, N.K., Krusche, A.V., Ballester, M.V.R., Victoria, R.L., Richey, J.E., Gomes, B.M., 2011. Intra and interanual variability in the Madeira River water chemistry and sediment load. *Biogeochemistry*, **105**: 37–51.

- Ludwig W. & Probst J., 1998. River sediment discharge to the oceans: present-day controls and global bugts. American Journal of Science, 298: 265-295
- Lugmair, G.W. and Marti, K., 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**: 273–284.
- Lugmair, G.W., Scheinin, N.B., Marti, K., 1975. Search for extinct ¹⁴⁶Sm. Pt. I. The isotopic abundance of ¹⁴²Nd in the Juvinas meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **27**: 79–84.
- Marengo, J.A., Tomasella, J., Soares, W.R, Alves, L.M., Nobre, C., 2012. Extreme climatic events in the Amazon basin. *Theoretical Appl. Climatol.*, **107**:73–85.
- Markewitz, D., Lamon III, E.C., Bustamante, M.C., Chaves, J., Figueiredo, R.O., Johnson, M.S., Krusche, A., Niel, C., Silva, J.S.O., 2011. Discharge–calcium concentration relationships in streams of the Amazon and Cerrado of Brazil: soil or land use controlled. *Biogeochemistry*, 105: 19–35.
- Martinez, J.M., Guyot, J.L., Filizola, N., Sondag, F., 2009. Increase in suspended sediment discharge of the Amazon River assessed by monitoring network and satellite data. *Catena*, **79**: 257–264.
- Mearns, E.W., 1992. Samarium–neodymium isotopic constraints on the provenance of the Brent Group. *Geological Society Special Publication*, **61**: 213–225.
- McCulloch, M.T. and Wasserburg, G.J., 1978. Sm–Nd and Rb–Sr chronology of continental crust formation. *Science*, **200**, 1003–1011.
- McDaniel, D.K., McLennan, S.M., Hanson, G.N. Provenance of Amazon Fan muds: constraints from Nd and Pb isotopes. In: Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., Peterson, L.C. (eds.), 1997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 155: 169–176.
- Molinier, M., Guyot, J.-L.L., De Oliveira, E., 1996. Les regimes hydroiogiques de l'Amazone et de ses affluents. International Association of Hydrological Science, Oxforshire, UK.
- Moquet, J.S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W.S.L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.L., 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287: 1–26
- Morehead, M.D., Syvitski, J.P., Hutton, E.W.H., Peckham, S.D., 2003. Modeling the temporal variability in the flux of sediment from ungauged river basins. *Global and Planetary Change* **39**: 95–110.
- Moura, C.A.V., Chamale Jr, F., Conceição, R.V., Avelar, A., 2002. Sm-Nd and Pb-Pb isotopes applied to the provenence studies of Amazon Fan. Final Report.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace elemento ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**: 58–76.

- O'Nions, R.K., Hamilton, P.J., Hooker, P.J., 1983. A Nd isotope investigation of sediment related to crustal development in the British Isles. *Earth and Planetary Science Letters*, **63**: 229–240.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M., 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 2099–2111.
- Pomerol, C., Lagabrielle, Y., Renard, M., Guillot, S., 2013. Princípios de Geologia: técnicas, modelos e teorias. 14. Ed. Porto Alegre: Bookman.
- Räsänen, M. E., Salo, J.S., Kalliola, R.J., 1987. Fluvial Perturbance in the Western Amazon Basin: Regulation by long-term Sub-Andean Tectonics. *Science*, 238: 1398–1401.
- Reimann, C.R., Bahlburg, H., Kooijman, E., Berndt, J., Gerdes, A., Carlotto, V., López, S., 2010. Geodynamic evolution of the early Paleozoic Western Gondwana margin 14°–17°S reflected by the detritus of the Devonian and Ordovician basins of southern Peru and northern Bolivia. *Gondwana Research*, 18: 370–384.
- Richard, P., Shimizu, N., Allègre, C.J., 1976. ¹⁴³Nd/¹⁴³Nd, a natural tracer: an application to oceanic basalts. Earth and Planetary Science Letters, **31**: 269–278.
- Roddaz, M., Baby, P., Brusset, S., Hermoza, W., Darrozes, J.M., 2005a. Forebulge dynamics and environmental control in Western Amazonia: The case study of the Arch of Iquitos (Peru). *Tectonophysics*, **399**: 87–108.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Hérail, G., 2005b. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. Earth and Planetary Science Letters, 239: 57–78.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Boucayrand, C., Hérail, G., 2006. Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chemical Geology*, 226: 31–65.
- Roig, H.L. Modelagem e integração de dados aplicados à análise dos processos erosivos e de transporte de sedimentos – o caso da Bacia do Rio Paraíba do Sul – SP. Tese de doutorado nº 71. Instituto de Geociências, UnB – Brasília/DF, 2005.
- Santos, R.V., Sondag, F., Cochonneau, G., Lagne, C., Bunet, P., Hattingh, K., Chaves, J.G.S., 2014. Seasonal ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*.
- Sayles, F.L., Mangelsdorf, P.C., 1979. Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 767–779.
- Scherrenberg, A.F., Jacay, J., Holcombe, R.J., Rosenbaum, G., 2012. Stratigraphic variations across the Marañón Fold-Thrust Belt, Peru: Implications for the basin architecture of the West Peruvian Trough. *Journal of South American Earth Sciences*, 38: 147–158.

- Stallard R.F. and Edmond JM., 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on dissolved load. *Journal of Geophysical Research*, 88: 9671–88.
- Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., Yanes, C., Ramirez, A., Dupre, 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., Roddaz M., Filizola N., Guyot J.L., Sondag F., Brunet P., Zouiten C., Boucayrand C., Martin F., Boaventura G.R., 2008. Seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 274: 511–523.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insight from a new database. *Science of the Total Environment*, 407: 853–868.
- Villar, R.E., Martinez, J.M., Texier, M., Guyot, J.L., Fraizy, P., Meneses, P.R., Oliveira, E., 2013. A study of sediment transport in the Madeira River, Brazil, using MODIS remote-sensing images. *Journal of South American Earth Sciences*, 44: 45–54.
- Williams, G.P., 1989. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, **111**: 89 106.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J.L., Maurice, L., Kubik, P.W., 2009. From source to sink: Preserving the cosmogenic ¹⁰Be-derived denudation rate signal of the Bolivian Andes in sediment of the Beni and Mamoré foreland basins. *Earth and Planetary Science Letters*, **288**: 463–474.

ANEXO



[RAIO-X[IG] Thursday, September 12, 2013 05:14p (MDI/JADE9)

Campus Univ Darby Ribeiro