



Dissertação N° 156

**Estudo dos sedimentos da várzea Lago Grande de Curuaí-PA, processos de
diagênese precoce.**

Área de concentração: **Hidrogeologia e Meio Ambiente**

Orientador:

Jeremie GARNIER

Amanda Mayra Maia de FREITAS.

BRASÍLIA, 06 DE DEZEMBRO DE 2019.



Dissertação N° 156

**Estudo dos sedimentos da várzea Lago Grande de Curuaí-PA, processos de
diagênese precoce.**

Área de concentração: **Hidrogeologia e Meio Ambiente**

Orientador:

Jeremie GARNIER

Amanda Mayra Maia de FREITAS.

BRASÍLIA, 06 DE DEZEMBRO DE 2019.

Me Maia de Freitas, Amanda Mayra
 Estudo dos sedimentos da várzea Lago Grande de Curuai-PA,
 processos de diagênese precoce. / Amanda Mayra Maia de
 Freitas; orientador Jeremie Garnier. -- Brasília, 2019.
 85 p.

 Dissertação (Mestrado - Mestrado em Geociências
 Aplicadas) -- Universidade de Brasília, 2019.

 1. Lago Grande de Curuai. 2. Reatores de Batch. 3.
 Diagênese precoce.. I. Garnier, Jeremie, orient. II. Título.

Dedico tudo em minha vida á Maria, e a todas as Marias que dão vida ao todo.

AGRADECIMENTOS

A Maria Maia de Bem, minha filha, por todo o impulso de ver e viver e por toda metamorfose cotidiana que sempre me torna melhor.

A minha família sanguínea, Ana Carolina, minha irmã, Dominga, minha mãe, Flávio, meu pai, Rosa e Madalena, minhas avós, Divany, minha madrinha e todos os outros familiares por todo amor, apoio e segurança proporcionados nas escolhas e caminhos que sigo. As minhas irmãs astrais, Amanda e Leticia por me acompanharem sempre de mãos dadas, e a todas as mulheres que sempre estiveram do meu lado fortalecendo a união feminina ancestral que existe dentro de cada uma de nós, Narandaye, Gabriela Gontijo, Estefany, Gabriella Fazio, Stefany, Cinthia, Carolina, Ariane, Liliane, as mini-mulheres também Laura, Teresa e Mariana.

Ao meu companheiro, Lucas, por sua determinação em ser sempre melhor.

Ao meu orientador, professor Jeremie Garnier, pela compressão e solicitude.

Ao IG-UnB e ao IRD por promover a infraestrutura e logística para a pesquisa.

As todas as pessoas dos laboratórios de Geoquímica, Difractometria de Raio-x e Micropaleontologia.

A fundação de fomento à pesquisa Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

As energias que regem este universo por promoverem os encontros e desencontros necessários para o desenrolar do destino.

E, finalmente, a mim, por sempre ser presente em qualquer coisa que faça.

RESUMO

FREITAS, A. M. M. 2019. **Estudo dos sedimentos da várzea Lago Grande de Curuai-PA, processos de diagênese precoce**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília.

Este projeto aborda o problema na compreensão dos principais processos biogeoquímicos que regem o funcionamento do sistema complexo que se dá na interface “sedimento-água-organismos” nas várzeas amazônicas. Tem como foco os estudos dos processos de degradação da matéria orgânica e diagênese precoce que ocorrem na planície de inundação ou várzea denominada Lago Grande de Curuai localizada no Pará, devido ao grande conhecimento teórico a partir de outros processos biogeoquímicos que ocorrem na área e da grande disponibilidade de dados. Para isso foram coletadas amostras de sedimentos da várzea, água do rio Amazonas, principal fonte de água durante o ciclo inundação da várzea, e dois diferentes tipos de matéria orgânica comumente encontrados na “terra firme”, a matéria orgânica animal (formada por fezes de bovinos e caprinos – IAA) e matéria orgânica vegetal (formada por serapilheira das margens dos igarapés – IAV). O sedimento foi misturado com diferentes tipos de matéria orgânica e incubados com a água do rio Amazonas, assim como os sedimentos sem nenhum adicional de matéria orgânica (IAS) por 90 dias, com amostragem das soluções nos dias 1, 3, 7, 15, 21, 36, 51, 90 e dos sólidos iniciais e finais. As soluções e sólidos foram comparadas e a partir disso foi possível observar as modificações que ocorreram em cada ambiente. As concentrações de ferro, manganês, nitrato e sulfato indicam o efeito das reações de oxi-redução na degradação da matéria orgânica. Os valores de pH e alcalinidade, assim como as concentrações dos cátions K, Na e Ca indicam o efeito das reações de hidrólise dos minerais que compõem o sedimento incubado. Esse conjunto de informações sugerem a ocorrência da diagênese precoce nos sistemas estudados na qual a adição de matéria orgânica amplifica todas as reações que ocorrem de forma natural do sistema, alterando o equilíbrio.

PALAVRAS-CHAVE: Lago Grande de Curuai, reatores de *Batch*, diagênese precoce.

ABSTRACT

FREITAS, A. M. M. 2019. **Study of sediments of the Lago Grande floodplain of Curuaí-PA, early diathesis processes.** Masters dissertation. University of Brasilia. This project addresses the problem in understanding the main biogeochemical processes that maintain the functioning of the complex system that occurs at the interface "sediment-water-organisms" in the Amazonian floodplains. Its focus is the study of the processes that occur in the floodplain named Lago Grande de Curuai located in Pará – Brazil, due to the great theoretical knowledge from other biogeochemical processes that occur in the area and the great data availability. For this purpose, sediment samples were collected from the floodplain, from the Amazon River water, the main source of water during the floodplain cycle, and from two different types of organic matter commonly found on "terra firme": animal organic matter (formed by faeces of cattle and goats - IAA) and plant organic matter (formed by the litter from the banks of streams - IAV). The sediment was mixed with different types of organic matter and incubated with the water of the Amazon River, as well as the sediments without any additional organic matter (IAS) for 90 days, with solutions sampling on days 1, 3, 7, 15, 21, 36, 51, 90 and the starting and ending solids. The solutions and solids were compared and the changes that occurred in each environment was observed. Fe, Mn, nitrate and sulfate concentrations indicate the effect of oxy-reduction reactions from the organic matter degradation. The pH and alkalinity values, as well as the concentrations of cations K, Na and Ca indicate the effect of mineral hydrolysis of the incubated sediment. This set of information suggests the occurrence of early diagenesis in the studied systems in which the addition of organic matter amplifies the naturally occurring reactions of the system, modifying system equilibrium.

KEYWORDS: Lago Grande de Curuai, Batch reactors, early diagenesis.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| RESUMO | iii |
| ABSTRACT | iv |
| Índice de Figuras | vii |
| Índice de Tabelas..... | ix |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Objetivos | 2 |
| 1.2. Justificativa..... | 3 |
| 2. ÁREA DE ESTUDO..... | 5 |
| 2.1. Localização..... | 6 |
| 2.2. Hidrologia..... | 6 |
| 2.3. Pedologia..... | 9 |
| 2.4. Uso e Ocupação do solo | 10 |
| 2.5. Sedimento da Várzea..... | 12 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 15 |
| 3.1. Ciclos biogeoquímicos - Dispersão e Mobilidade dos Elementos Químicos | 15 |
| 3.2. Especiação Química | 15 |
| 3.3. Diagênese Precoce - Interações entre o sólido e a solução..... | 16 |
| 3.4. Reatores de <i>Batch</i> | 17 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 20 |
| 4.1. Amostragem in situ | 20 |
| 4.2. Experimentação | 21 |
| 4.2.1. Montagem e funcionamento..... | 21 |
| 4.2.2. Amostragem | 22 |
| 4.3. Análise da fase sólida..... | 22 |
| 4.3.1. Determinação mineralógica..... | 22 |
| 4.3.2. Determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis..... | 23 |
| 4.3.3. Determinação da geoquímica dos sedimentos..... | 24 |
| 4.3.4. Determinação de carbono e nitrogênio..... | 25 |
| 4.4. Análises das soluções | 26 |
| 4.4.1. Determinação de parâmetros físico-químicos | 26 |
| 4.4.2. Determinação de Ânions | 26 |
| 4.4.3. Determinação de Cátions..... | 26 |
| 4.5. Tratamento de dados | 27 |
| 4.5.1. Análise de Componentes Principais | 27 |
| 4.5.2. Índice de Saturação | 27 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 28 |

| | |
|---|----|
| 5.1. Fase sólida | 28 |
| 5.1.1. Mineralogia | 28 |
| 5.1.2. Geoquímica | 31 |
| 5.2. Soluções | 38 |
| 5.2.1. Geoquímica | 39 |
| 5.2.2. Índice de saturação | 50 |
| 5.3. Modelo biogeoquímico..... | 51 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 54 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |
| ANEXO I – DIFRATOGRAMA INDIVIDUAL DE CADA AMOSTRA..... | 65 |
| ANEXO II – TABELA COM OS RESULTADOS GEOQUÍMICOS DAS SOLUÇÕES | 71 |
| ANEXO III – <i>OUTPUT</i> DO <i>PHREEQC</i> DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO..... | 73 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 -Características fisiográficas da Bacia Amazônica. Limites da bacia hidrográfica (linha pontilhada em negrito), fronteiras do Brasil (linha pontilhada), principais tributários, altitudes e área da bacia em cada país. FONTE: Tardy et al., (2005). | 5 |
| Figura 2 – Imagem aérea da área de estudo durante o período da cheia com sua dimensão alagada e de terra firme delimitada em vermelho. FONTE: Ferreira, (2016). | 6 |
| Figura 3 – Desenho esquemático representativo da <i>flood pulses</i> descrita por Junk et al., (1989) adaptada. | 7 |
| Figura 4 – Mapa pedológico da área de estudo. FONTE: Ferreira, (2016). | 10 |
| Figura 5 - Evolução de uso da terra na região amazônica 1998 a 2017. FONTE: MapBiomias, (2019). | 11 |
| Figura 6 – Figura esquemática mostrando o fluxo de partículas ao longo do rio e sua relação com a várzea, onde as setas cinzas indicam o fluxo de sedimento a partir da nascente do rio, as setas brancas e pretas indicam o fluxo de determinado elemento com granulometria fixa entre a planície de inundação e o canal principal, e as setas vermelhas indicam o fluxo de elemento intemperizados dissolvidos na solução. FONTE: traduzida de Bouchez et al., (2012). | 13 |
| Figura 7 – Esquema exibindo as principais reações de consumo da matéria orgânica e suas respectivas condições oxidantes (Dias, 2017). | 17 |
| Figura 8 – Desenhos esquemáticos de reatores de Batch. (A) Vasilhame de pressão constante mostrando a mudança de condição do estado 1 para o estado 2 devido a mudança de volume (V_1 e V_2) após o aquecimento com pressão inicial (P_1) igual a final (P_2). FONTE: Smith et al., (2013). (B) Exemplo do modo de operação onde o reagente é inserido (input) e o produto retirado, o gráfico mostra a concentração do reagente ao longo do tempo de reação, a taxa de reação determina o formato da curva. | 18 |
| Figura 9 - Desenho esquemático das incubações realizadas. | 22 |
| Figura 10 – Protocolo de análise de difratrometria de raio x. | 23 |
| Figura 11 – Protocolo de determinação de perda ao fogo. | 24 |
| Figura 12 – Protocolo de decomposição da amostra por fusão. | 25 |
| Figura 13 – Diagrama comparativo das amostras iniciais com as repetições das amostras finais na amostra total e na fração argila. As figuras A, B e C são referentes as amostras totais e as amostras D, E e F são referentes a fração argila das amostras. | 31 |
| Figura 14 - Gráfico ilustrando as variações na quantidade de óxidos em cada sistema. Os óxidos que apresentam a sigla (f10) foram multiplicados por um fator 10 para uma melhor visualização comparativa. As barras de cor amarelas são referentes ao sistema IAS, as barras em verde aos sistemas IAA e as barras em laranja aos sistemas IAV. | 34 |
| Figura 15 – Comparação das concentrações dos elementos dissolvidos dos solidos obtidas neste trabalho com as exibidas em Bouchez et al., (2012). A – Diagrama conceitual onde Al/Si é usado como um proxy | |

| | |
|---|----|
| granulométrico e X/Al é usado como um proxy intempérico, no qual o elemento dissolvido X é normalizado pelo elemento insolúvel Al . B, C, D e E – Elemento dissolvido normalizado por Al versus Al/Si , os pontos em amarelo são referentes ao sistema IAS, os pontos em verde referente ao sistema IAA, os pontos em laranja referentes ao sistema IAV e o marcador em cinza são referentes aos dados exibidos em Bouchez et al., (2012). | 37 |
| Figura 16 – Gráfico com a análise dos dados egrados neste trabalho a partir do proxy granulométrico e proxy intempérico proposto por Bouchez et al., (2012). | 38 |
| Figura 17 – Resultados dos parâmetros físico-químicos analisados nas soluções coletadas versus tempo de coleta. Linha em amarelo correspondem ao sistema IAS, linha em verde corresponde ao sistema IAA, linhas laranja corresponde ao sistema IAV e linha preta corresponde a água do rio Amazonas. | 42 |
| Figura 18 – Análise de componentes principais com todos os dados (A) e de cada sistema separadamente (B, C e D). B refere-se ao sistema IAS, C refere-se ao sistema IAA e D refere-se ao sistema IAV..... | 44 |
| Figura 19 – (A) e (B) Gráficos mostrando o comportamento dos metais ferro e manganês, respectivamente, na presença de sulfato e nitrato na solução, os pontos em amarelo são referentes ao sistema IAS, os pontos em verde referente ao sistema IAA, os pontos em laranja referentes ao sistema IAV e o triângulo preto referente a solução inicial retirada do rio Amazonas. | 45 |
| Figura 20 – Relação entre o silício e os outros elementos analisados principais constituintes do arcabouço mineralógico dos sedimentos analisados. | 49 |
| Figura 21 – Composição da água intersticial retirada a partir de uma coluna de sedimento da várzea, as concentrações foram medidas em ppb..... | 50 |
| Figura 22 – Modelo esquemático das transformações que ocorrem na várzea durante um ciclo hidrológico. | 57 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição mineral das amostras coletadas ao final do experimento definida por DRX. A sigla (tot) referente a amostra total, a sigla (n) é referente a fração argila da amostra e a sigla (eg) é referente a amostra solvata com etileno glicol, a sigla M é referente ao constituinte maior, m ao constituinte menor e tr ao constituinte traço..... | 29 |
| Tabela 2 - Quantidade de óxidos presentes nos sedimentos em porcentagem com suas respectivas médias (IAS, IAA E IAV) e desvios padrões (σ). | 33 |
| Tabela 3 – Índice de saturação dos minerais no 20º dia de incubação. | 51 |



1. INTRODUÇÃO

Este projeto aborda o problema na compreensão dos principais processos biogeoquímicos que regem o funcionamento do sistema complexo que se dá na interface sólido-solução-organismos, considerada como a zona crítica (ZN). Essa zona é assim chamada de crítica porque compreende a interface atmosfera-litosfera-hidrosfera referindo-se ao nível mais superficial da Terra, sujeito a vários equilíbrios entre os diferentes compartimentos. É um meio poroso resultante da transformação de minerais em contato com oxigênio, gás carbônico, água e organismos tornando-se a sede da vida e do habitat humano. Dessa forma, reações e interações altamente dinâmicas ocorrem nessa zona, desempenhando assim um papel crucial nos ciclos da matéria. Além disso, sendo na superfície da Terra, a ZC, é potencialmente impactada pelas atividades humanas, constituindo o principal local de exploração recursos biológicos, hidrológicos e geológicos.

Esta área é complexa, constituída por diversas entidades e tendo seu estudo compartilhado entre muitas disciplinas que se comunicam com certa dificuldade devido a hiperespecialização, como por exemplo: geologia, geoquímica, biogeoquímica, geofísica, ciência do solo, geomorfologia, hidrologia, hidrogeologia, ecologia, geomicrobiologia etc. A hiperespecialização do estudo da zona crítica se torna um freio a uma abordagem científica holística da superfície da Terra e dos processos que a impulsionam. O conceito de zona crítica foi proposto em 2001 pelo Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos para designar a zona, imperfeitamente definida "entre o céu e as rochas", onde interagem a água, os gases, os minerais, as rochas e os organismos controlando a pedogênese, o intemperismo, a diagênese precoce, a qualidade da água (Brown and Calas, 2011; Chorover et al., 2007).

A natureza da zona crítica é caracterizada por gradientes físico-químico elevados como o: pH, reações de oxidação e redução, salinidade, entre outros, com interface entre organismos, águas e sólidos (sedimentos e solos) que promovem mudanças constantes na solubilidade, na mobilidade, na biodisponibilidade de elementos e potencialmente na toxicidade do meio. Longe de serem isolados, todos os compartimentos da zona crítica interagem entre si de acordo com modalidades ainda largamente desconhecidas e em escalas de tempo que podem ser muito variáveis – de geológicas a diárias. Entender melhor o funcionamento do todo, em vez de suas partes individuais, é uma questão científica importante.

Os fluxos dos elementos na zona crítica podem ser observados em diversos ambientes terrestres e apresentam de alta a baixa complexidade. Ambientes restritos com um número de variáveis pequenos são mais facilmente simuláveis e apresentam maior facilidade na compreensão dos processos e alterações que ocorrem na matéria e na solução. Esses processos



e alterações fazem parte de um número de reações que ocorrem durante a consolidação de um sedimento e são designados como diagênese. Os processos restritos a baixa temperatura e pressão são então classificados como precoces, e, portanto, o foco principal do estudo neste projeto. O intemperismo e a diagênese precoce dependem dos mecanismos físicos, químicos e biológicos envolvidos. Nesse processo as reações de hidrólise, dissolução e precipitação ocorrem de forma simultânea com formação de fases secundárias ou neoformadas. Essas fases serão observadas em um ambiente complexo de planície de inundação em zona tropical apresentando muitas variáveis que controlam as transformações químicas.

As pesquisas realizadas unicamente na coluna d'água do Amazonas mostraram que os metais pesados não apresentam um comportamento conservativo indicando a presença de processos de transformação da matéria. Bouchez et al., (2012) emitiram a hipótese de que esses ambientes, além de constituírem-se em sítios temporários de deposição (silos), são áreas de alteração significativa da composição e da mineralogia dos sedimentos (reatores). Essas alterações estão, principalmente, associadas a decomposição da matéria orgânica catalisada por microrganismos existentes na água e na superfície lacustre, aos mecanismos de sequestro e liberação de elementos durante as mudanças mineralógicas.

Com uma abordagem associando estudo *in situ* e de laboratório, este trabalho procura expandir o conhecimento acerca da proveniência e qualidade dos sedimentos na bacia amazônica, bem como das trocas de elementos químicos entre o sedimento do fundo e a coluna d'águas com o objetivo de preencher a lacuna presente na literatura sobre a armadilha e as transformações que ocorrem entre os materiais orgânicos e/ou inorgânicos, e a água em grandes planícies de inundação, possibilitando a formulação de um modelo que elucide o comportamento não conservativo dos metais.

1.1. Objetivos

Em sentido amplo, o foco deste projeto consiste na análise descritiva e dimensionadora dos processos diagenéticos nas várzeas, isto é, em ambientes lacustres formados a partir de sedimentação recente, a exemplo da área de estudo a várzea do Lago Grande de Curai – PA. Atualmente, há uma escassez de dados científicos na literatura existente em relação aos processos que ocorrem durante a ciclagem dos elementos dentro das várzeas. Bouchez *et al.* (2012) estudaram a composição e mineralogia dos materiais em suspensão (MES) questionando o papel biogeoquímico dessas áreas podendo ser consideradas como silos – local de apenas armazenamento dessas partículas – ou reatores – local de armazenamento e transformação dessas partículas – em outros termos, qual seria o destino das matérias que transitam pela várzea?



Essas áreas de grande extensão inundada, tal como a várzea de Curuaí com uma zona alagável de cerca 2.000 km², apresentam uma alta diversidade de águas compostas pelos lagos que formam a várzea e pelas as águas do rio Amazonas com materiais em suspensão distintos (Bonnet et al., 2008). Essas águas apresentam regimes cíclicos de mistura, também chamados pulsos de inundação, controlados pelo período de cheia, quando o nível da água aumenta no rio Amazonas e preenche toda a várzea, e seca, quando o nível da água do rio diminui e apenas os lagos das várzeas se mantem preenchidos podendo se caracterizado como um processo de *batch* (Junk et al., 1989). Essa oscilação da zona de transição aquática-terrestre gera uma dinâmica singular de produção primaria de nutrientes, principalmente associada a degradação da matéria orgânica, a disponibilidade de alimentos para a biotas aquáticas depende da produção primaria, assim como a biota terrestre depende de zona não alagadas para busca novas fontes de alimento (Junk et al., 1989). Regiões com regimes tão sensíveis as oscilações naturais representam áreas susceptíveis a grandes distúrbios após mudanças nas condições normais de operação. Essas mudanças tem um papel fundamental quanto a avaliação dos impactos gerados a partir das alterações antrópicas no ambiente e no clima que afetam as várzeas ao longo do tempo. O entendimento dos processos em menor escala pode auxiliar na percepção da complexidade dos processos que ocorrem em maior escala e assessorar na tomada de decisão quanto a gestão dos recursos amazônicos.

Em sentido específico, este projeto concentra-se:

- No dimensionamento qualitativo e quantitativo dos processos e reações que ocorrem na interface entre os sedimentos/organismos e a água durante de mineralização/produção primaria e no fluxo dos elementos na interface entre o sedimento e a solução durante a diagênese precoce;
- Na avaliação do papel da degradação de materiais orgânicos, i.e. matéria orgânica animal e vegetal, que são depositados na várzea durante os pulsos de inundação, verificando o efeito do aporte desses materiais na dinâmica das reações digenéticas;
- No desenvolvimento de indicadores e modelos que determinem a qualidade do material em suspensão e dos sedimentos de aportam na várzea e no rio Amazonas.

1.2. Justificativa

As primeiras transformações bio-físico-químicas que levam à consolidação do sedimento definem o termo “diagênese precoce”, a principal fonte de matéria prima para esses processos é a matéria orgânica consumida principalmente pelos microrganismos existentes na interface água-sedimento (Audry et al., 2010, 2006; Berner, 1980; Guérin et al., 2006). Esse processo deve contribuir para os ciclos dos elementos, a partir da sequestração e liberação de



metais, cátion e ânions, bem como para as mudanças mineralógicas dos sedimentos e para as alterações na composição da matéria orgânica em áreas inundadas. As pesquisas realizadas unicamente na coluna d'água do rio Amazonas mostraram que os metais pesados não apresentam um comportamento conservativo, indicando a existência de diferentes processos, tais como: mineralização, floculação, adsorção e sedimentação, durante o transporte desses materiais desde a montante até o oceano. A falta de conhecimento desses processos limita a compreensão das transferências de sedimentos e águas, bem como do ciclo do carbono impedindo que a modelagem desses fluxos seja feita. Bouchez et al., (2012) emitiram a hipótese de que esses ambientes, além de constituírem ambientes temporários de deposição, são áreas de alteração significativa da composição e da mineralogia dos sedimentos, i.e., “silos e reatores”.

Esse estudo, tem assim, a finalidade de favorecer o entendimento da dinâmica dos elementos e as condições de formações de minerais neoformados nas interfaces solido-solução-organismos com experimentações em condições controladas em laboratório. Atualmente, há uma escassez de conhecimento científico sobre as reações biogeoquímicas e principalmente sobre o papel dos organismos que ocorrem no solo e nos sedimentos. O avanço tecnológico, tais como na área de mineralogia e geoquímica, permite agora entender os processos que ocorrem em microescala em ambientes que apresentam alta complexidade de fluxos de elementos. Esses fatores se tornam limitantes quanto a avaliação dos impactos gerados a partir das alterações antrópicas no ambiente e no clima que afetam essas áreas ao longo do tempo. O entendimento dos processos em menor escala pode auxiliar na percepção da complexidade dos processos que ocorrem em maior escala e assessorar na tomada de decisão quanto a gestão de recursos.

2. ÁREA DE ESTUDO

A bacia Amazônica contempla uma grande área sendo composta pelo sistema hídrico mais importante do planeta em termos de área de drenagem e vazão, sendo abastecidas por rios de origem andina com grande contribuição de materiais dissolvidos e particulados provenientes da cordilheira dos Andes (Molinier et al., 1994; Tardy et al., 2005).

A convergência de diversos tributários meridionais e setentrionais associados a uma baixa declividade e um alto regime de precipitação permite a desconcentração do fluxo de água em um canal único, permitindo a formação de grandes planícies de inundação, isto é, de várzeas (Ferreira, 2016; Molinier et al., 1994), Junk et al., (1989) descrevem como “áreas que são periodicamente inundadas por transbordamento de rios e lagos, e/ou precipitação direta ou água subterrânea”. As planícies de inundação são áreas que se apresentam temporariamente alagadas e temporariamente emersas exercendo um papel fundamental no transporte e na formação biogeoquímica da matéria na bacia Amazônica (Bonnet et al., 2008).

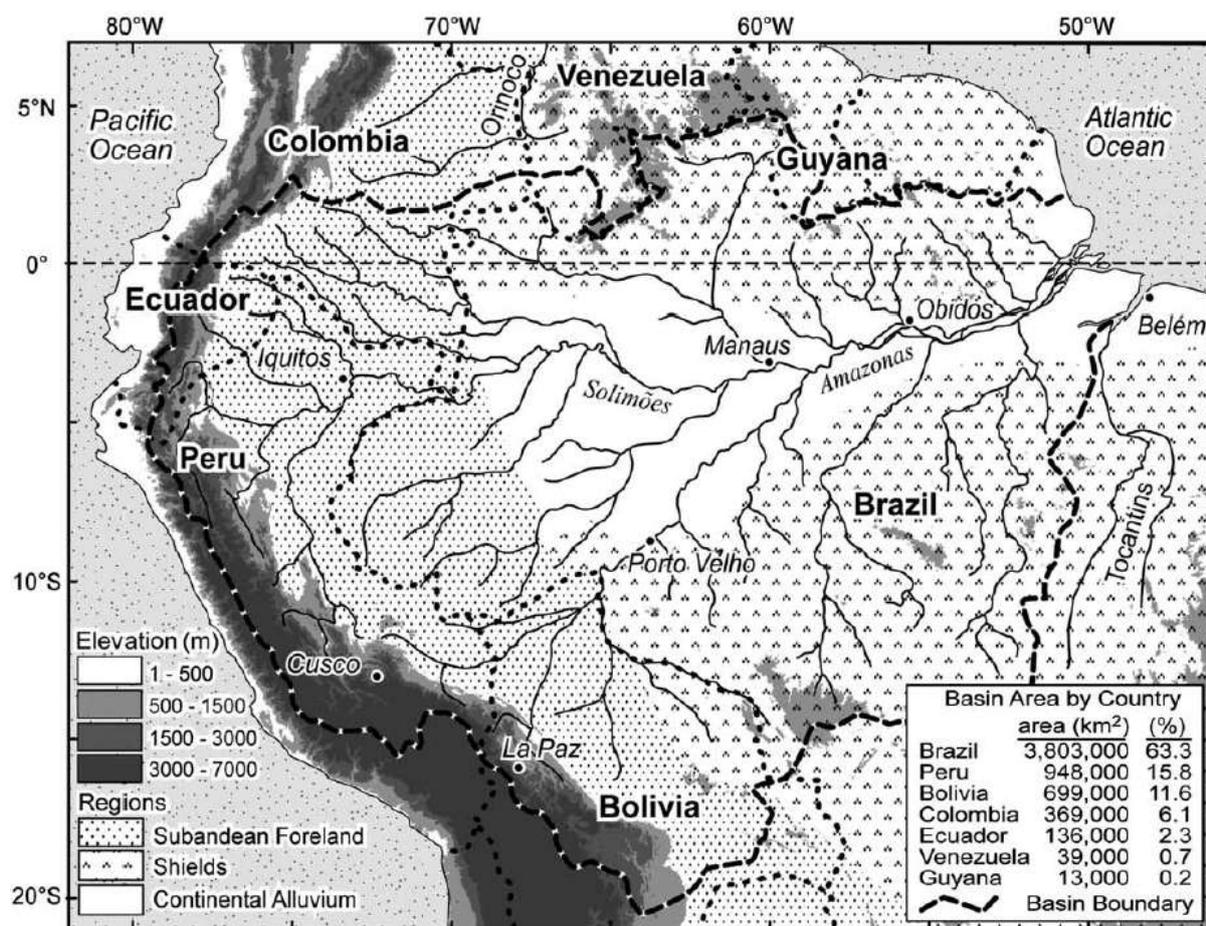


Figura 1 -Características fisiográficas da Bacia Amazônica. Limites da bacia hidrográfica (linha pontilhada em negro), fronteiras do Brasil (linha pontilhada), principais tributários, altitudes e área da bacia em cada país. FONTE: Tardy et al., (2005).

2.1. Localização

O projeto tem como foco de análise o sistema de lagos da várzea do Lago Grande de Curuaí, localizado na tríplice junção entre os municípios de Santarém, Óbidos e Juruti (PA) (Figura 2), compondo uma das planícies de inundação formadas durante os períodos de cheia do Rio Amazonas. Essa planície de inundação tem como característica maior área superficial de lagos permanentes em comparação com a área de cobertura vegetal a ser inundada que somada correspondem a 13% da área inundada pelo Rio Amazonas, composta por 30 lagos interligados por canais que os conectam ao rio Amazonas (Bourgoin et al., 2007).

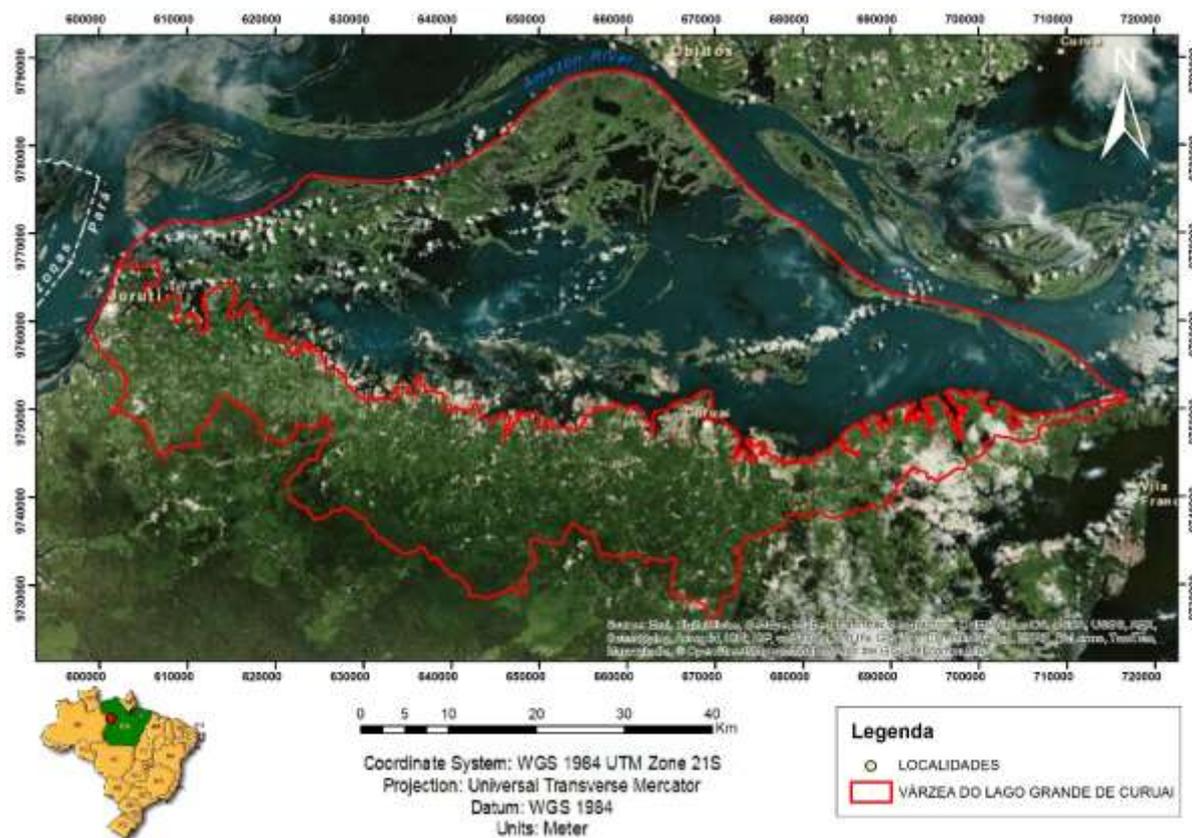


Figura 2 – Imagem aérea da área de estudo durante o período da cheia com sua dimensão alagada e de terra firme delimitada em vermelho. FONTE: Ferreira, (2016).

2.2. Hidrologia

As áreas alagadas do rio Amazonas correspondem a uma grande área na planície do rio, essas áreas possuem características particulares contribuindo de forma distinta para as interações que ocorrem entre o rio e as áreas alagadas. Além disso, a proveniência das águas que compõem os rios agregam características biogeoquímicas específicas do ambiente de formação, com diferente quantidade de material em suspensão (MES), pH, alcalinidade e quantidade de nutrientes (Ferreira, 2016). As características topográficas, da vegetação e dos solos influenciam no comportamento hidrológico da área estudada, ao interagir com o novo

sistema alagado, que apresenta propriedades do solo e topográficas diferentes, e com águas da precipitação direta, de escoamento superficial ou subterrâneo, as características físico-químicas são alteradas, modificando de forma significativa as trocas realizadas em cada sistema (Bonnet et al., 2008; Bourgoïn et al., 2007; Junk et al., 1989).

Os ciclos de enchente e seca nas planícies de inundação amazônicas são bem marcados e determinam os hábitos das populações que vivem a sua margem. Apesar de algumas variações anuais na quantidade de precipitação devido a circulação do ar, o regime hidrológico é monomodal, apresentando um sistema pulsante descritas por Junk et al., (1989) e na Figura 3, representando uma zona de transição terrestre/aquática. Durante a fase enchente, o aumento do nível de água nas áreas alagadas é dependente não só do aumento da descarga do rio, assim como das taxas de precipitação e do relevo da área alagada, quando a descarga do rio diminui, a dinâmica hidrológica da várzea é muito mais dependente das condições climáticas locais, podendo confinar pequenas áreas alagadas por meses ou até anos, permitindo uma ciclagem da matéria singular na pequena área restrita (Junk et al., 1989).

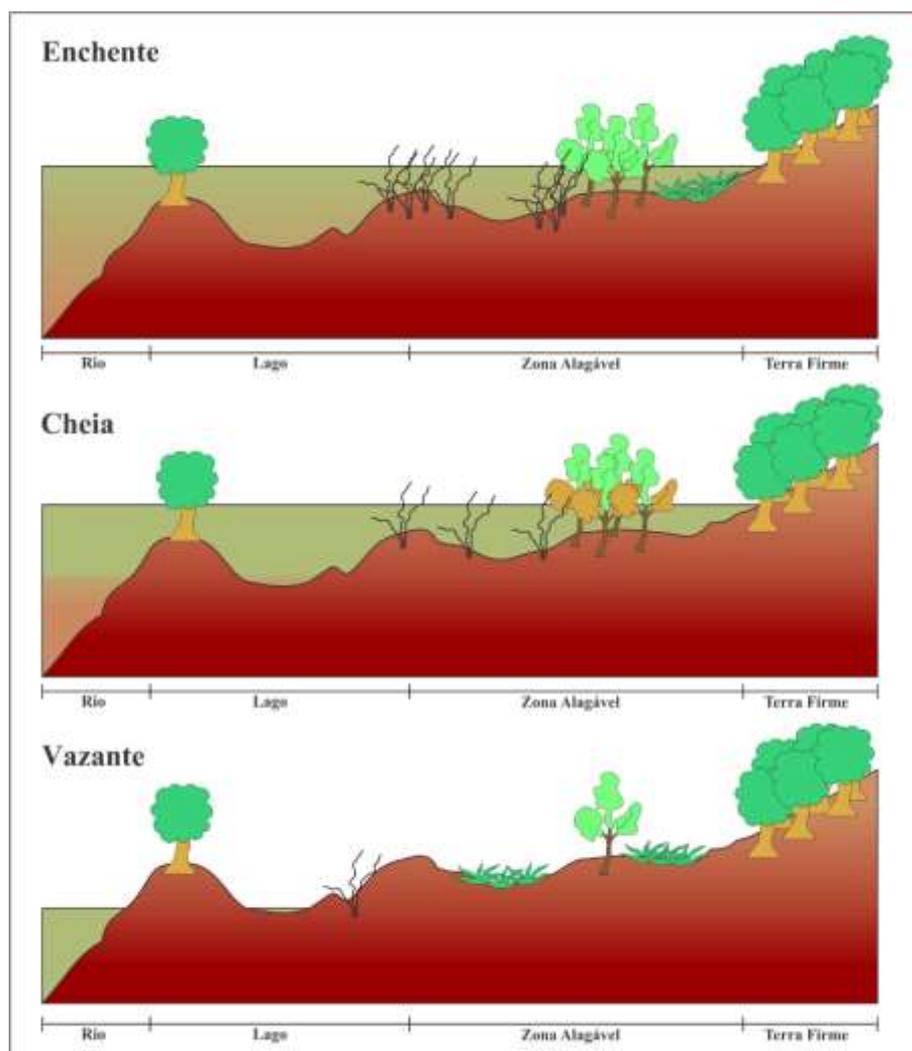


Figura 3 – Desenho esquemático representativo da *flood pulses* descrita por Junk et al., (1989) adaptada.



Essas áreas de grande extensão, tal como a várzea de Curuaí apresentam uma zona alagável de cerca 2.500 km² e uma alta diversidade de águas que compoem os lagos, podem ter um papel significativo na composição das águas e dos materiais em suspensão carregado pelo rio Amazonas (Bonnet et al., 2008).

Os picos de inundação também são responsáveis pela remobilização de parte do material que forma os canais, estruturas chamadas *levees*, formadas pelas areias da Formação Alter do Chão composta majoritariamente de quartzo (Bouchez et al., 2011b; Bourgoïn et al., 2007; Ferreira, 2016). Esse material se une ao material em suspensão carregado pelo rio Amazonas para a várzea, que juntamente com os sedimentos da terra firme depositado durante o período da seca e o sedimento já presente nos lagos da várzea de ciclos deposicionais anteriores participam dos processos de transformação da matéria durante o ciclo hidrológico da várzea. A concentração do material particulado que entra na várzea proveniente do rio Amazonas é baixa e com granulometria mais fina, já que esse material provem das águas mais superficiais do rio e não das águas profundas mais concentradas em material particulado (Bouchez et al., 2011b). Bouchez et al., (2011a) conclui que quimicamente a coluna de material em suspensão desempenha um comportamento amplo e classifica o material particulado no rio Amazonas em três categorias: de elementos mal distribuídos como alumínio e ferro compartmentados nos níveis mais rasos da coluna d'água em minerais argilosos, elementos bem distribuídos como o silício compartmentado nos níveis mais profundos da coluna d'água nos minerais de granulometria mais grossa e os elementos alcalinos e alcalino-terrosos que se comportam de forma difusa dependendo da afinidade com os minerais argilosos. Além disso, cerca de 80% do material suspenso nas águas do rio Amazonas são depositados durante a fase enchente e cheia para posteriormente serem retirados durante a fase secante (Mertes et al., 1996).

O ciclo de enchente se inicia aproximadamente em dezembro, onde o fluxo de água do rio Amazonas em direção a várzea é predominante, esse fluxo contribui com cerca de 77% do total de água que entra por ano na várzea, os outros 23% estão divididos entre o escoamento superficial da terra firme, precipitação e influência da água subterrânea (Bonnet et al., 2008). Durante a enchente, água entra principalmente pelos canais a oeste da várzea preenchendo as zonas alagadas, que nesta fase do ciclo hidrológico apresentam níveis de água abaixo de 50cm, e as zonas secas, remobilizando o sedimento depositado pelo escoamento superficial e a matéria orgânica depositado pela ação humana durante o período de seca (Bonnet et al., 2008; Pérez Pérez, 2008).



Á água que preenche a várzea é predominantemente proveniente do rio Amazonas, como mencionado anteriormente. Durante o primeiro mês da fase enchente a água que preenche os lagos é predominantemente proveniente do ciclo anterior, a partir de janeiro, 68% da água que preenche a várzea é proveniente do rio Amazonas. Conforme a fase secante se inicia aumenta a representatividade da água proveniente do escoamento superficial, e da precipitação local, compreendendo cerca de 25 % da água dos lagos (Bonnet et al., 2008). A água do rio Amazonas é formada pela mistura das águas “brancas” e das águas “pretas” que apresentam características físico químicas bem distintas, a primeira com águas ricas em nutrientes e a segunda com águas mais ricas em matéria orgânica (Ferreira, 2016; Irion et al., 1997; Junk et al., 1989).

2.3. Pedologia

A região Amazônica é principalmente recoberta por latossolos e gleissolos háplicos, o primeiro formado a partir das rochas da Formação Alter do chão que recobre grande parte da planície amazônica. Esses dois tipos de solos podem ser associados ao regime de inundação em que a região de ocorrência se encontra, ou seja, os lugares onde os latossolos são encontrados apresentam-se durante a maior parte do ciclo hidrológico emersos enquanto os lugares onde os gleissolos ocorrem apresentam-se inundados (Amorim, 2006; Cochrane and Sánchez, 1982; Daemon, 1975; Ferreira, 2016).

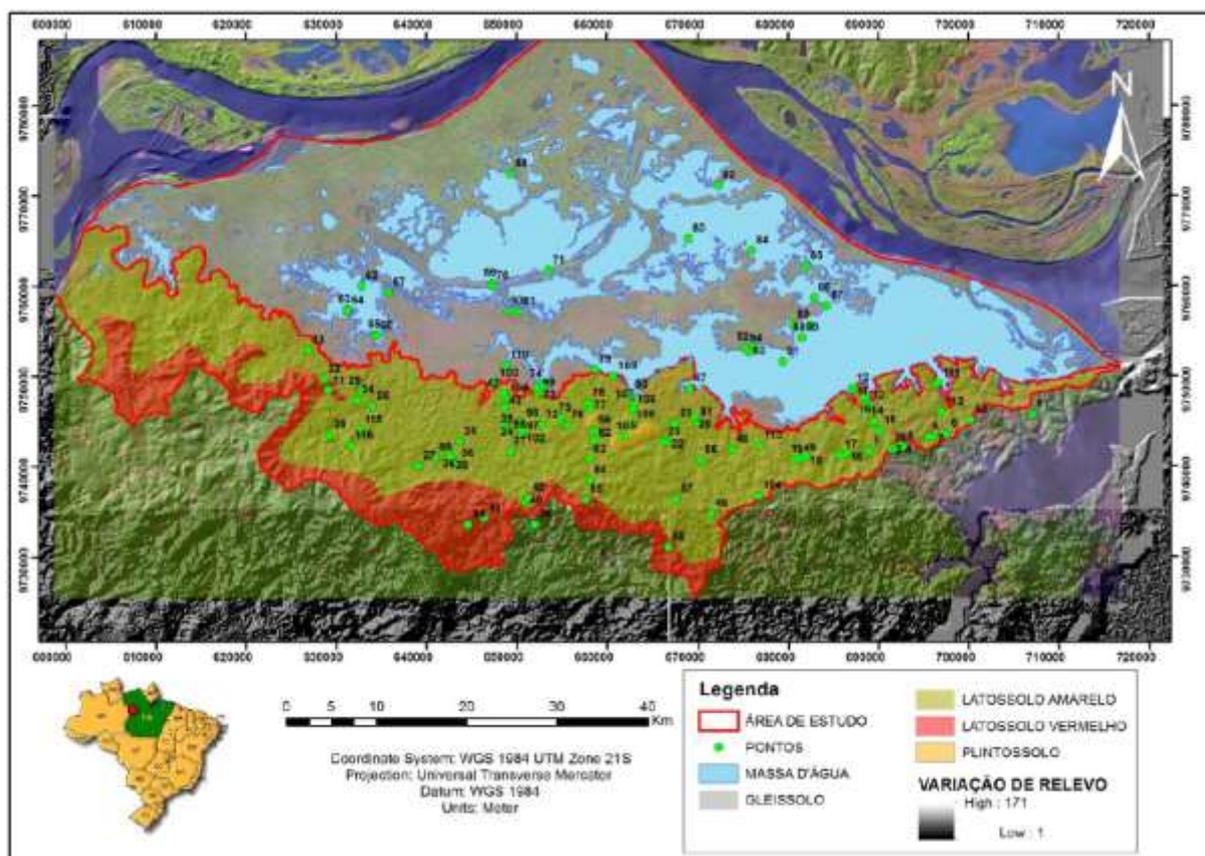


Figura 4 – Mapa pedológico da área de estudo. FONTE: Ferreira, (2016).

2.4. Uso e Ocupação do solo

Historicamente, a região amazônica apresenta um processo de uso e ocupação singular, os primeiros vestígios do uso e ocupação dessa região ocorreram há 14 mil anos após a chegada dos primeiros povos indígenas que ocuparam a região, principalmente nas margens dos rios e em planícies alagadas – várzeas. Após a colonização do Brasil, os padrões de ocupação e uso do solo foram modificados juntamente com a drástica redução de grande parte da população indígena (Veríssimo and Pereira, 2014). A fundação de um grande centro urbano contribuiu de forma significativa para as mudanças da paisagem, juntamente com a introdução de uma agricultura incipiente de cultivo de cana de açúcar, tabaco e cacau (Prates and Bacha, 2011).

Durante o ciclo da borracha, o crescimento arquitetônico e cultural foi impulsionado nas duas maiores cidades da região: Belém-PA e Manaus-AM, e ao longo dos principais rios da região a partir do surgimento de pequenas vilas e cidades. Até esse momento as grandes modificações estavam localizadas próximas aos rios por comporem o principal meio de locomoção: o hidroviário. O surgimento da exploração da borracha fomentou a necessidade da importação de bens de outras regiões com isso a primeira estrada de ferro foi inaugurada e outras duas iniciaram obras (Prates and Bacha, 2011).

O declínio do ciclo da borracha motivou o esquecimento do norte do país, só apenas durante a ditadura militar, com o surgimento dos planos de integração nacional e de grandes projetos de desenvolvimento que estimularam movimentos migratórios dentro do país, a mudança da paisagem foi impulsionada, principalmente associada a construção de rodovias de grande porte, a criação de gado e a exploração predatória da madeira (Veríssimo and Pereira, 2014). A construção de vias de grande porte permitiu a instalação de pequenos povoados nas suas margens, além disso as áreas de várzea começaram ser utilizadas na produção agrícola, e energia a partir de hidroelétrica passaram a ser incentivadas (Prates and Bacha, 2011). Peres, (2016) divide os padrões de ocupação da Amazônia em dois ciclos, o primeiro concentrado nas margens dos rios e várzeas, e o segundo caracterizado pela ocupação da terra firme.

Os dados de uso e ocupação do solo nos diferentes biomas brasileiros é atualizada anualmente na plataforma *MapBiomas* consistindo em um banco de dados gratuito sobre a cobertura do solo desde 1985. A Figura 5 mostra as modificações nos últimos 20 anos na cobertura do solo no bioma amazônico em hectares, as culturas em geral, tanto agricultura, quanto a pastagem apresentam crescimento significativo em área nos últimos anos. Quantitativamente, a área destinada a pastagem tem um aumento sessenta vezes maior do que a área destinada a culturas anuais ou perenes, enquanto as áreas de reflorestamento são mínimas.

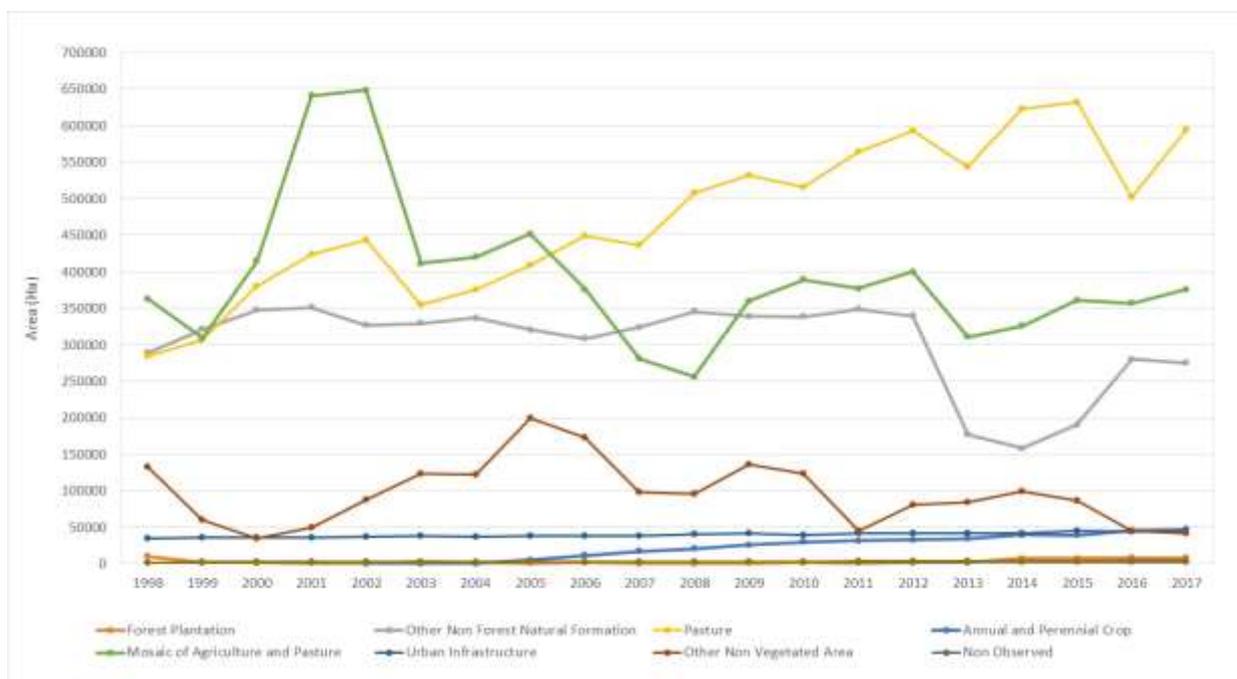


Figura 5 - Evolução de uso da terra na região amazônica 1998 a 2017. FONTE: MapBiomas, (2019).

O desmatamento gerado a partir das últimas modificações do solo aumentam a taxas de erosão do solo e a qualidade do material erodido e carregado para as áreas de deposição como por exemplo, as várzeas. Essas modificações podem ser analisadas a partir da observação do



material em suspensão quanto a mineralogia e o teor de carbono nesse material. Os efeitos dessas alterações do uso do solo nas várzeas ainda são desconhecidos, a avaliação do efeito da inserção de novos materiais como por exemplo: a serapilheira proveniente do desmatamento e dejetos animais devido ao aumento desse cultivo ainda não foram dimensionados e seu estudo pode auxiliar no manejo dessas áreas de forma mais consciente.

2.5. Sedimento da Várzea

A taxa de sedimentação em várzeas ocorre com uma alta variabilidade diminuindo de forma significativa conforme se distancia do canal principal do rio que a alimenta. A sedimentação ocorre em ciclos ou pulsos que são definidos pelos ciclos de inundação, quando os lagos da varzea são preenchidos o fluxo de água permite o transporte de materiais mais grosseiros de granulometria arenosa, quando se inicia a vazante, parte do material é carregado para o canal principal e a sedimentação depende apenas da decantação no fina material em suspensão de granulometria argilosa/siltosa (Figura 6) (Irion et al., 1997). Cerca de 95% do material do material transportado pelo rio Amazonas é depositado próximo as suas nascentes, pouca adição é feita ao longo do seu percurso, logo, várzeas posicionadas mais a jusante do rio podem apresentar uma variabilidade granulométrica mais restrita, assim como várzeas pouco profundas podem apresentar estruturas sedimentares associadas a perturbação dos ventos (Bouchez et al., 2012; Irion et al., 1997). A taxa de sedimentação da várzea Lago Grande de Curuai varia durante os períodos de inundação e ao longo do posicionamento na várzea em relação ao rio Amazonas e as margens da várzea, e pode ser considerada alta variando entre 0.42 e 1.34 cm/ano. Apesar do alto aporte de matéria orgânica para a coluna de água, apenas uma pequena parte é sedimentada, isso ocorre devido a altas taxas de consumo de matéria orgânica nas zonas tropicais e pelo transporte dessas partículas pelo rio (Moreira-Turcq et al., 2004).

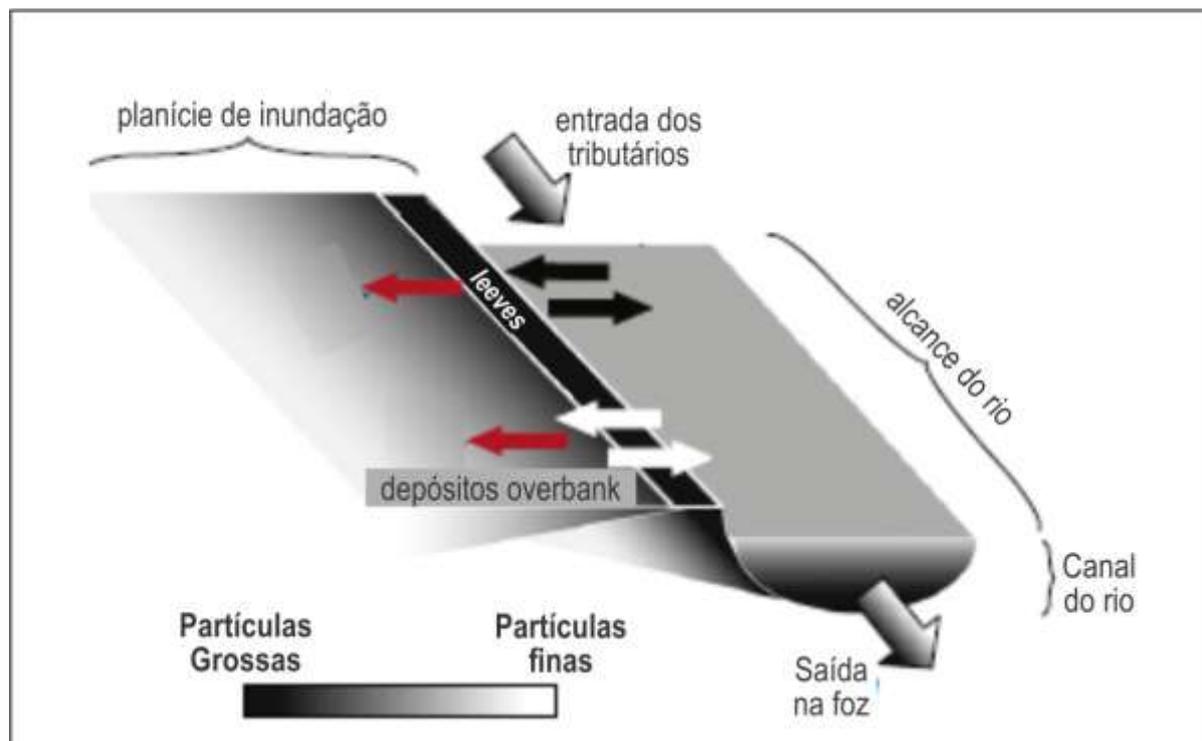


Figura 6 – Figura esquemática mostrando o fluxo de partículas ao longo do rio e sua relação com a várzea, onde as setas cinzas indicam o fluxo de sedimento a partir da nascente do rio, as setas brancas e pretas indicam o fluxo de determinado elemento com granulometria fixa entre a planície de inundação e o canal principal, e as setas vermelhas indicam o fluxo de elemento intemperizados dissolvidos na solução. FONTE: traduzida de Bouchez et al., (2012).

De maneira geral, Irion et al., (1997) associam a mineralogia dos sedimentos das várzeas com a granulometria. Os materiais mais arenosos e siltosos grosseiro são principalmente identificados como quartzo com um pouco de feldspato e argilo-minerais, enquanto os materiais mais finos são predominantemente formados por esmectita e illita, e em menor proporção por clorita e caulinita.

Os sedimentos da várzea do Lago Grande de Curuai são classificados quanto a sua granulometria como siltosos que variam de médio a fino com zonas isoladas mais arenosas. As zonas mais arenosas são encontradas nas regiões onde o aporte de material proveniente da terra firme, próximo aos igarapés (Amorim et al., 2009). O material mais arenoso tem como origem a Formação Ater do Chão composta por areias vermelhas que recobrem boa parte das camadas paleozoicas na bacia amazônica (Caputo et al., 1972).

A matéria orgânica é encontrada em quantidade variável nos diversos lagos que formam a várzea de Lago Grande de Curuai a depender da proximidade do rio Amazonas e da acidez da água responsável pela preservação da matéria orgânica (Amorim et al., 2009; Moreira-Turcq et al., 2004). A gênese dessa matéria orgânica ocorre principalmente *in situ* pela ação de fitoplanctons e macrófitas (nas margens da várzea), também pela decomposição dessa



matéria orgânica produzida e a partir da transformação do material trazido pelo rio (Amorim et al., 2009).

Solos alagados tem como principal característica a ausência de oxigênio já que as trocas gasosas com a atmosfera estão limitadas a difusão molecular da água intersticial, essa característica tem um importante papel dentro da várzea (Ponnamperuma, 1972). A cada início de um ciclo de inundação os solos que formam a várzea são colocados em uma nova condição de redox devido o alagamento desses solos, além disso são submetidos a um isolamento devido a expansão da coluna d'água que dificulta as trocas com a atmosfera e com as camadas superficiais de água dos lagos que foram as várzeas.



3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ciclos biogeoquímicos - Dispersão e Mobilidade dos Elementos Químicos

Os fluxos energéticos apresentam comportamento distinto a depender da escala de observação, ou seja, as características que em uma escala pequena, por exemplo nível de espécime, são discrepantes, quando observadas em conjunto, por exemplo nível de comunidade, são equivalentes, isso ocorre devido aos mecanismos homeostáticos responsáveis pelo balanço e controle das oscilações e perturbações do meio. Os fluxos que ocorrem de forma regular ou cíclica são denominados como ciclos biogeoquímicos, e partem da premissa de que um organismo realiza trocas de elementos com o meio e posteriormente esse meio devolverá os mesmos elementos para o organismo (Odum, 1931).

Os ecossistemas, em geral, são formados a partir de compartimentos que também podem ser denominados como fontes e reservatórios (sumidouros) de elementos químicos. Um ecossistema é caracterizado pelas trocas que ocorrem entre diferentes compartimentos que o formam, e as trocas que ocorrem entre os compartimentos de ecossistemas adjacentes ou correlacionados desvenda a ciclagem dos elementos no planeta (Odum, 1931; Viana, 2010).

O compartimento mais representativo em ecossistemas terrestres e aquáticos são os solos ou materiais recém depositados (v.g. matéria orgânica e sedimentos superficiais), eles apresentam grande potencial de troca de elementos com os outros compartimentos interligados a zona crítica, assim como, apresentam uma maior interação com a atividade antrópica responsável pela aceleração das modificações do meio terrestre. A caracterização desse compartimento se tornou cada vez mais robusta devido a evolução dos métodos de análise de solos e sedimentos recentes, com base nesses novos métodos é possível obter informações a partir da identificação composicional desses materiais, propriedades físicas e informações sobre o comportamento dos compostos químicos (Pickering, 1986).

3.2. Especiação Química

As interações e a dinâmica dos elementos químicos em diferentes condições edáficas dependem principalmente da forma e da espécie química em que o elemento se encontra. A especiação química diz respeito as espécies complexadas e não-complexadas e aos estados de oxidação de cada elemento. As espécies químicas presentes determinam a mobilidade, disponibilidade e a toxicidade de cada elemento, esse comportamento depende principalmente das associações que cada elemento fará dependendo das afinidades químicas (Millero, 2001).

A análise das espécies químicas, tanto na forma molecular quanto na forma mineral, deve ser considerada durante o estudo de solos e sedimentos para auxiliar no reconhecimento



das ligações e associações químicas entre os compostos e para auxiliar na avaliação dos compostos facilmente trocáveis com a solução (Pickering, 1986).

3.3. Diagênese Precoce - Interações entre o sólido e a solução

O primeiro contato durante a mistura de duas substâncias, que se apresentavam em equilíbrio quando separadas, inicia uma quantidade de reações com o objetivo de novamente alcançar a estabilidade. A determinação dessa estabilidade vai depender da escala de tempo observada, ou seja, a velocidade com a qual essas mudanças ocorrem podem determinar a estabilidade de um meio. As alterações químicas, físicas e biológicas que ocorrem no solo e no sedimento a baixa temperatura e pressão são consideradas mudanças rápidas sob a perspectiva geológica e são associadas ao processo de diagênese precoce (Berner, 1980).

Os processos biogeoquímicos relacionados a diagênese precoce são responsáveis pela remobilização dos elementos entre os sólidos e a coluna de água. Essas reações biogeoquímicas e os mecanismos de transporte físico e biológicos são responsáveis pela disponibilidade, a partir do sequestro e da liberação desses elementos, na água intersticial e sua difusão para a coluna de água podendo torna-los biodisponíveis para os organismos na forma de nutrientes ou na forma de possíveis contaminantes dependendo da concentração (Rigaud et al., 2013). A decomposição da matéria orgânica é o principal processo associado as alterações que ocorrem a baixa temperatura e pressão, a biota aeróbica ou anaeróbica responsável por essa decomposição se torna então um fator chave na alteração dos estados de oxirredução dos metais, alterações no estado molecular de compostos inorgânicos, ou na precipitação de novos compostos (Brown and Calas, 2011).

As zonas superficiais da interface sólidos-solução são as áreas de grande concentração de atividade biogeoquímica pois abrangem a rizosfera composta pela raiz das plantas e suas associações fúngicas, assim como, uma ampla biomassa microbiana com grande disponibilidade de matéria orgânica. Essas reações ficam restritas as zonas mais superficiais por alguns motivos, dentre eles estão a dificuldade de difusão do gás carbônico liberado em algumas das reações limitando a fotossíntese (aumento da pressão de CO₂), a limitação da quantidade de oxigênio disponível mesmo com reações anaeróbicas associadas e a grande influência de os compostos orgânicos apresentam durante a diagênese. Alguns fatores físicos também favorecem a alteração da matéria, como exemplo a lixiviação de águas meteóricas até zonas não saturadas carreando íons que se tornaram disponíveis após a decomposição da matéria orgânica promovendo a formação de argilas, óxidos e hidróxidos como neoformados (Chorover et al., 2007).

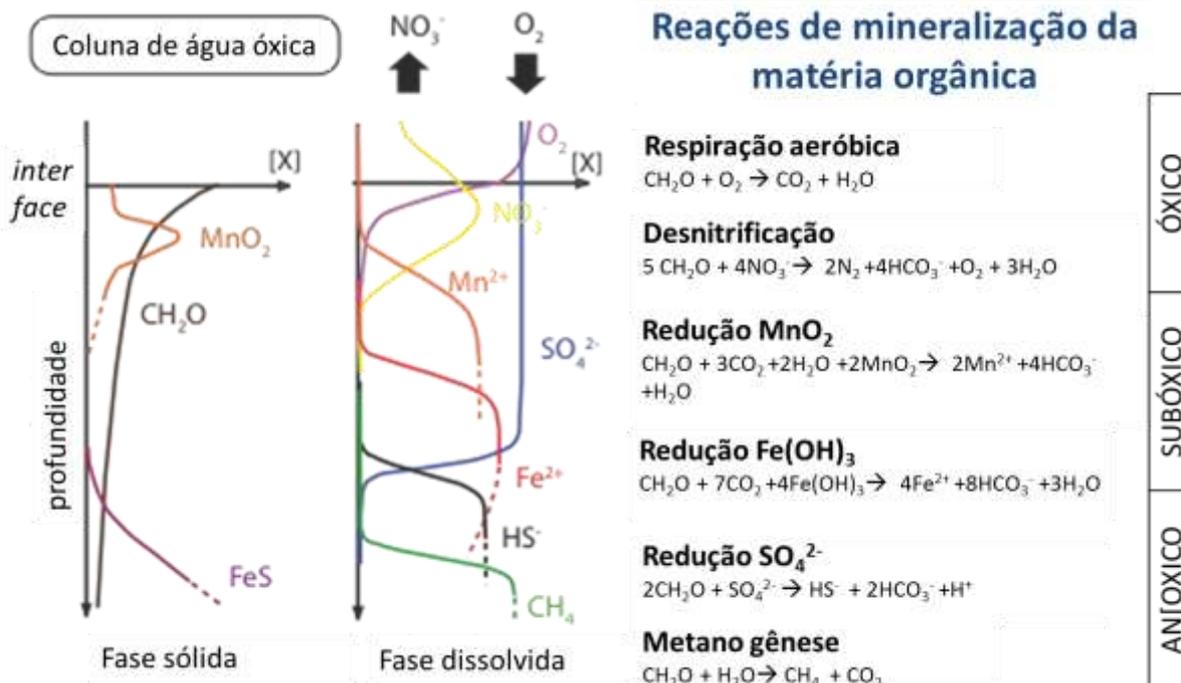


Figura 7 – Esquema exibindo as principais reações de consumo da matéria orgânica e suas respectivas condições oxidantes (Dias, 2017).

3.4. Reatores de *Batch*

O uso de reatores de *batch* ou de *sequencing batch reactor* (SBR) para o entendimento das trocas que ocorrem em sistemas fechados que consomem compostos orgânicos é muito utilizado na literatura (Dimian et al., 2014; Muhamad et al., 2015; Smith et al., 2013; Yusoff et al., 2016). Os reatores são recipientes de volume fixo que são pressurizados por diferentes tipos de mecanismos e são muito utilizados para aferir o comportamento de fluidos sob condições conhecidas, Smith et al., (2013) compara esse dispositivo com panela utilizada na cozinha a pressões atmosféricas.

O sucesso da aplicação do dispositivo é relativo principalmente ao baixo custo e a alta aplicabilidade em diversos processos da indústria química. A estruturação desses dispositivos também é relativamente simples, já que há uma grande variabilidade de formatos e tamanhos que permitam a manutenção das fases envolvidas separadas (Dimian et al., 2014). Dois tipos de reatores são descritos por Smith et al., (2013) os que mantêm o massa e volume constante utilizados para a determinação das propriedade calorimétricas de alguns materiais ou na determinação das mudanças de fase de alguns materiais (A), e os que tem o volume variado durante a experimentação que são associadas a reações que se iniciam com a mudança de temperatura ou pressão .

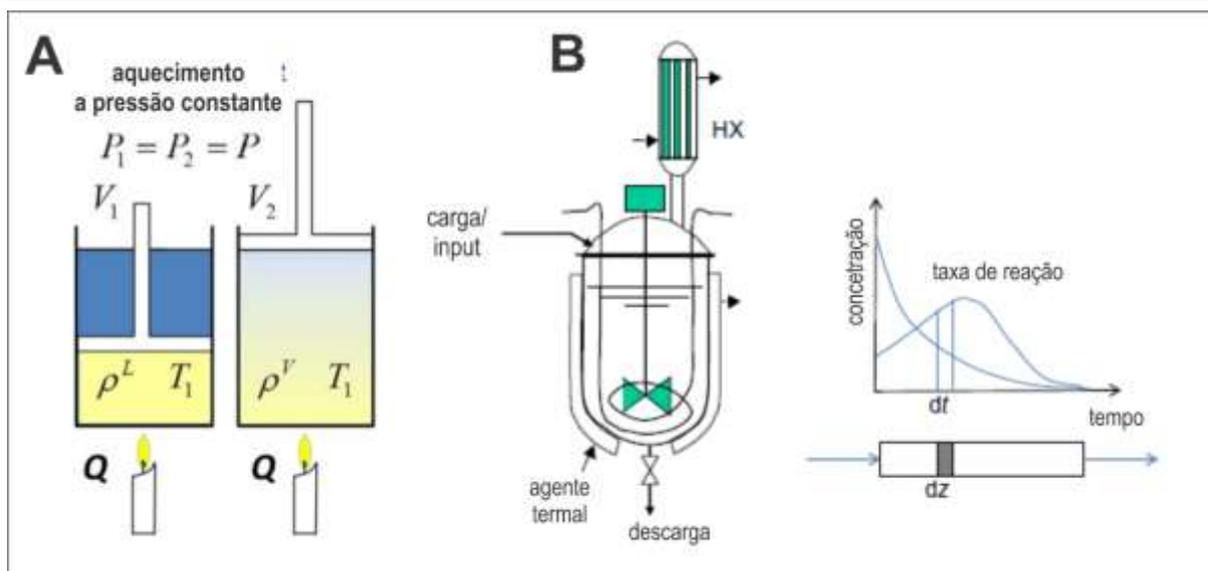


Figura 8 – Desenhos esquemáticos de reatores de *Batch*. (A) Vasilhame de pressão constante mostrando a mudança de condição do estado 1 para o estado 2 devido a mudança de volume (V_1 e V_2) após o aquecimento com pressão inicial (P_1) igual a final (P_2). FONTE: Smith et al., (2013). (B) Exemplo do modo de operação onde o reagente é inserido (*input*) e o produto retirado, o gráfico mostra a concentração do reagente ao longo do tempo de reação, a taxa de reação determina o formato da curva.

A experimentação consiste na transformação de algum material, por exemplo a degradação da matéria orgânica, de forma controlada, possibilitando quantificar as modificações em um curto espaço de tempo e em escalas reduzidas (Dimian et al., 2014; Giordano et al., 2005). Os reatores são implantados sob condições físico-químicas monitoradas e sua experimentação segue algumas etapas: a primeira de inserção do material que será estudado, a segunda de reação ou transformação desse material, e a terceira de amostragem e/ou preenchimento do reator com o material inicial iniciando um novo ciclo ou finalizando o processo (B). A duração desses ciclos deve ser definida conforme a quantidade e a qualidade do material inserido no reator que deve melhor simular o ambiente analisado (Giordano et al., 2005). Do ponto de vista operacional, o processo pode ser considerado total, no qual todo o material inicial inserido é coletado no final, ou pode ser considerado semi-contínuo, no qual ou o material inicial é inserido ou o produto é coletado continuamente ao longo do tempo com intervalos determinados a partir do ponto equilíbrio das reações envolvidas (Dimian et al., 2014).

Os reatores semi-contínuos dependem de um estudo criterioso das reações envolvidas no experimento, por exemplo, quando envolvem reações exotérmicas muito rápidas onde mecanismos de resfriamento devem ser implementados de forma eficiente. A grande maioria dos acidentes que acontecem com o uso desse dispositivo estão associadas ao baixo entendimento das condições de realização do procedimento, a não implementação de sistemas de aviso prévio e a não elaboração de medidas automáticas que suspendam as reações do



sistema (Westerterp and Molga, 2006). Apesar disso, a escolha muito criteriosa das condições de realização do procedimento pode levar a baixa produtividade do sistema, e a implementação de sistemas de aviso prévio e suspensão das reações podem elevar o custo do experimento (Dimian et al., 2014).

Outro fator importante a ser observado nos reatores de batch é a escolha da duração e o tempo de amostragem de cada experimento. Já existem soluções analíticas que estimem o tempo necessário de cada reação e a distribuição dos componentes, a partir disso a inserção contínua de reagentes ou a retirada contínua dos produtos pode ser programada, assim como o aquecimento necessário pode ser estipulado.

Além dos reatores, existem outras operações caracterizadas como processos de *Batch*. Uma delas é amplamente conhecida e se baseia na separação de uma mistura com dois componentes chamada de destilação de *Batch*, outros processos podem estar associados a separação de líquidos imiscíveis, cristalização e precipitação de sólidos, filtração, lixiviação.



4. MATERIAIS E MÉTODOS

A compreensão dos processos diagenéticos precoces requisita um amplo entendimento dos processos internos e externos ao ambiente observado. A análise desses processos parte da observação de fatores que possam ou não contribuir na dinâmica que ocorre na interface água-sedimento, classificando assim a metodologia deste trabalho como descritiva-explicativa com uma abordagem direta obtida em campo e em laboratório.

Simulações em ambientes controlados com variáveis conhecidas foram utilizadas para compreender as trocas que ocorrem em diferentes sistemas durante as reações de baixa temperatura e pressão. Essa simulação reproduziu um ambiente de várzea que apresenta um regime singular de *input* e *output* de matéria em um curto período.

4.1. Amostragem *in situ*

Diferentes métodos de amostragem foram utilizados nas coletas *in situ* devido a variedade de amostras coletadas. Os ensaios em laboratório utilizaram a água do rio Amazonas, os sedimentos da várzea e a matéria orgânica disponível em terra nos arredores da várzea, todos coletados a partir de metodologias distintas.

A água do rio Amazonas foi amostrada na sexta campanha do projeto (FAB VI) utilizando um recipiente limpo e ambientado. Foram coletados 2 litros de água que foram acondicionadas em um galão de polietileno e congeladas até a implementação do experimento.

Os sedimentos da várzea foram coletados a partir do método de coleta com o *piston-corer* da *Uwitec Sampling Equipment*, com tubo de polietileno (50 cm de comprimento por 10 cm de diâmetro) sem a necessidade de instalação em campo. muito utilizado em solos finos e pouco consolidados preservando a interface sedimento-água e mantendo as características deposicionais. Foram coletados 15 Kg de sedimento para a utilização no experimento de incubação, além disso, o perfil de sedimentos também foi coletado com o objetivo de obter informações sobre água presente nos interstícios desses sedimentos. O sedimento e água intersticial foram amostrados utilizando um sistema de bombeamento hidráulico para retirada das fatias de sedimento pela parte superior do tubo em ambiente anoxico (glovebox com atmosfera de N₂). A partir disso cada fatia ou seção de sedimento foi centrifugada por 15 minutos a 3500 RPM e a água presente nos interstícios é separada do sedimento, e analisada assim como as outras soluções desse trabalho.

A matéria orgânica coletada para a realização do experimento considerou os tipos de uso do solo mais comuns e representativo das margens da várzea. A matéria orgânica vegetal foi coletada na proximidade de um dos igarapés que contribuem para a várzea dentro da Fazenda São Cristovão na rodovia PA-257 sendo constituída da serapilheira local com



predominância de castanheiras. A matéria orgânica animal foi coletada de duas fontes distintas a primeira a partir das fezes de bovinos da Fazenda São Cristovão e a segunda a partir das fezes de caprinos do vilarejo de Curuai. A matéria orgânica foi levada a estufa a 50°C para secar e depois desagregadas com um *mixer* doméstico.

A melhor compreensão dos mecanismos que regem a várzea necessitou de algumas informações acerca dos elementos que se encontram na forma dissolvida ou particulada na várzea. E foram obtidos a partir da coleta da água superficial da várzea e filtração em laboratório móvel projetado dentro do barco utilizado durante a campanha. Durante a coleta da água superficial alguns parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, condutividade, alcalinidade, eH e turbidez eram aferidos no mesmo instante da coleta e depois filtrados. A filtração utilizou filtros de 0,2µm de porosidade que depois de concluída a filtração eram acondicionados em invólucros de papel alumínio e congelados, a água residual com o material dissolvido foi acidificada com HNO₃ ultrapuro e congeladas preservando as características evitando que ocorressem reações durante o período de transporte e armazenamento.

4.2. Experimentação

A caracterização dos processos em microescala que ocorrem na interface água sedimento foi determinada a partir de ensaios de incubação de sedimentos ao longo do tempo simulando os diferentes estados hidrológicos, sob condições edáficas controladas como temperatura, O₂, Eh, matéria orgânica entre outras propriedades. Esses ensaios permitiram estudar as condições físico-químicas que controlam a distribuição e a especiação dos elementos nos sedimentos durante diagênese precoce.

4.2.1. Montagem e funcionamento

Os sistemas foram montados com o objetivo de simular um ambiente semelhante aos lacustres que apresentam baixa energia erosiva, ou seja, pouca remobilização do material de fundo do lago, e com tempo de permanência semelhante ao determinado pelo ciclo hidrológico local. Três sistemas, cada um com três repetições, foram montados utilizando 300ml de sólidos, formado por sedimentos do fundo do lago Grande de Curuai com e sem adição de diferentes fontes de matéria orgânica, e 300ml de água coletada no rio Amazonas. Os sólidos do primeiro sistema eram compostos apenas pelo sedimento do fundo do lago, os sólidos do segundo sistema eram formados pela mistura na proporção 3:1 de sedimento do fundo do lago e matéria orgânica vegetal e os sólidos do terceiro sistema eram formados pela mistura na proporção 3:1 de sedimento do fundo do lago e matéria orgânica animal como mostrado na Figura 9.

Os ensaios consistiram na incubação do material em recipientes de propileno de alto resistência que foram acondicionados em uma estufa a 30° C que apresentavam taxas de

evaporação desprezíveis assim como a interface sedimento-lâmina d'água dentro da várzea. A duração total do ensaio foi de três meses, que corresponde ao tempo de residência médio da água durante o ciclo hidrológico da várzea estimado por Bonnet et al., 2008.

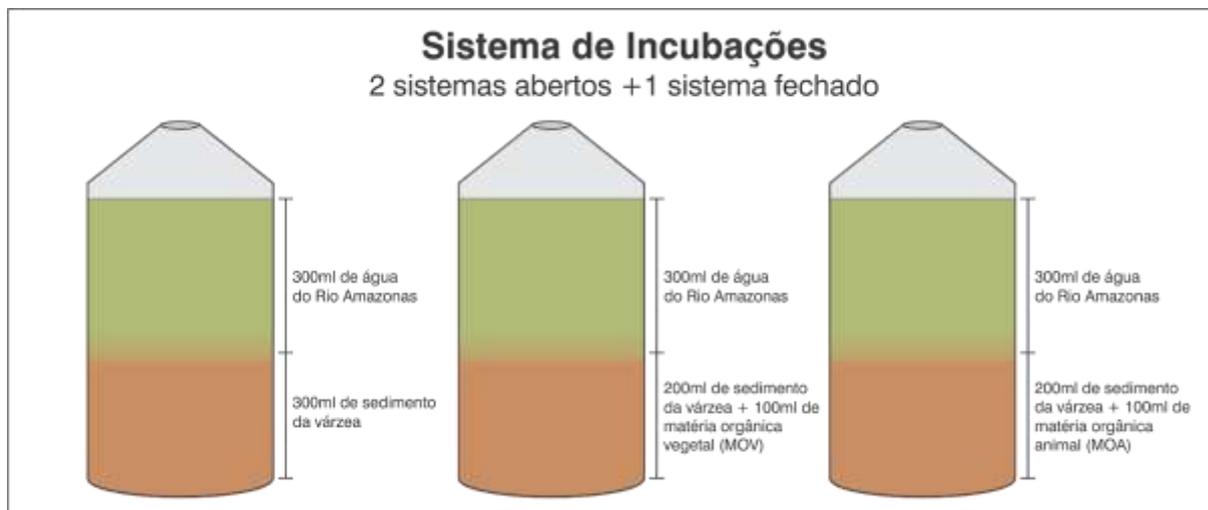


Figura 9 - Desenho esquemático das incubações realizadas.

4.2.2. Amostragem

As trocas que ocorrem entre o sedimento e a água ao longo do tempo foram observadas a partir da coleta da solução dentro de cada incubadora em tempos determinados, após 1, 3, 7, 15, 21, 36, 51, 90 dias do início do experimento. O processo de amostragem e retirada das incubadoras da estufa era muito rápido com o objetivo de diminuir os efeitos da alteração de temperatura no sistema.

As soluções foram extraídas com uma seringa, filtradas com membranas de 0,22 μ m de porosidade e armazenadas em tubos estéreis. Para cada coleta três alíquotas foram retiradas, a primeira para a análise de ânions por cromatografia, a segunda para a análise no espectrômetro de emissão ótica (ICP-OES) e requeriam a acidificação com HNO_3 ultrapuro preservando as características evitando que ocorressem reações durante o período de armazenamento e a terceira para a determinação das propriedades físico-químicas. Os volumes retirados eram próximos aos limites mínimos de análise de cada equipamento para minimizar o volume de solução retirada e assim evitar alterar a razão sólido/solução do sistema.

Ao final do experimento os sólidos de cada sistema foram homogeneizados e amostrados. As amostras sólidas foram secas em estufa a 50°C e desagregadas em gral de ágata para análise posterior.

4.3. Análise da fase sólida

4.3.1. Determinação mineralógica

Os minerais presentes nas amostras dos sedimentos e solos coletados *in situ*, do MES e dos sólidos das incubações foram determinados a partir da Difratomia de Raio-X realizada no aparelho Rigaku D-MAXB com radiação em tubo de CuK α e velocidade de varredura de 2°/min e intervalo de medida de 0,05° e intervalo de varredura de 2 a 65° do Laboratório de Difratomia de Raio-X do Instituto de Geociências da UnB. A rotina do procedimento segue o protocolo esquematizado na Figura 10.

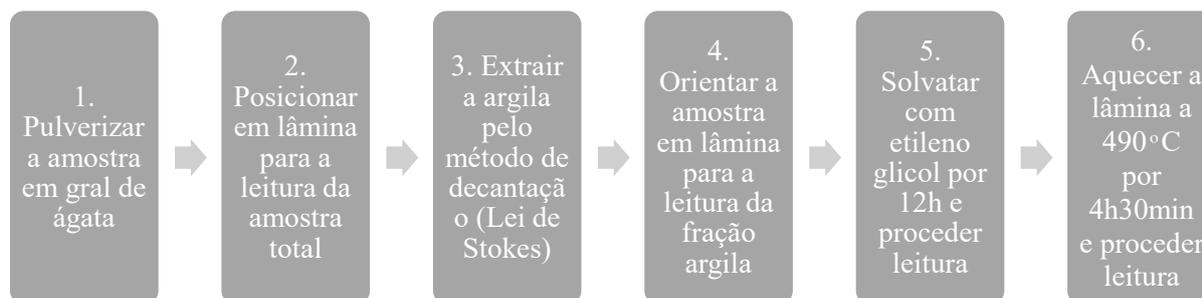


Figura 10 – Protocolo de análise de difratometria de raio x.

Os minerais foram identificados a partir da interpretação dos difratogramas que ocorreu com base nas intensidades dos picos das distâncias interplanares (d), considerando suas constâncias e alterações nas quatro varreduras de leitura (total, argila, glicolada e aquecida) e posteriormente confirmadas no software JADE 3.0 para Windows, XRD Pattern Processing for the PC, 1991-1995 Materials Data.

4.3.2. *Determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis*

A quantificação da matéria orgânica e dos sólidos voláteis foi feita por perda ao fogo e determina todos os elementos que se apresentam na fase sólida a temperatura ambiente e que entram em combustão e evaporam a altas temperaturas. A rotina do procedimento está esquematizada na Figura 11 e foi realizada no laboratório de geoquímica da Universidade de Brasília.

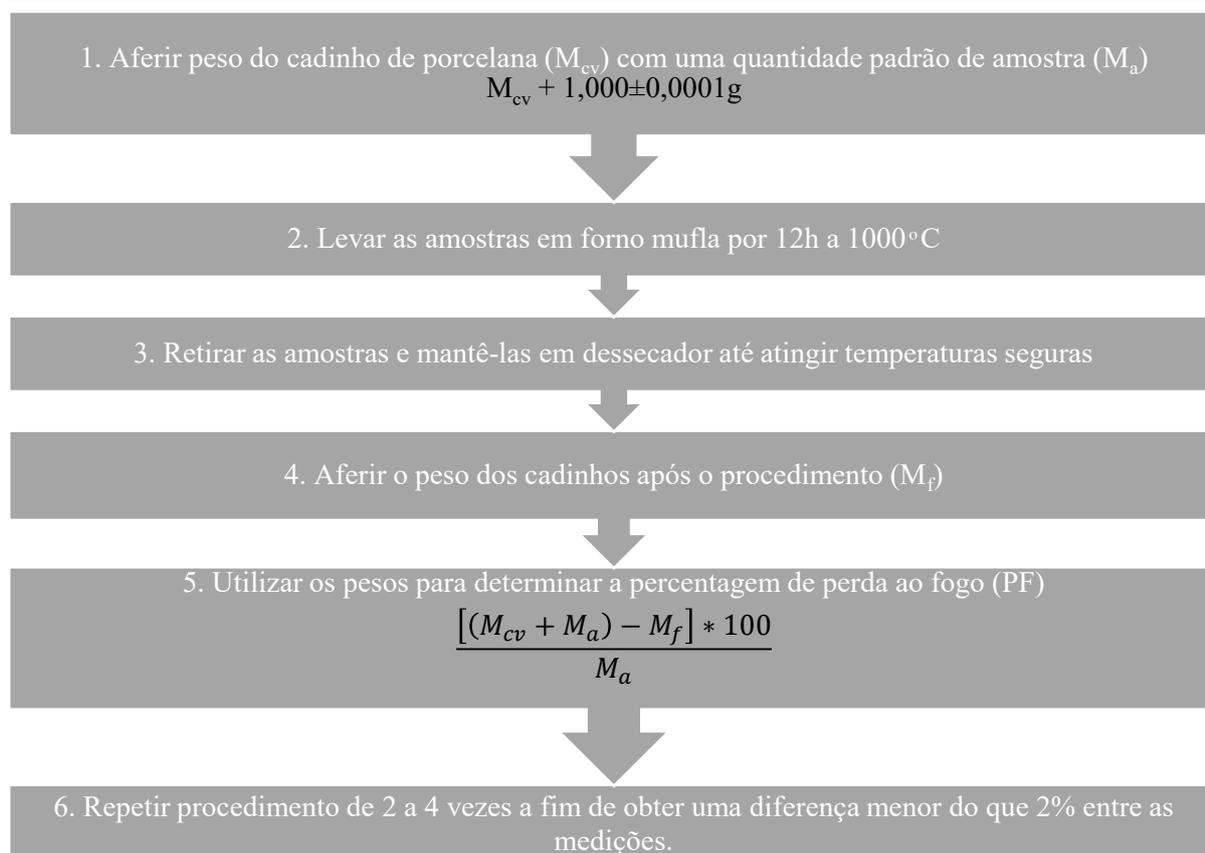


Figura 11 – Protocolo de determinação de perda ao fogo.

4.3.3. Determinação da geoquímica dos sedimentos

O método utilizado para a determinação dos elementos presentes nos sedimentos coletados foi a decomposição da amostra a partir da fusão com um fundente. O fundente utilizado foi o metaborato de lítio fundido em forno mufla com a amostra. Após a fusão o fluido é digerido em ácido clorídrico e diluído em água. Essa solução é analisada por um equipamento de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) da marca e modelo Agilent 5100 do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília – UnB. Os resultados são obtidos em mg/L e são convertidos para mg/Kg do óxido de cada elemento a partir da massa inicial utilizada para a fusão e do fator de óxido de cada elemento. O cálculo da percentagem é realizado a partir da massa e da percentagem de matéria orgânica e sólidos voláteis obtidos.

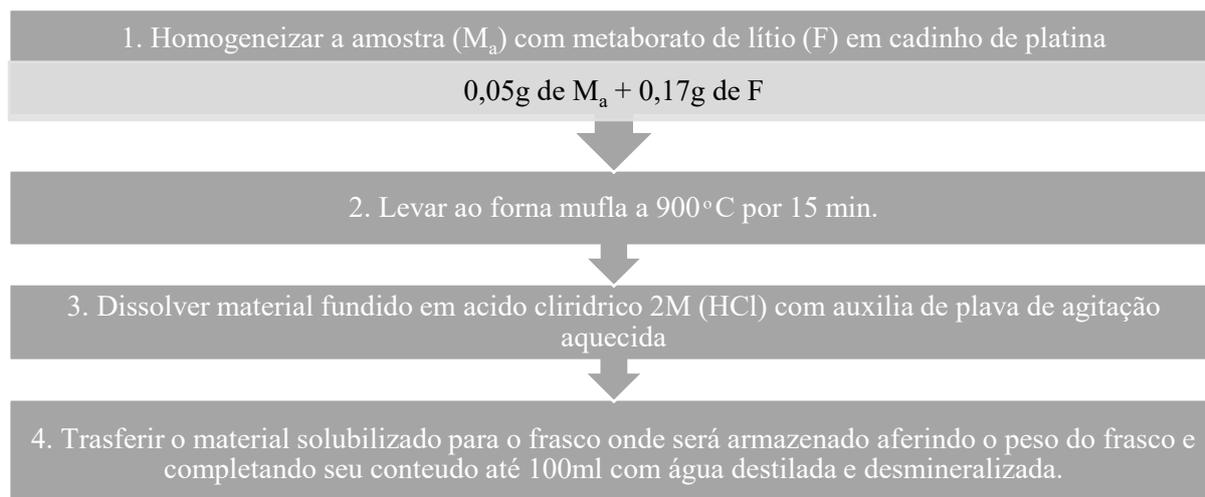


Figura 12 – Protocolo de decomposição da amostra por fusão.

4.3.4. Determinação de carbono e nitrogênio

Os teores de C e N nas amostras de solos foram analisados a partir de um método robusto de análise que utiliza os princípios de combustão a seco do material para a determinação desses compostos orgânicos. As amostras foram secas em estufa a 30°e posteriormente segregadas por meio de um gral de ágata e peneiradas em peneiras de 2mm de abertura. Uma porção de 50mg de amostra foi retirada e envolvidas em capsulas de estanho para catalisar o processo de combustão. Após a combustão total do material sólido, os gases liberados de CO₂ e NO são aferidos para a determinação de C e N, respectivamente, no analisador CHNS (Vario Macro, Elementar Analysensysteme, Hanau) do Laboratorio CNPAC da Embrapa.

4.3.5. Determinação Granulométrica

A análise granulométrica é baseada no método granulométrico designado como *Low Angle Laser Light Scattering* (LALLS) e tem como principio a proporcionalidade inversa entre o ângulo de difração e a dimensão da partícula. O equipamento utilizado para analise é o *Bettersize ST* do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília e o procedimento é subdividido em quatro etapas. A primeira etapa consiste na separação de 10 gramas de amostra que devem estar secas e destorroadas, essas amostrar são peneiradas em malhas de 2mm e 1mm. As frações de 2mm e 1 mm são pesadas e acondicionadas para a determinação da areia grossa a média, e as amostras enriquecidas em matéria orgânica são acondicionadas em recipientes de 50 ml e as pobres em recipientes de 15ml. A segunda etapa consiste na eliminação da matéria orgânica onde a amostra é umidificada com água destilada para a interação com 5ml de peróxido de hidrogênio em placa aquecedora a 50°C, após o fim da reação adiciona-se água destilada até o dobro do volume restante aquecendo a amostra a 100°C até a água chegar ao nível da amostra. A terceira etapa consiste na dispersão da amostra a partir do uso do dispersante



pirofosfato de sódio em uma banheira ultrassom em meio líquido por, no mínimo, 1 hora a 50 watts. E, finalmente a quarta etapa que consiste na análise no granulometro, no qual a amostra deve ser agitada antes da análise por 1 minuto e depois inserida no equipamento com colher ou pipeta até o nível de obscuridade de 5% a 10%.

4.4. Análises das soluções

4.4.1. Determinação de parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos aferidos foram temperatura, pH e alcalinidade nas soluções retiradas em diferentes tempos em cada sistema incubado. A titulação utilizada na determinação da alcalinidade foi feita pelo método manual que parte do princípio que todo o carbono na forma do ânion bicarbonato (HCO_3^-) se transforma em ácido carbônico (H_2CO_3) quando o pH é aproximadamente 4.

Os pHs das soluções foram medidos em laboratório no momento da amostragem utilizando um equipamento medidor multiparâmetros portátil de três canais da marca WTW modelo 3320 do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília.

4.4.2. Determinação de Ânions

As espécies aniônicas analisadas foram F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NO_3^- , elas foram quantificadas nas amostras coletadas utilizando o método de cromatografia iônica de condutividade suprimida. As amostras utilizadas não foram acidificadas, mas foram congeladas logo após a amostragem para evitar transformações aniônicas associadas a oxidação das espécies analisadas.

O equipamento utilizado foi o DIONEX, modelo ICS90 do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília, as amostras foram descongeladas antes do início de operação do aparelho e analisadas no mesmo dia, utilizando padrões e brancos para verificar a qualidade do resultado.

4.4.3. Determinação de Cátions

As espécies catiônicas foram determinadas a partir das alíquotas acidificadas retiradas de cada ensaio, da água intersticial coletada e das demais soluções amostradas no rio e nas várzeas durante as campanhas. As espécies analisadas foram Al (limite de quantificação – LQ min.: 0.05, max.: 12), Ca (limite de quantificação – LQ min.: 0.002, max.: 1,2), Fe (limite de quantificação – LQ min.: 0.05, max.: 12), K (limite de quantificação – LQ min.: 0.1, max.: 12) Mg (limite de quantificação – LQ min.: 0.05, max.: 3.5), Mn (limite de quantificação – LQ min.: 0.002, max.: 3.5) Na (limite de quantificação – LQ min.: 0.01, max.: 12), P (limite de quantificação – LQ min.: 0.02, max.: 3.5) e Si (limite de quantificação – LQ min.: 0.05, max.: 12). Essas alíquotas foram analisadas segundo elementos maiores, menores e traço em um



equipamento de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) da marca e modelo Agilent 5100 do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília – UnB.

4.5. Tratamento de dados

4.5.1. *Análise de Componentes Principais*

Por se tratar de observações com diversas variáveis, a técnica estatística utilizada será a de Análise de Componentes Principais (PCA) no software STATISTICA. Após essa análise foi possível observar a correlação entre os principais metais, cátions e ânions envolvidos nas reações a partir do gráfico dos principais fatores.

4.5.2. *Índice de Saturação*

O Índice de Saturação foi realizado utilizando o *software* programa PHREEQC versão 3 para Windows (Parkhurst & Appelo, 2013a), desenvolvido pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, no acrônimo em inglês). O índice é calculado a partir das concentrações dos elementos determinadas analiticamente definindo os produtos de atividade iônica e o seu logaritmo para cada elemento que combinado a uma base de dados de produtos de solubilidade determinam o índice de saturação. A partir disso é possível determinar se a solução está insaturada, saturada ou supersaturada em determinado elemento químico refletindo a solubilidade dos minerais que são compostos por esse conjunto de elementos.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos resultados obtidos parte da observação das modificações que ocorrem durante o processo de diagênese precoce para isso é necessário o conhecimento dos compostos iniciais, fase sólida e soluções, a partir do qual se inicia os processos diagenéticos. A comparação da mineralogia pré e pós ensaio permite acessar as mudanças mineralógicas que ocorrem ao longo do processo de diagênese precoce. A análise das soluções amostradas em cada etapa permite estudar as trocas de elementos e assim possibilitar a identificação das reações envolvidas nas interfaces sólidos-soluções-biota. Primeiramente serão estudadas as mudanças observadas na fase sólida, as lacunas geradas a partir dessa observação podem ser preenchidas com base na interpretação das alterações que ocorrem nas soluções a diferentes tempos de interação. As informações obtidas a partir da análise das soluções, sobrenadante e intersticiais podem trazer informações importantes e foram ponderadas a fim de satisfazer algumas dúvidas que foram geradas.

5.1. Fase sólida

A análise da fase sólida, conforme descrito no capítulo anterior, parte de duas observações complementares, mineralógica e geoquímica, relativas a facilidade com que os elementos presentes nas amostras sejam trocados ou não, ou seja, sobre a disponibilidade desses elementos e na abundância desses elementos nos sedimentos estudado. A análise mineralógica usada nesse estudo é qualitativa e semi-quantitativa evidenciando a forma na qual os elementos presentes se encontram na amostra e a análise de geoquímica total demonstra de forma quantitativa os teores dos elementos presentes na amostra.

5.1.1. Mineralogia

As fases minerais presentes no sedimento representam fatores chave nas reações de diagênese precoce, e conseqüentemente na disponibilidade e mobilidade dos elementos entre os diferentes compartimentos. A facilidade com que o elemento será trocado entre a fase sólida e a fase líquida depende da afinidade desse elemento com os diferentes compartimentos e de como esse elemento está distribuído dentro da estrutura dos minerais da fase sólida.

A assembleia mineralógica é idêntica nos sedimentos pré e pós ensaio. As mesmas fases minerais foram encontradas nos diferentes sistemas e ao longo do tempo. Todas as amostras apresentaram em sua composição mineralógica as seguintes fases minerais: quartzo (SiO_2), illita $((\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2)$, caulinita $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, feldspato $((\text{K},\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8)$ e esmectita $(\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (Tabela 1 – Composição mineral das amostras coletadas ao final do experimento definida por DRX. A sigla (tot) referente a amostra total, a sigla (n) é referente a fração argila da amostra e a sigla (eg) é referente a amostra solvata com etileno glic. Apesar

disso, algumas alterações relativas as proporções das fases minerais e relativas a presença de minerais interestratificados (i.e. minerais que apresentam a estrutura de dois minerais diferentes, considerados minerais transicionais) foi observada. As amostras totais IAS_i, IAA_i, IAV_i e IA1 a IA9 apresentam o quartzo como maior constituinte, enquanto o feldspato, a illita e a caulinita como constituintes menores e a esmectita como constituinte traço ou inexistente (amostra IA8). Em fração argila, a illita e a caulinita são os constituintes maiores, com exceção da amostra IAS_i com illita como constituinte menor. Quartzo é, em geral, constituinte menor, entretanto, em algumas amostras (IA4, IA7 e IA9) é constituinte maior e, na amostra IAS_i ocorre como constituinte traço. O feldspato e a esmectita são constituintes-traço ou inexistentes da fração argila, com exceção da amostra IA2, onde esmectita é constituinte menor (Tabela 1 e Figura X).

Tabela 1 – Composição mineral das amostras coletadas ao final do experimento definida por DRX. A sigla (tot) referente a amostra total, a sigla (n) é referente a fração argila da amostra e a sigla (eg) é referente a amostra solvata com etileno glicol, a sigla M é referente ao constituinte maior, m ao constituinte menor e tr ao constituinte traço.

| Amostra | Sme | Ili | Cal | Qz | Ab | Ili/Sme _(eg) | Cal/Sme _(eg) | Cal/Ili _(tot) |
|-----------------------|-----|-----|-----|----|----|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| IAS _{i(tot)} | tr | m | m | M | m | 2.07 | 3.04 | 0.92 |
| IAS _{i(n)} | m | m | M | tr | | | | |
| IA1 _(tot) | tr | m | m | M | m | 2.27 | 3.52 | 0.56 |
| IA1 _(n) | tr | M | M | m | m | | | |
| IA2 _(tot) | m | m | m | M | tr | 2.22 | 3.09 | 0.62 |
| IA2 _(n) | tr | M | M | m | m | | | |
| IA3 _(tot) | m | m | m | M | | 2.01 | 3.20 | 0.55 |
| IA3 _(n) | tr | M | M | m | m | | | |
| IAA _{i(tot)} | tr | m | m | M | m | 6.13 | 5.52 | 0.99 |
| IAA _{i(n)} | tr | M | M | m | tr | | | |
| IA4 _(tot) | m | m | m | M | | 20.07 | 16.81 | 0.80 |
| IA4 _(n) | tr | M | M | M | m | | | |
| IA5 _(tot) | tr | m | m | M | tr | 5.14 | 5.63 | 0.60 |
| IA5 _(n) | tr | M | M | m | m | | | |
| IA6 _(tot) | tr | m | m | M | tr | 13.09 | 11.65 | 0.91 |
| IA6 _(n) | tr | M | M | m | m | | | |
| IAV _{i(tot)} | tr | m | m | M | m | 3.75 | 5.90 | 1.03 |
| IAV _{i(n)} | tr | M | M | m | tr | | | |
| IA7 _(tot) | tr | m | m | M | tr | 3.17 | 4.97 | 1.01 |
| IA7 _(n) | tr | M | M | M | m | | | |
| IA8 _(tot) | tr | tr | m | M | tr | 4.17 | 7.11 | 1.04 |
| IA8 _(n) | | M | M | m | m | | | |
| IA9 _(tot) | tr | m | m | M | tr | | | |
| IA9 _(n) | tr | M | M | M | m | 9.33 | 9.19 | 0.71 |

Existem alguns métodos de refinamento que utilizam os dados difratométricos para determinação da quantidade de cada fase mineral na amostra, a técnica relativa a alguns desses refinamentos é extremamente robusta para a análises de estruturas cristalinas que sofrem pouca ou nenhuma modificação durante a diagênese precoce (Fazio, 2018; Mccusker et al., 1999; Young and Rietveld, 1995). No caso dos argilo-minerais, que sofrem alterações na distância



interlamelar com pequenas mudanças de força iônica ou do estado redox do sistema, esse tipo de análise não seria apropriado.

As razões a partir das intensidades dos picos possibilitam a comparação das modificações que ocorrem nas amostras a partir das proporções relativas de cada fase mineral. A razão entre a intensidade $d_{001} \sim 10\text{Å}$ da ilita e da $d_{001} \sim 17\text{Å}$ da esmectita e da $d_{001} \sim 7\text{Å}$ da caulinita e da $d_{001} \sim 17\text{Å}$ da esmectita na fração argila solvatada por etileno glicol variam numa escala de 2 a 20, enquanto a razão entre a intensidade $d_{001} \sim 7\text{Å}$ da caulinita e da $d_{001} \sim 10\text{Å}$ da ilita na amostra total variam na escala de 0.5 e 1. A razão entre a ilita e a esmectita, e a caulinita e a esmectita é utilizada devido a acurácia do posicionamento da esmectita na fração argila solvatada por etileno glicol, enquanto a razão entre a caulinita e a ilita na amostra total é utilizada com o objetivo de obter uma melhor representatividade da amostra nas proporções entre as argilas 1:1 e 2:1. É importante destacar que as reflexões características da esmectita que, quando ocorrem, são mal definidas assimétricas, largas e com baixa intensidade (Figura 13). Essa desconformidade apresentada nas reflexões da esmectita devem ser responsáveis pela variabilidade das razões entre a ilita e a esmectita.

Os valores das razões da ilita e caulinita com a esmectita apresentam comportamento semelhantes apesar da variância elevada entre eles. É possível observar um comportamento conservativo nas amostras do sistema IAS, na qual pouca variação é observada entre a amostra inicial e as repetições finais. Enquanto as amostras dos sistemas IAA e IAV apresentam mudanças nas proporções relativas que são mais intensas que nas amostras do sistema IAS.

A partir da observação das razões entre as intensidades deduz-se que a proporção relativa das fases minerais ilita e caulinita sugerem a transformação da caulinita para a ilita. Porém a relação entre a caulinita e a ilita com a esmectita sugerem a diminuição da proporção de esmectita e/ou o aumento da proporção de ilita e caulinita nos sistemas com maior aporte de matéria orgânica. Este tipo de transformação deve ser associado a transformação das argilas 1:1 para argilas 2:1, e assim a formação de um tetraedro de silício na estrutura dos minerais neoformados. Essa modificação mineralógica pode ser associada a maior disponibilidade de Si na solução (Secção 5.2.1), a possibilidade de um maior aporte de sílica na solução durante a experimentação explica as modificações nas proporções relativas calculadas. O excesso de silício na solução deve permitir a incorporação de um tetraedro de sílica na estrutura da caulinita formando minerais intraestratificados e até mesmo, argilominerais de estrutura 2:1 como os do grupo da ilita, processo associado a diagênese precoce, na qual os minerais neoformados dependem principalmente do fluido no qual interagem e da temperatura e pressão (Berner, 1980).

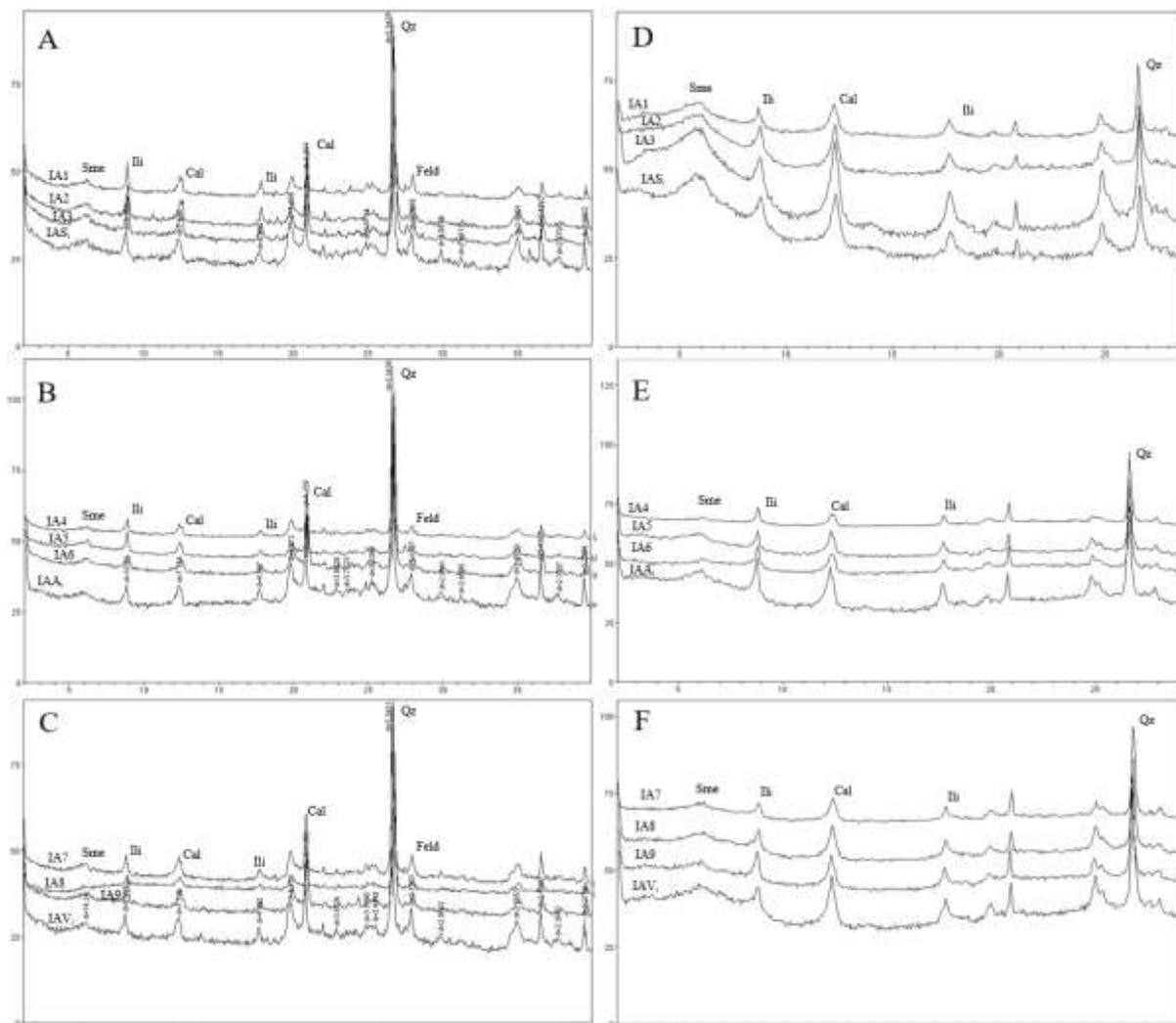


Figura 13 – Diagrama comparativo das amostras iniciais com as repetições das amostras finais na amostra total e na fração argila. As figuras A, B e C são referentes as amostras totais e as amostras D, E e F são referentes a fração argila das amostras.

5.1.2. Geoquímica

Os resultados de geoquímica total dos sedimentos pré e pós ensaios são apresentados na Tabela 2 - Quantidade de óxidos presentes nos sedimentos em porcentagem com suas respectivas médias (IAS, IAA E IAV) e desvios padrões (σ). É possível observar variações muito sutis nas concentrações dos elementos maiores, e variações maiores nos valores de perda ao fogo que corresponde aos compostos voláteis a altas temperaturas como gases e matéria orgânica. Para cada um dos sistemas (IAS, IAA e IAV) também é possível observar pouca variação entre as incubações de sistema aberto e as incubações de sistema fechado, portanto, foram consideradas repetições e as respectivas médias e desvio padrão foram calculadas.



Os óxidos de silício e alumínio são predominantes nas amostras iniciais (IAS_i, IAA_i e IAV_i) constituindo quase 80% dos componentes principais da amostra. Esses resultados estão de acordo com a natureza da amostra, as três amostras apresentam o mesmo arcabouço mineralógico (essencialmente formadas por quartzo e argilominerais) e diferem apenas na quantidade e no tipo de matéria orgânica ao qual foram misturadas, portanto, elementos pouco presentes ou inexistentes na matéria orgânica, como o silício e o titânio, se mantiveram semelhantes ou com variações muito pequenas nas três amostras. A perda ao fogo apresenta maior variação nessas três amostras, e mensura a quantidade de matéria orgânica presente em cada amostra, caracterizando bem a diferença das três misturas iniciais e o comportamento diferente do tipo de matéria orgânica em cada mistura.

De forma análoga, após as incubações, os três sistemas com diferentes quantidades de matéria orgânica apresentaram variações muito pequenas nas concentrações de óxidos e predominância em óxidos de alumínio e silício (Tabela 2). Isso é reflexo da composição mineral dos sedimentos da várzea compostos por caulinita e illita (seção 5.1.1) formados por tetraedros e octaedros de alumínio e silício, respectivamente. Apesar das variações não serem consideradas estatisticamente significativas, alguns padrões podem ser observados na quantidade de alguns óxidos. As concentrações de Al₂O₅, Fe₂O₃, MgO, Na₂O diminuem quando experimentadas nos sistemas IAA e IAV, e aumentam quando experimentada no sistema IAS quando comparadas com as concentrações antes da incubação. De forma contrária, o K₂O e a perda ao fogo são menores no sistema IAS do que no sistema IAA e IAV (Figura 14).

Como exemplo solubilização do Al₂O₃ pode estar sendo afetada quando ocorre a interação com a uma maior quantidade de matéria orgânica durante a incubação (IAA_f e IAV_f) sendo encontrado em proporções menores no sedimento, enquanto em condições com quantidades naturais de matéria orgânica, a concentração do alumínio é semelhante (Dupré et al., 1996). De forma correlata, porém em menor intensidade, esse padrão também pode ser observado no Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, MnO e P₂O₄, onde mesmo que em baixas quantidades esses óxidos apresentam-se em menor proporção nas amostras incubadas com um maior aporte de matéria orgânica.



Tabela 2 - Quantidade de óxidos presentes nos sedimentos em porcentagem com suas respectivas médias (IAS, IAA E IAV) e desvios padrões (σ).

| | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | Mn ₂ O ₃ | Na ₂ O | P ₂ O ₄ | TiO ₂ | SiO ₂ | PF | C/N | CIA | Al/Si | Ca/Al | K/Al | Mg/Al | Na/Al | |
|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--|
| | % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IAS _i | 18.73 | 0.73 | 7.58 | 2.53 | 0.87 | 0.11 | 0.71 | 0.43 | 0.76 | 55.29 | 12.3 | 8.04 | 78.150 | 0.383 | 0.053 | 0.106 | 0.070 | 0.053 | |
| IA1 | 19.59 | 0.71 | 7.67 | 2.56 | 0.91 | 0.12 | 0.78 | 0.46 | 0.81 | 53.82 | 12.6 | 7.42 | 78.545 | 0.412 | 0.049 | 0.102 | 0.070 | 0.056 | |
| IA2 | 18.89 | 0.67 | 7.54 | 2.53 | 0.88 | 0.12 | 0.70 | 0.44 | 0.73 | 54.71 | 12.8 | 8.04 | 78.715 | 0.391 | 0.048 | 0.105 | 0.070 | 0.052 | |
| IA3 | 19.29 | 0.69 | 7.69 | 2.58 | 0.90 | 0.12 | 0.71 | 0.41 | 0.80 | 54.47 | 12.3 | 8.42 | 78.721 | 0.401 | 0.048 | 0.105 | 0.071 | 0.051 | |
| IAS _f | 19.26 | 0.69 | 7.63 | 2.56 | 0.90 | 0.12 | 0.73 | 0.44 | 0.78 | 54.33 | 12.57 | 7.960 | 78.660 | 0.401 | 0.048 | 0.104 | 0.070 | 0.053 | |
| σ | 0.35 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.46 | 0.23 | 0.505 | 0.100 | 0.011 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | |
| IAA _i | 18.64 | 0.72 | 7.50 | 2.56 | 0.89 | 0.12 | 0.71 | 0.48 | 0.76 | 50.39 | 17.2 | 9.54 | 78.046 | 0.419 | 0.052 | 0.108 | 0.0725 | 0.053 | |
| IA4 | 17.59 | 0.69 | 7.06 | 2.41 | 0.86 | 0.11 | 0.67 | 0.49 | 0.84 | 53.84 | 15.5 | 11.00 | 78.021 | 0.370 | 0.053 | 0.107 | 0.074 | 0.053 | |
| IA5 | 17.89 | 0.67 | 7.55 | 2.43 | 0.86 | 0.12 | 0.68 | 0.48 | 0.71 | 51.12 | 16.5 | 10.50 | 78.232 | 0.396 | 0.051 | 0.106 | 0.073 | 0.054 | |
| IA6 | 17.71 | 0.69 | 7.15 | 2.42 | 0.86 | 0.11 | 0.68 | 0.51 | 0.72 | 69.14 | 17.5 | 11.06 | 77.986 | 0.290 | 0.053 | 0.107 | 0.073 | 0.054 | |
| IAA _f | 17.73 | 0.68 | 7.25 | 2.42 | 0.86 | 0.11 | 0.68 | 0.49 | 0.76 | 58.03 | 16.48 | 10.853 | 78.080 | 0.352 | 0.052 | 0.107 | 0.073 | 0.054 | |
| σ | 0.15 | 0.01 | 0.26 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.07 | 9.71 | 1.01 | 0.307 | 0.133 | 0.055 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | |
| IAV _i | 18.96 | 0.70 | 7.59 | 2.52 | 0.88 | 0.11 | 0.70 | 0.44 | 0.81 | 51.48 | 15.8 | 10.50 | 78.638 | 0.417 | 0.050 | 0.104 | 0.070 | 0.052 | |
| IA7 | 17.98 | 0.69 | 7.21 | 2.34 | 0.82 | 0.11 | 0.66 | 0.44 | 0.75 | 52.20 | 16.8 | 10.63 | 78.665 | 0.390 | 0.052 | 0.102 | 0.069 | 0.051 | |
| IA8 | 17.26 | 0.68 | 6.89 | 2.27 | 0.80 | 0.10 | 0.63 | 0.43 | 0.88 | 52.98 | 17.1 | 10.80 | 78.450 | 0.369 | 0.053 | 0.103 | 0.070 | 0.051 | |
| IA9 | 17.05 | 0.66 | 6.87 | 2.23 | 0.78 | 0.11 | 0.64 | 0.43 | 0.72 | 54.10 | 16.4 | 9.69 | 78.509 | 0.357 | 0.052 | 0.102 | 0.069 | 0.053 | |
| IAV _f | 17.43 | 0.68 | 6.99 | 2.28 | 0.80 | 0.11 | 0.64 | 0.43 | 0.78 | 53.09 | 16.76 | 10.373 | 78.541 | 0.372 | 0.053 | 0.102 | 0.070 | 0.052 | |
| σ | 0.49 | 0.02 | 0.19 | 0.06 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.08 | 0.96 | 0.33 | 0.598 | 0.111 | 0.017 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | |

A razão C/N é muito utilizada na caracterização do tipo de matéria orgânica presente nos sedimentos submersos correspondendo a qualidade do sedimento analisado. Essa razão determina se a matéria orgânica é composta por plantas vasculares com razões maiores que 20 ou por algas com razões entre 4 e 10 (Amorim, 2006; Meyers, 1994). As razões calculadas a partir dos sedimentos incubados mostraram valores que variam entre 7,9 e 8,42 caracterizando atividade fitoplanctônica no sistema IAS, assim como descrito por Amorim, (2006). O sistema IAA e IAV apresentam valores levemente mais altos dessas razões que variam entre 9,54 e 11.06, isso ocorre devido a mistura de diferentes fontes de matéria orgânica no solo. O sistema IAV_i tem a maior razão C/N entre os sistemas iniciais (=10.50), indicando a presença de matéria orgânica diferente das outras analisadas, que diminuem após a experimentação indicando um aumento de nitrogênio nos sólidos durante a decomposição da matéria orgânica. Em contra partida, o sistema IAA_i tem um valor menor da razão C/N do que o sistema IAV, que aumenta após a experimentação indicando um aumento na disponibilização de carbono para o sólido. Essas características particulares da matéria orgânica corroboram para a análise da dinâmica dos elementos durante a degradação da matéria orgânica.

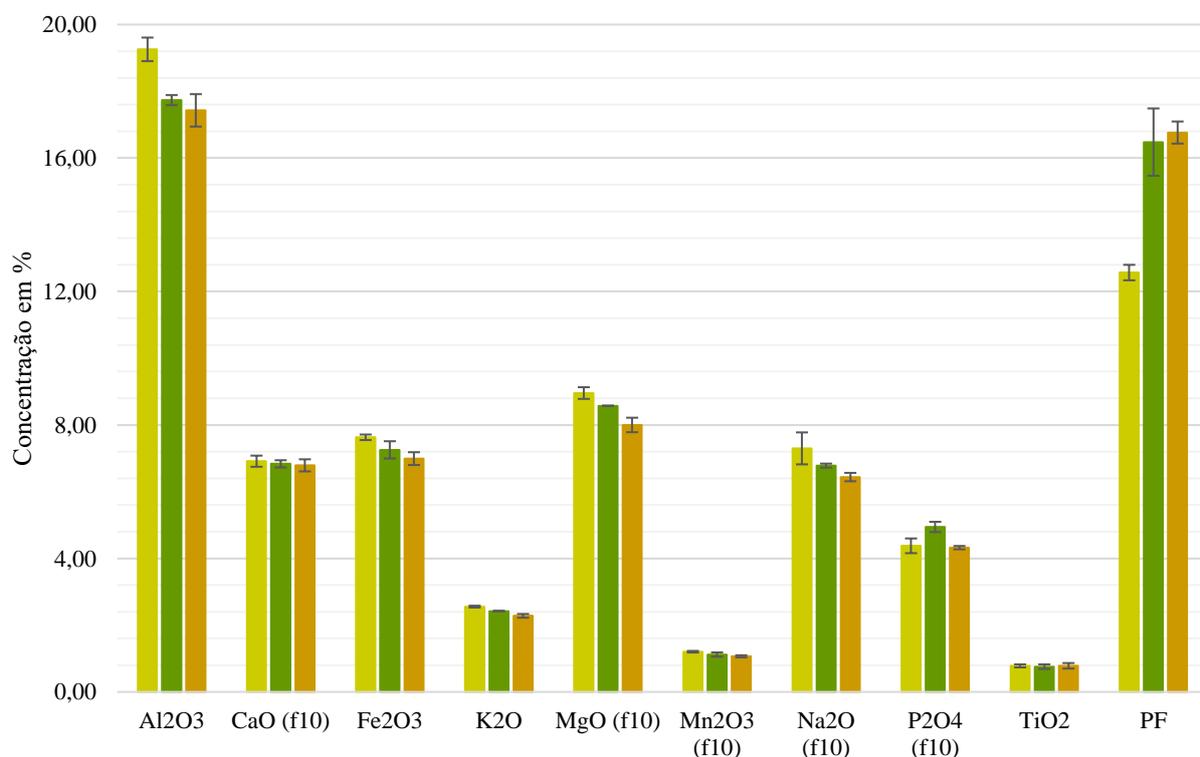


Figura 14 - Gráfico ilustrando as variações na quantidade de óxidos em cada sistema. Os óxidos que apresentam a sigla (f10) foram multiplicados por um fator 10 para uma melhor visualização comparativa. As barras de cor amarelas são referentes ao sistema IAS, as barras em verde aos sistemas IAA e as barras em laranja aos sistemas IAV.

A solubilidade dos elementos presentes no sedimento depende de inúmeros fatores que catalisam ou desincentivam esse processo e da afinidade de cada elemento com a solução na



qual interage em diferentes condições intempéricas. Alguns elementos são facilmente liberados em solução podendo ser usados como indicadores de fluxos de elemento entre os sólidos e a solução, assim como, as transformações minerais ocorridas para a liberação desses elementos em solução (Veizer and Mackenzie, 2013).

O índice de alteração química (CIA) é muito utilizado como um proxy intempérico de rocha e solos caracterizando uma média de grau de alteração para os minerais silicatados. O CIA é calculado a partir da equação 1 que utiliza as proporções moleculares de cada óxido, e apenas o cálcio proveniente de minerais silicatados, sendo necessária uma correção para minerais carbonáticos e fosfáticos. Altos valores de CIA indicam a remoção dos principais elementos solúveis, como o cálcio, sódio e potássio, em relação aos pouco solúveis como o alumínio, minerais pouco alterados apresentam valores baixos de CIA (Fedó et al., 2016; Nesbitt and Young, 1982; Young and Nesbitt, 1999).

$$CIA = \left[\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O} \right] \times 100 \quad (1)$$

O CIA calculado nos sedimentos do experimento apresentaram pouca modificação. Apenas no sistema IAS o desvio padrão é menor do que a diferença entre o sistema inicial e final, mostrando o aumento do CIA. Os sistemas IAA e IAV não apresentam modificações entre o sistema inicial e final significativas, mas apresentam mudanças significativas entre si, onde o sistema IAA tem valores menores e o sistema IAV valores semelhantes ao do sistema IAS. Materiais com valores mais elevados de CIA são compostos em sua maioria por minerais aluminosos secundários, porém os três sistemas apresentaram valores dentro da mesma escala comparativa de composição proposta por Nesbitt and Young, (1982), o que foi possível observar foi o comportamento semelhante entre o sistema IAS e IAV, e diferente do sistema IAA.

Bouchez et al. (2012) utiliza os elementos maiores que se solubilizam mais facilmente durante o intemperismo (Na, K, Mg, Ca) para correlacionar abundância no sedimento após processos intempéricos ocorrendo ao longo do curso dos Rios Solimões e Madeira, desde as nascentes até a sua confluência formando o rio Amazonas. As razões entre esses elementos e o alumínio são utilizados como um *proxy* da intensidade intempérica e dos fluxos desses elementos após a solubilização, já que o alumínio é um elemento maior insolúvel nessas condições de pH e Eh e é um dos elementos mais abundantes ao longo do percurso do rio Amazonas (Bouchez et al., 2011b; Dupré et al., 1996). A razão cátion/alumínio elevada indica a proximidade do ponto com a fonte do sedimento, ou seja, as nascentes do rio, enquanto uma



razão mais baixa indica dissolução mineral como mecanismo intempérico. As razões entre o alumínio e o silício foram usadas como um *proxy* químico do tamanho das partículas, na qual uma maior concentração de silício indica maior granulometria e o aumento da concentração de alumínio é considerada como de menor granulometria, quando a dissolução do quartzo não é observada (Figura 15).

Os dados obtidos neste trabalho foram plotados juntamente com os valores disponibilizados por Bouchez *et al.*, (2012), e condizem com a interpretação descrita por eles (Figura 15). Os dados deste experimento se posicionaram na porção descrita como mais a jusante em relação aos dados do rio Solimões e Madeira, também foram descritos como mais finos característicos de planícies de inundação como descrito na seção 2.5. De acordo com a fonte principal de sedimento, transbordamento a partir do Rio Amazona, os sedimentos da várzea de Curuai são silto-argiloso composto por aproximadamente 45% de argilas e 53.7 % de silte determinadas a partir da análise de grânulos. O sistema IAA apresenta a maior porcentagem de fração areia entre todos os sistemas com um média de 4.9%, enquanto as amostras iniciais e o sistema IAS apresentam em média 0.2% de fração areia. Em todas as amostras a predominância é da fração silte que representa 53.3% no sistema IAS, 55.8% no sistema IAA e 56.5% no sistema IAV.

O potássio e o magnésio apresentam razões mais baixas do que as coletadas por Bouchez *et al.*, (2012), indicando a dissolução mineral como um mecanismo durante o intemperismo ao longo do rio e dentro das planícies de inundação de minerais tais como feldspatos e esmectitas. O cálcio e o sódio, assim como descrito por eles, apresenta um comportamento diferente nos diferentes tributários do rio e no canal principal, as concentrações são mais altas em algumas porções mais a montante do que no canal principal que pode ocorrer devido a dissolução do plagioclásio e de carbonatos e evaporitos em pontos isolados na bacia, no caso exclusivo do cálcio. As concentrações mais baixas de Ca também podem estar associadas a realocação do cálcio da estrutura dos feldspatos para a estrutura de alguns argilo-minerais.

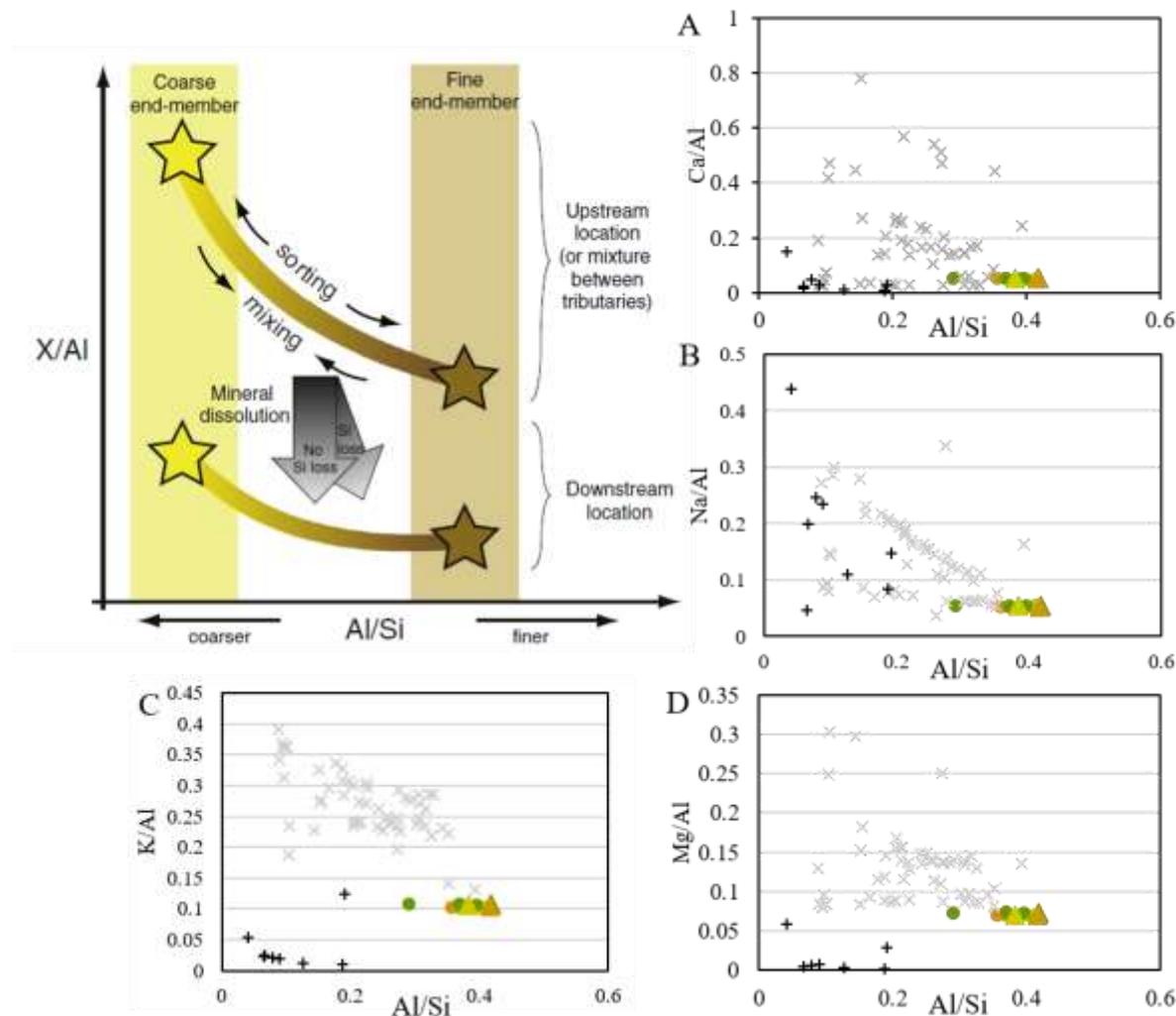


Figura 15 – Comparação das concentrações dos elementos dissolvidos dos sólidos obtidas neste trabalho com as exibidas em Bouchez et al., (2012). **A** – Diagrama conceitual onde Al/Si é usado como um *proxy* granulométrico e X/Al é usado como um *proxy* intempérico, no qual o elemento dissolvido X é normalizado pelo elemento insolúvel Al. **B**, **C**, **D** e **E** – Elemento dissolvido normalizado por Al versus Al/Si, os pontos em amarelo são referentes ao sistema IAS, os pontos em verde referente ao sistema IAA, os pontos em laranja referentes ao sistema IAV e o marcador em cinza são referentes aos dados exibidos em Bouchez et al., (2012).

Seguindo a mesma linha interpretativa de Bouchez et al., (2012), os dados das incubações foram plotados de forma a observar as variações entre os diferentes sistemas em si. As razões do potássio e o magnésio com o alumínio apresentam padrões semelhantes de distribuição, o sistema IAA é mais enriquecido em potássio e magnésio do que os sistemas IAV e IAS, o último apresenta concentrações intermediárias. A distribuição exibida nos gráficos com as razões de cálcio, sódio, manganês e ferro com o alumínio não possibilitaram uma discriminação de comportamento dos diferentes sistemas. As razões iniciais de Al/Si do sistema IAS são menores do que as razões finais, apontando um enriquecimento em silício no sistema ao longo do experimento. Enquanto as razões de cálcio, potássio e ferro com o alumínio são maiores em IAS_i do que em IAS_f, sugerindo a liberação desses elementos a partir das fases

solidas. Outra relação é observada nos sistemas IAA e IAV, as amostras iniciais apresentam razões Al/Si maiores que as amostras iniciais, indicando a liberação da sílica da fase sólida.

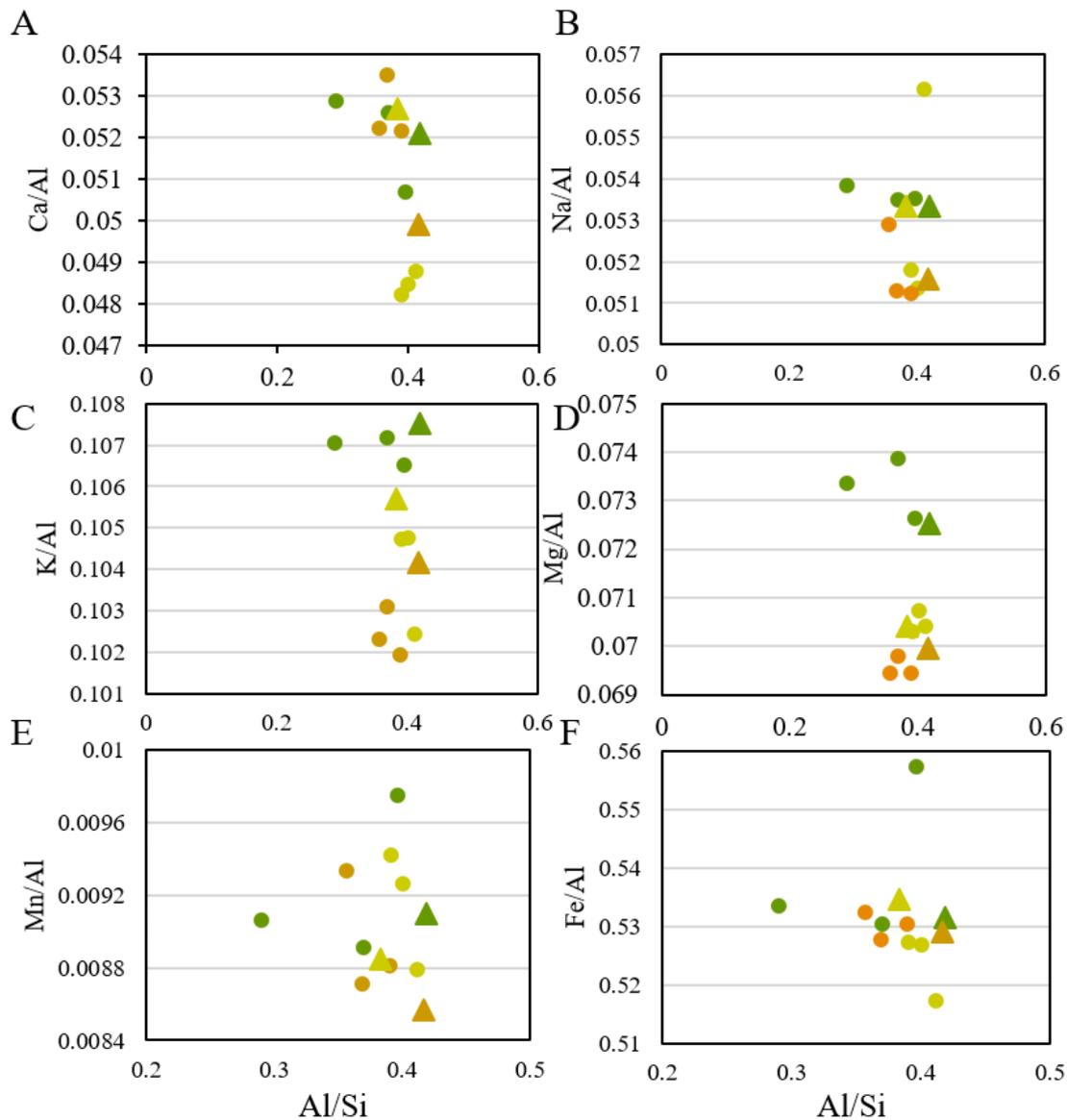


Figura 16 – Gráfico com a análise dos dados egrados neste trabalho a partir do proxy granulométrico e proxy intemperico proposto por Bouchez et al., (2012).

Considerando a incerteza da análise, as modificações nas concentrações não atingiram o limite de confiabilidade da análise, portanto as pequenas variações estão dentro dos erros metodológicos de aquisição de dados, em torno de 5%. Apesar das pequenas mudanças, alguns padrões similares de modificação para alguns elementos foram observados, como para o alumínio, o ferro, o potássio, manganês e sódio, ainda que em proporções distintas.

5.2. Soluções

Os elementos que foram solubilizados da fase sólida, foram quantificados nas soluções. Mesmo que em pequena concentração, o efeito que essas alterações reproduzem no



material dissolvido, i. e. nas soluções, é significativo, devido a sensibilidade dos fluxos de elementos nessa interface de análise. A sequestração pelos sólidos ou liberação desses elementos depende de diversos fatores que contribuem para a diagênese do material sedimentado. De fato, as soluções apresentam os elementos que foram liberados pela matéria orgânica ao longo da sua degradação, trocado com a solução pelos sólidos ou liberado a partir da dissolução de minerais. Dessa forma, a discussão dos resultados tem como objetivo interpretar e quantificar as alterações observadas na composição das soluções.

5.2.1. Geoquímica

Os resultados da composição das soluções das incubações são apresentados na Figura 17. As variações na concentração dos elementos ao longo do tempo permitem verificar que as alterações dessas concentrações de elementos dissolvidos desempenharam um papel mais visível que no compartimento sólido, os sedimentos. A distribuição dos elementos nas três repetições de cada sistema ocorreu de forma similar dentro de cada sistema. Apesar de só uma das repetições ter sido caracterizada como de sistema fechado, as trocas que as repetições com sistemas abertos tiveram com o meio externo não foram significativas, desta forma as três repetições foram consideradas como sistemas fechados com trocas com o meio externo consideradas desprezíveis. Os desvios padrões calculados a partir das três repetições de cada sistema são baixos, permitindo a utilização das médias para fins comparativos. É possível observar também que a maioria dos parâmetros aferidos em todos os sistemas atingiram um platô de equilíbrio, isto é, as trocas realizadas entre os sólidos e as soluções atingiram um estado onde a quantidade de reagentes e produtos amorteciam a velocidade das reações.

As parâmetros físico-químicos: pH e alcalinidade, atingiram o ponto máximo de reação com aproximadamente 20 dias de incubação nos sistemas IAA e IAV (Figura 17). Os valores de pH exibem uma rápida queda nas primeiras 24h de experimentação se tornando mais neutros a alcalinos que variam entre 6.51 e 7.80, e no decorrer da experimentação nos sistemas que interagem com um maior aporte de matéria orgânica, enquanto o sistema IAS se torna levemente mais ácido com valores que partem de 7.46 a 5.46 no desenrolar do tempo. De acordo, a alcalinidade se mantém constante no sistema IAS que diminuem de 51 mg/L a 4.83 mg/L, enquanto os sistemas IAA e IAV apresentam um aumento na capacidade de neutralização de ácidos que variam entre 51 mg/L a 1200 mg/L no sistema IAA e 43 mg/L a 445.6 mg/L no sistema IAV. A alcalinidade do sistema IAA apresenta o ponto máximo de reação aos 20 dias (=932.6 mg/L), a partir disso é possível observar a manutenção dos valores, ou até uma leve diminuição dos valores considerando o desvio padrão. Ainda que apresentem comportamentos similares, os sistemas IAA e IAV apresentam valores bem distintos de pH e alcalinidade, que



se diferenciam em uma proporção mais baixa no caso do pH, mas numa proporção na escala de centenas no caso da alcalinidade.

O comportamento do silício é bem similar nos três sistemas analisados. É possível observar um rápido crescimento na concentração atingindo o primeiro ponto máximo de concentração aproximadamente no mesmo tempo (15 dias) nos sistemas IAA e IAV com valores de 20.05 ppm e 15.91 ppm, respectivamente, e um pouco mais tarde (35 dias) no sistema IAS com valores de 21.53 ppm (Figura 17). Após uma queda na concentração, que atinge o mínimo aproximadamente aos 40 dias, os sistemas IAA e IAV apresentam um crescimento contínuo na concentração que é observado até o fim da experimentação, onde as concentrações são maiores no sistema IAA do que no IAV. O sistema IAS apresenta as concentrações mais elevadas de silício entre os três sistemas a partir de o 15º dia, que se mantêm elevados até o fim da experimentação. No caso do alumínio, as concentrações das soluções em todas as amostras de todos os sistemas permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento (<0.05 ppm) ao longo da incubação. Este resultado está de acordo com a baixa solubilidade do alumínio na faixa de pH neutro a básico. Isto indica que a especiação sólida do alumínio pode ter sofrido alteração, i.e. realocação entre diferentes fases minerais, mas que não foi liberado para a solução ao longo do processo de diagênese precoce.

A concentração de potássio nas soluções é muito maior no sistema IAA variando entre 0.78 ppm e 40.66 ppm do que nos sistemas IAS e IAV que variam entre 0.78 ppm e 2.81 ppm, e 0.78 ppm e 5.95 ppm, respectivamente. A concentração de potássio na solução inicial (rio Amazonas) são muito baixas, próximas ao limite de detecção (>0.1 ppm). No primeiro dia após o início dos ensaios já é possível observar um rápido aumento na concentração de potássio na solução. A amplitude desse aumento é maior nas incubações com adição de matéria orgânica animal. As concentrações atingem o máximo no 35º dia de incubação alcançando o platô de equilíbrio em todos os sistemas. O aumento na concentração é mais suave no sistema IAS e IAV.

O sistema IAS apresenta concentrações similares de ferro e manganês, elas são muito próximas do limite de detecção (>0.05 ppm e >0.002 ppm, respectivamente) e da concentração do rio Amazonas. Em contrapartida, a concentração desses elementos no sistema IAA aumentam rapidamente, no caso do ferro, a partir do 15º dia com valores que variam de n.d. a 0.10 ppm e do manganês desde o início da experimentação com valores que variam de 0.13 ppm a 1.11 ppm. Considerando os desvios padrões é possível inferir que a partir do 35º dia o sistema alcança o equilíbrio, dentro das incertezas geradas devido a análise. Nos ensaios do sistema IAV e IAS, as concentrações de ferro, se mantêm similares as concentrações do rio Amazonas com valores aproximados ao limite de detecção. E no caso das concentrações de



manganês o aumento da concentração se inicia nos sistema IAV a partir do 20º dia a alcança o equilíbrio no 35º dia com concentrações médias próximas a 0.9 ppm, O sistema IAS apresenta concentrações de manganês que variam entre 0.008 ppm e 0.35 ppm no início da experimentação que evoluem para concentrações muito próximas ao limite de detecção durante o final da experimentação

O ponto máximo de concentração do cálcio é aproximadamente entre os 20 e 35 dias com valores médios aproximados a 16.66 ppm no sistema IAS, 141,47 ppm no sistema IAA e 64,25 ppm no sistema IAV, a partir disso a concentração entra em equilíbrio em todos os sistemas, considerando os desvios padrões calculados. O sistema que apresenta a maior quantidade desse elemento em solução é o sistema IAA, seguido pelo sistema IAV que apresenta comportamentos similares com amplitudes distintas. O sistema IAS apresenta um aumento com comportamento quase linear com concentrações que variam entre 5.73 ppm e 21.58 ppm.

O sódio apresenta um aumento contínuo nas concentrações em solução em todos os sistemas analisados. O comportamento do sistema IAS e IAV são semelhantes, no qual as concentrações do sistema IAV são maiores que a do sistema IAS com concentrações que variam entre 0.11 ppm a 0.20 ppm, e 0.13 ppm a 0.37 ppm, respectivamente. Enquanto o sistema IAA apresenta concentrações mais elevadas que apresentam um rápido aumento durante os primeiros 20 dias com concentrações que variam entre 0.60 ppm e 1.87 ppm e se mantém em equilíbrio após o 35º dia com concentrações aproximadas a 2.09 ppm. A concentração da solução no tempo zero, relativa ao rio Amazonas, é elevada com concentrações iguais a 1.25 ppm que diminuem nas primeiras 24 horas e seguindo o comportamento descrito anteriormente.

A concentração de fósforo nos sistemas IAS e IAV são muito similares com valores que variam entre o limite de detecção (>0.02 ppm) e 0.38 ppm no sistema IAS e o limite de detecção e 0.07 ppm no sistema IAV, os desvios padrões dos dois sistemas se interceptam durante quase toda a experimentação, dificultando uma análise comparativa entre esses dois sistemas já que os valores são muito próximos. No sistema IAA, a concentração de fosforo tem um rápido aumento nos três primeiros dias de experimentação que partem do limite de detecção até 0.25 ppm, após esse tempo a concentração apresenta alcança o equilíbrio com valor médio aproximado a 0.23 ppm, muito maiores que o sistema IAS e IAV.

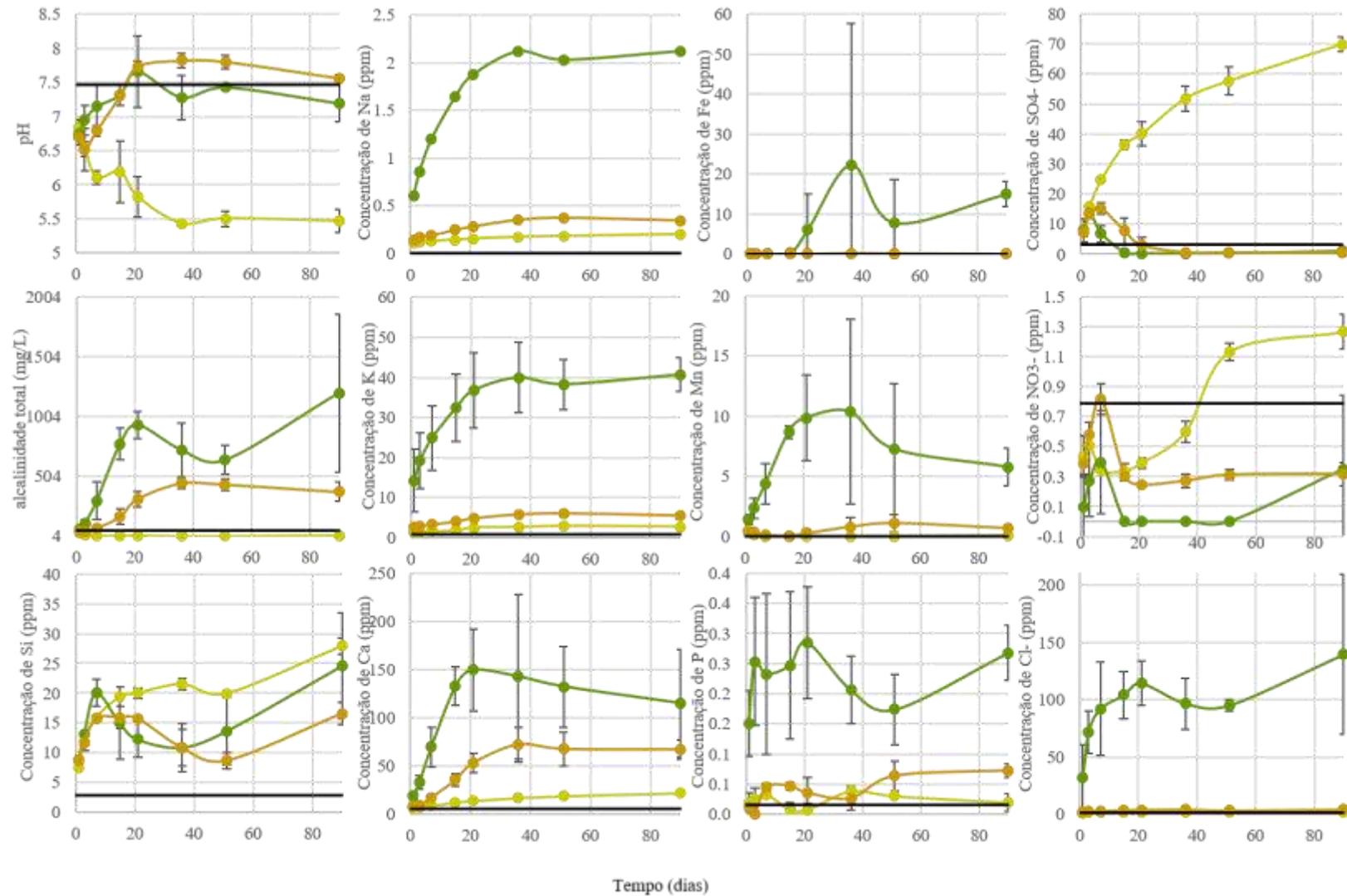


Figura 17 – Resultados dos parâmetros físico-químicos analisados nas soluções coletadas versus tempo de coleta. Linha em amarelo correspondem ao sistema IAS, linha em verde corresponde ao sistema IAA, linhas laranja corresponde ao sistema IAV e linha preta corresponde a água do rio Amazonas.



A concentração de cloreto nos sistemas IAS e IAV são baixas, próximas as concentrações iniciais encontradas no rio Amazonas, elas variam entre 1.37 ppm e 1.73 ppm no sistema IAS, e variam entre 1.37 ppm e 3.96 ppm no sistema IAV. O sistema IAA apresenta um rápido aumento na concentração de cloreto nos primeiros 20 dias que partem de 1.37 ppm no tempo zero a 114.16 ppm, seguida pela manutenção das concentrações em um estado de equilíbrio.

O comportamento do sulfato é bem distinto entre os sistemas com adição de matéria orgânica e não. O sistema IAS apresenta um aumento constante na concentração de sulfato que parte de valores de 3.16 ppm a 69.83 ppm. Enquanto os sistemas IAA e IAV apresentam um aumento nas fases iniciais que atingem o máximo no 5º dia de experimentação com concentrações de 13.46 ppm no sistema IAA, e o ponto máximo no 20º dia de experimentação com concentrações de 15.18 ppm no sistema IAV. O aumento é seguido pela redução até o equilíbrio em concentrações menores do que a solução inicial referente a água do rio Amazonas.

O comportamento do nitrato apresentou grande variação durante a experimentação. A solução inicial tem uma concentração de nitrato de 0.79 ppm, que diminuem nas primeiras 24 horas em todos os sistemas. No sistema IAS, as concentrações variam entre 0.43 ppm e 1.26 ppm, com um pico deslocado de concentração no sétimo dia de experimentação. Já no sistema IAV, as concentrações variam entre 0.38 ppm e 0.81 ppm até o sétimo dia de experimentação que reduzem até um equilíbrio de concentração média aproximada a 0.28 ppm. O sistema IAA a concentração de nitrato diminui de forma abrupta nas primeiras 24 horas de experimentação, apresentando um leve aumento até o sétimo dia que reduz até próximo ao limite de detecção até o final do experimento. O nitrogênio é bastante sensível a qualquer alteração das condições redox do ambiente, transformando-se em espécies químicas diferentes para cada condição físico-química no sistema.

A análise estatística de componentes principais evidencia algumas alterações concomitantes de comportamento dos elementos (Figura 18). A análise dos resultados de PCA comprova relações entre alguns elementos já observadas nos gráficos de concentração dos elementos individuais ao longo do tempo (Figura 17). É possível observar o agrupamento de alguns conjuntos de dados, assim como a não correlação entre alguns elementos. Como mostrados na Figura 19, a relação de correlação entre o ferro e o manganês com o nitrato e sulfato é parcialmente negativa, ou seja, a liberação de um desses elementos está ligada ao consumo outro na forma de reações sequenciadas ocorrendo de forma concomitante liberando outros compostos em solução.

A análise estatística feita nos três sistemas separadamente evidencia de forma mais clara as relações já observadas na análise conjunta dos dados (Figura 18). Na análise do sistema IAS, o pH e alcalinidade apresentam correlação parcialmente negativa com os cátions Si, K, Na, Mg, Ca e P, assim como, com os ânions sulfato, nitrato e cloreto, e uma correlação positiva com o Mn. Enquanto na análise do sistema IAA, há uma correlação negativa entre o sulfato e o nitrato e os outros parâmetros analisados, no qual o Fe, o Mn, o Ca e o Mg, se agrupam em um quadrante do gráfico, enquanto o Na, o K, a Si, o P, o cloreto, o pH e a alcalinidade se encontram em outro quadrante. A análise do sistema IAV se apresenta semelhante a do sistema IAA, com um melhor agrupamento da alcalinidade, pH, Mg, Ca, Na, K, e o isolamento do Mn e Fe, que apresentam comportamentos distintos.

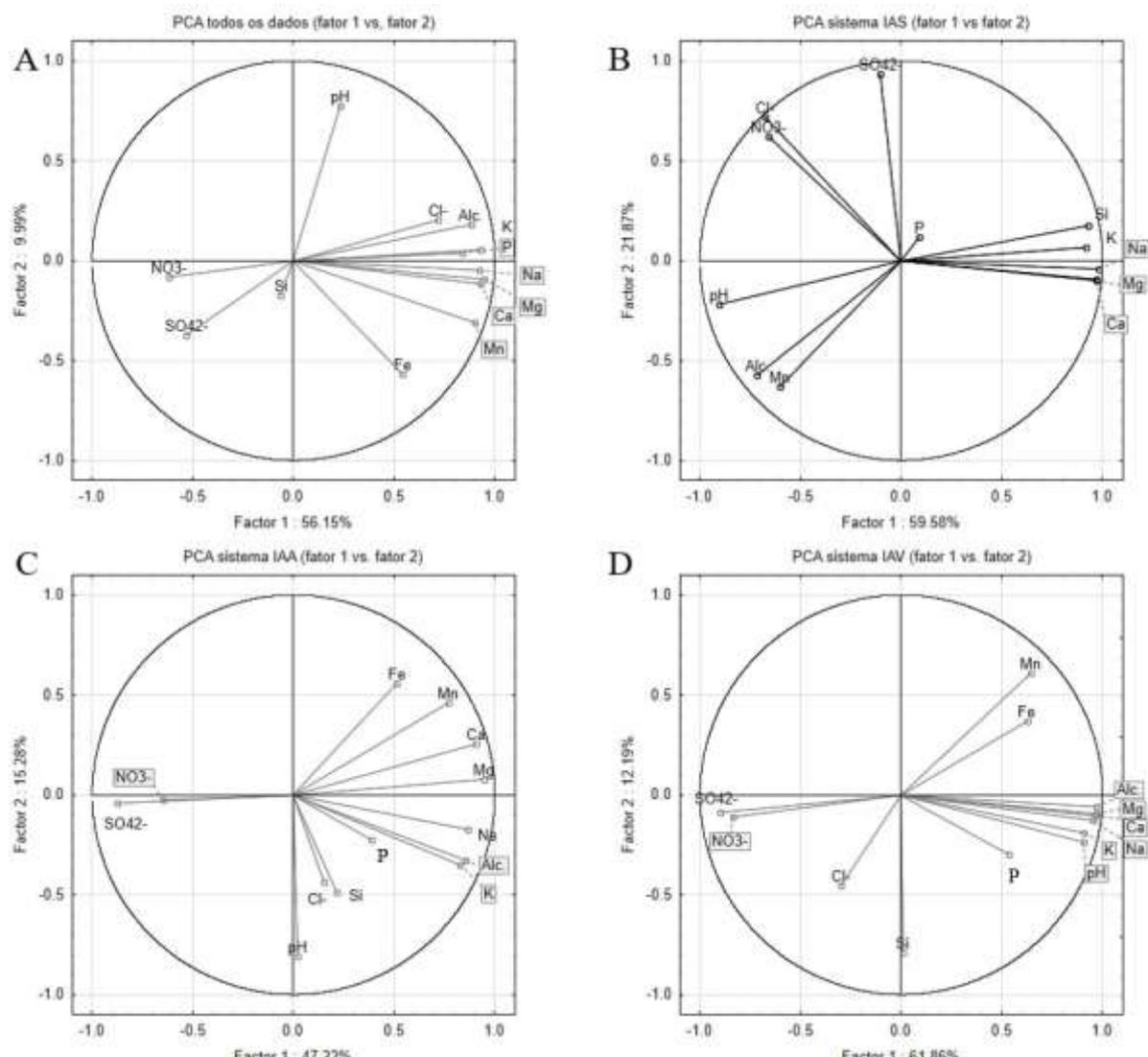


Figura 18 – Análise de componentes principais com todos os dados (A) e de cada sistema separadamente (B, C e D). B refere-se ao sistema IAS, C refere-se ao sistema IAA e D refere-se ao sistema IAV.

A forte relação de consumo entre o manganês e o sulfato é mais evidente no sistema IAS, onde o sulfato apresenta um aumento progressivo durante toda a experimentação e o

manganês apresenta concentrações muito baixas, inferior a medida inicialmente no rio Amazonas. Nos sistemas IAA e IAV, as concentrações de sulfato aumentam inicialmente e logo diminuem concomitantemente ao aparecimento de manganês e ferro (apenas no sistema IAA), aproximadamente no vigésimo dia de experimentação. A presença em solução de Mn e Fe sugere que o sistema atingiu condições redutoras logo nos primeiros dias de experimentação, a ausência de sulfato e nitratos também são evidências de condições redutores. A relação de liberação entre o manganês, ferro, sulfato e nitrato referem-se as reações de oxirredução em ambientes da interface subóxia-anóxica, na qual a disponibilidade de um dos compostos indica o conseqüente consumo do outro em reações simultâneas.

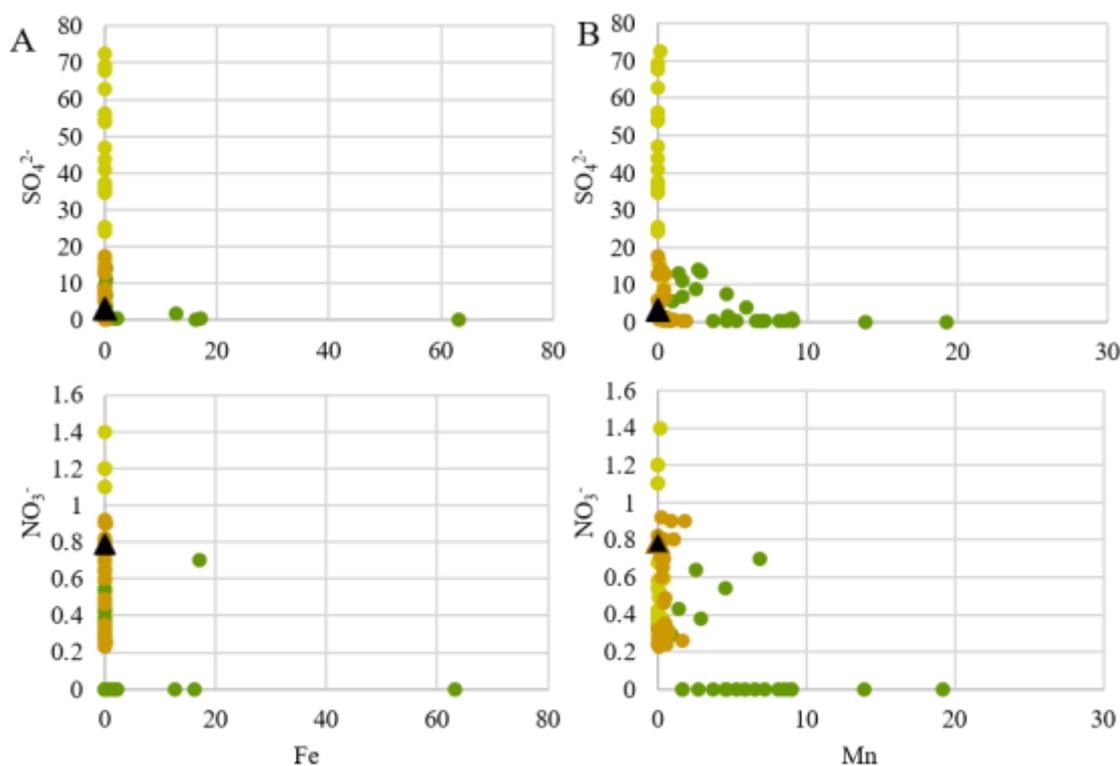
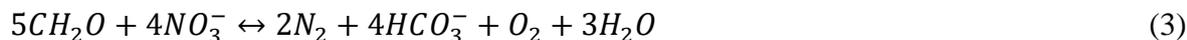


Figura 19 – (A) e (B) Gráficos mostrando o comportamento dos metais ferro e manganês, respectivamente, na presença de sulfato e nitrato na solução, os pontos em amarelo são referentes ao sistema IAS, os pontos em verde referente ao sistema IAA, os pontos em laranja referentes ao sistema IAV e o triângulo preto referente a solução inicial retirada do rio Amazonas.

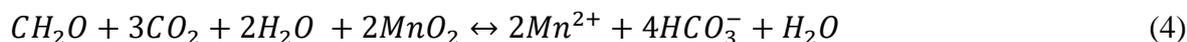
A degradação da matéria orgânica em associação com a disponibilidade de sulfato e nitrato libera bicarbonato em solução (equação 2 e 3). O aumento de bicarbonato em solução é observado nos valores de alcalinidade medidos ao longo do tempo. No sistema IAS, a alcalinidade apresenta valores baixos, demonstrando o consumo de HCO_3^- ao longo do tempo, e conseqüentemente um aumento progressivo de sulfato em solução. Nos sistemas IAA e IAV, mesmo que em proporções distintas, a liberação de bicarbonato é expressiva, chegando a um aumento de 20 vezes no caso do sistema IAA. E de forma análoga, as concentrações de nitrato



e sulfato em solução são reduzidas, em alguns momentos muito menores do que a solução inicial, referente ao rio Amazonas.



Prosseguindo as reações que se desencadeiam durante o processo de degradação da matéria orgânica, as equações 4 e 5 demonstram as reações que ocorrem durante o consumo da matéria orgânica juntamente a presença de hidróxidos de ferro e hidróxidos de manganês no material em suspensão particulado. O sentido reverso dessa reação demonstra o consumo dos íons manganês e ferro na presença de bicarbonato ocasionando a precipitação na forma de óxidos.



O sistema IAS apresenta concentrações muito baixas de ferro ao longo da experimentação, abaixo do limite de detecção, e a presença de ferro é observada apenas na solução inicial. As concentrações de manganês no sistema IAS aumentam em comparação a solução inicial nas primeiras 24 horas de experimentação, de forma simultânea, a alcalinidade diminui em comparação a solução inicial, sugerindo o consumo desses dois componentes para a precipitação de óxidos nas primeira 24 horas de experimento. Após esse momento, a alcalinidade alcança valores muito baixos acompanhadas das concentrações de manganês e ferro sugerindo a formação de óxidos segundo as equações descritas acima. Os sistemas IAV também apresenta concentrações baixas de ferro e manganês em solução que são acompanhadas de uma redução nos valores de alcalinidade nas primeiras 24 horas de experimentação, seguida pelo aumento em 10 vezes desse parâmetro. Já o sistema IAA, apresenta um aumento na concentração de ferro durante toda a experimentação, assim como a concentração de manganês e a alcalinidade.

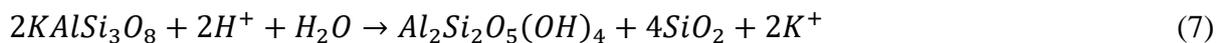
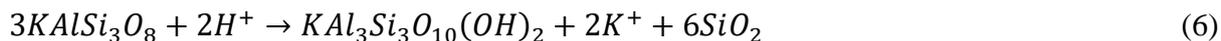
Os sistemas IAS e IAV apresentam alterações na composição das fases minerais e da solução esperadas para ambientes redutores, no qual a disponibilidade de sulfato e nitrato no início do experimento desencadeou a liberação de ferro e manganês após todo o consumo dos doadores de elétrons, i.e. sulfato, nitrato, óxido de ferro e óxido de manganês. Esse comportamento é mais evidente no sistema IAV do que no sistema IAS, já que a última apresenta concentrações de ferro abaixo do limite de detecção e concentrações muito baixas em solução, também demonstrado pelo aumento contínuo nas concentrações de sulfato. O sistema



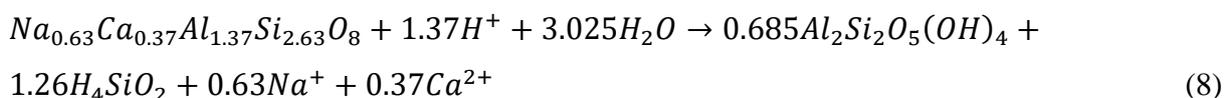
IAA, por outro lado, a partir do sétimo dia as concentrações de sulfato e nitrato são inferiores ao limite de detecção, e o aumento de ferro e manganês na solução se inicia após o consumo de enxofre e nitrato associado a um intenso aumento nos valores de alcalinidade. Essa relação é observada de forma mais nítida com as espécies do enxofre, as espécies envolvidas nas reações redox do nitrogênio são sensíveis e permutam entre suas formas com pequenas variações de pH e outros parâmetros físico-químicos (Gruber, 2008).

A liberação de alguns nutrientes é também favorecida a partir da degradação dos diferentes tipos de matéria orgânica. A literatura descreve alguns elementos como macronutrientes do solo para a biota, alguns desses elementos são o nitrogênio, enxofre e fósforo que fazem parte da estrutura orgânica, e o potássio e cloro que regulam os processos osmóticos e geram equilíbrio eletroquímico (Marschner, 2002). O comportamento da concentração de fósforo durante a experimentação mostra um aumento na escala de 10 vezes da concentração de fósforo no sistema IAA em comparação com a solução inicial. A partir disso infere-se que a matéria orgânica animal tem um grande potencial como fonte de fósforo nos solos. Os sistemas IAV e IAS apresentaram concentrações muito similares de fósforo, sugerindo que a principal fonte de fósforo seja a matéria orgânica animal. O cloreto e o potássio mesmo não sendo incorporado na estrutura da matéria orgânica apresenta grande afinidade com as estruturas orgânicas já que apresentam como principal função o equilíbrio eletroquímico em sistemas orgânicos. A concentração de cloreto no sistema IAS e IAV são muito baixas, e apresentam um comportamento bem distinto da concentração no sistema IAA, com concentrações elevadas. As concentrações de potássio apresentam comportamento semelhante ao cloro, no entanto a liberação de potássio em solução pode estar associada a outros fatores.

A relação entre o silício e os elementos solúveis (Ca, Na, K, Mg, Fe e Mn) apresenta uma correlação parcialmente negativa (Figura 18). A liberação de silício no sistema depende principalmente da solubilização dos minerais presentes, essa dependência explica a correlação entre o silício e os elementos que se solubilizaram durante o experimento (Figura 20). A hidrólise do feldspato, um dos minerais constituintes do sedimento incubado, disponibiliza em solução os elementos potássio, sódio, cálcio e silício em solução. A proporção em que esses elementos serão disponibilizados na solução dependerá da fase mineral que assumirá após a dissolução. A reação de transformação do feldspato para a ilita (equação 6) consiste em uma hidrólise mineral, na qual libera-se em solução a sílica, e íons potássio em solução. Outra repercussão da hidrólise é a transformação do feldspato em caulinita com a produção de sílica e íons potássio (equação 7) (Worden and Barclay, 2003).



Se o feldspato a ser intemperizado for o plagioclásio as transformações ocorrem segundo a equação 8, no qual os íons sódio e cálcio são disponibilizados em solução a partir da sua transformação em caulinita (da Costa et al., 2018). As esmectitas portam o magnésio e o ferro dentro do espectro composicional em diferentes proporções, podendo também ser as fontes de magnésio e ferro presentes em solução a partir da transformação da esmectita em outros argilominerais como a caulinita (Deer et al., 1966).



Os valores de pH aferido nas soluções representam estatisticamente um controle das reações a partir da quantidade de íons H^+ disponíveis em solução. A grande maioria das reações envolvidas na degradação da matéria orgânica libera íons H^+ em solução, enquanto as equações de intemperismo consomem esses íons. As equações descritas anteriormente explicam o comportamento distinto das curvas de pH entre os diferentes sistemas. Essa relação é observada de forma clara no gráfico de pH na Figura 17, no qual os sistemas IAV e IAA apresentam a diminuição do pH da solução devido ao consumo de íons H^+ durante os processos intempéricos, enquanto o sistema IAS apresenta o aumento de pH sugerindo a menor intensidade das reações intempéricas.

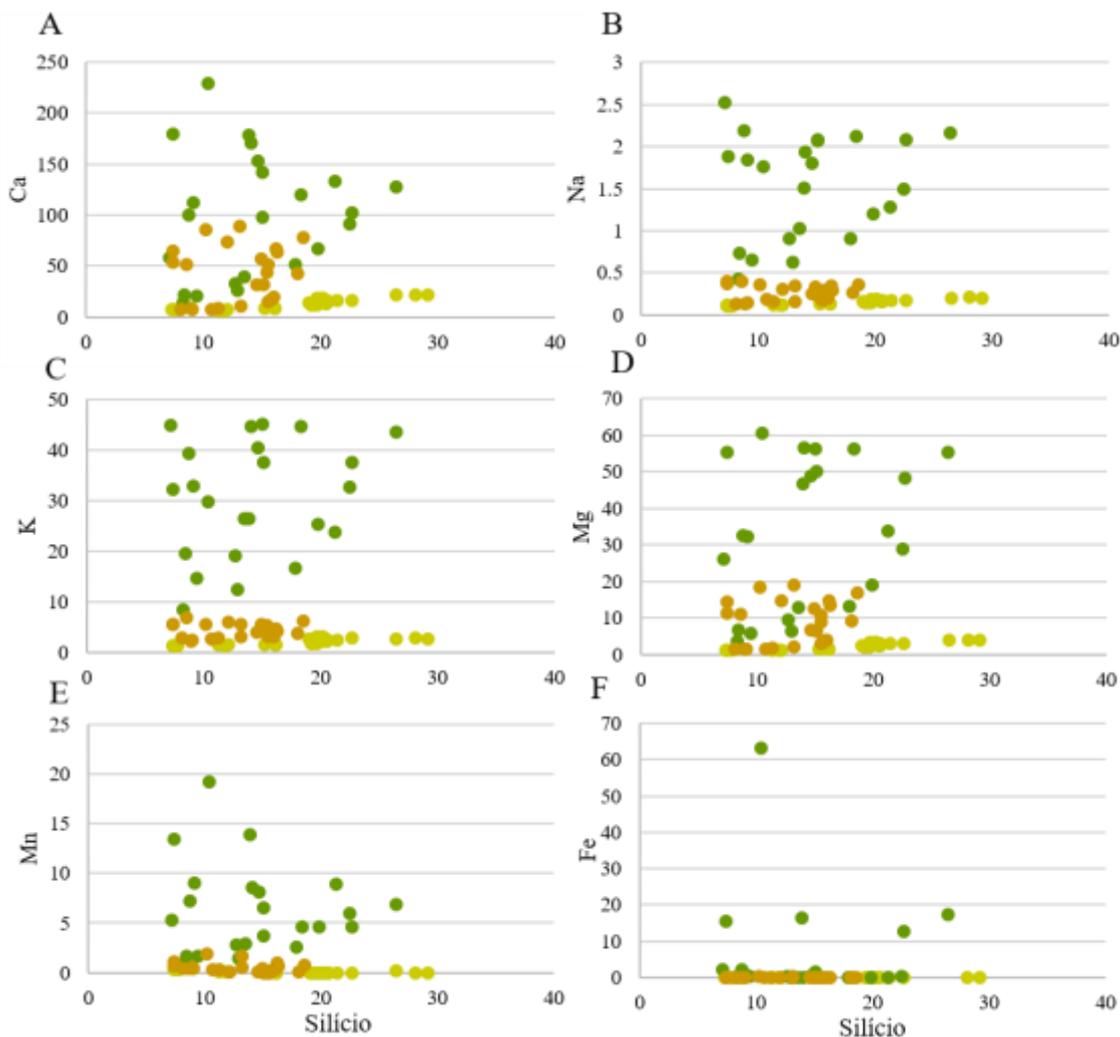


Figura 20 – Relação entre o silício e os outros elementos analisados principais constituintes do arcabouço mineralógico dos sedimentos analisados.

A Figura 21 mostra o perfil composicional da água intersticial coletada *in situ*. Esse perfil faz um paralelo entre as concentrações obtidas em laboratório durante o experimento com uma escala temporal e as concentrações reais obtidas a partir da interface sólido-solução representada pela água intersticial em um só momento. A camada mais superficial do solo é a mais afetada pelas reações de diagênese precoce, isso porque em solos alagados, as camadas mais profundas tem pouca influência das reações controladas pela oxidação e redução de elementos (Ponnamperuma, 1972). É possível observar de forma mais evidente o comportamento do cálcio *in situ* de acordo com o previsto durante a incubação, de forma análoga é possível observar o aumento dos outros cátions analisados nas soluções como o silício, o ferro, o magnésio, o manganês e potássio. O comportamento do alumínio é similar ao observado na experimentação, é pouco solubilizado, apresentando concentrações muito baixas.

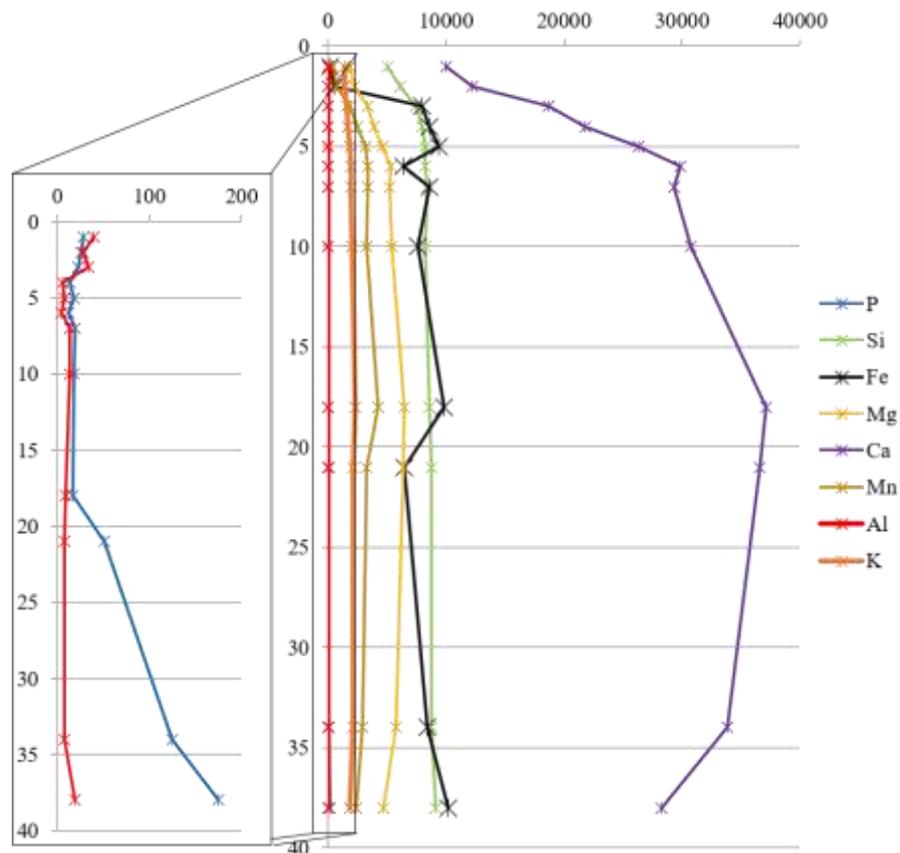


Figura 21 – Composição da água intersticial retirada a partir de uma coluna de sedimento da varzea, as concentrações foram medidas em ppb.

5.2.2. Índice de saturação

Para auxiliar na interpretação e principalmente na relação entre as alterações observadas na escala dos sólidos e das soluções, o cálculo do índice de saturação foi realizado nas médias de cada sistema nas amostras do 20º dia de incubação. A partir dessa data a grande maioria dos elementos já apresentam concentrações máximas ou próximas ao máximo alcançado durante toda a incubação. O índice de saturação indica a estabilidade de cada mineral nas condições de pH, Eh, e temperatura a partir das concentrações dos elementos analisados em solução. Em outros termos, esse índice permite verificar para cada mineral considerado (em função da composição da solução) se haverá dissolução ou precipitação do mineral.

O índice de saturação das fases minerais carbonáticas (rodocrosita, calcita, aragonita e dolomita) indicam a predisposição a precipitação dessas fases nos sistemas IAA e IAV. De acordo com o maior valor de alcalinidade e concentrações de cálcio, manganês e magnésio, os carbonatos de manganês e magnésio (rodocrosita e dolomita) apresentam índices de saturação mais elevados no sistema IAA que no sistema IAV, enquanto os índices no sistema IAS e no rio Amazonas são negativos, indicando a instabilidade desses minerais em condições naturais. Os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês também apresentam índices de saturação muito



elevados que podem indicar a predisposição a precipitação desses minerais em todos os sistemas, inclusive no ambiente natural do rio Amazonas, o índice de saturação calculado para a hematita é bem elevado, apesar da baixa concentração de ferro nas soluções.

Os argilominerais caulinita e ilita apresentam índices de saturação que apresentam relação próximas a esperada devido a análise dos outros compartimentos analisados. O índice de saturação calculados para a caulinita são positivos em todos os sistemas, e no sistema IAA esse índice é mais elevado. A ilita apresenta valores negativos nas soluções do rio Amazonas e do sistema IAS, e positivo nos sistemas com adição de matéria orgânica. O índice de saturação dos argilominerais mostra que a estabilidade dos argilominerais 1:1 existe em quaisquer dos sistemas, enquanto essa estabilidade só é alcançada nos argilominerais 2:1 no sistema IAA e IAV, indicando o favorecimento na formação de argilas 2:1 nos sistemas IAA e IAV no qual a disponibilização de elementos em solução é maior.

Tabela 3 – Índice de saturação dos minerais no 20º dia de incubação.

| | Quartzo | Calcetonia | Rodocrosita | Calcita | Aragonita | Dolomita | Goethita | Hematita | Gibsitita | Pirolusita | Caulinita | Ilita |
|--------------|---------|------------|-------------|---------|-----------|----------|----------|----------|-----------|------------|-----------|-------|
| Rio Amazonas | -0.41 | -0.82 | -1.66 | 1,24 | -1.38 | -2.91 | 7.51 | 17.05 | 0.45 | -9.72 | 0.92 | 3.16 |
| IAS | -0.59 | -1 | - | 3.27 | -3.4 | -6.85 | - | - | 1.41 | - | 2.48 | 2.95 |
| IAA | 0.15 | -0.25 | 2.2 | 1.37 | 1.24 | 2.7 | 9.27 | 20.59 | 0.98 | -5.77 | 3.11 | 1.68 |
| IAV | 0.25 | -0.15 | 0.57 | 0.71 | 0.57 | 1.19 | 6.85 | 15.76 | 0.50 | -6.71 | 2.36 | 0.39 |

5.3. Modelo biogeoquímico

As proporções das fases minerais e as concentrações dos elementos trocados entre os sólidos e as soluções dentro dos sistemas analisados abriram diversos questionamentos quanto ao fluxo dos mesmos dentro de cada sistema. Os questionamentos levantados compreendem o balanço químico dos elementos entre os sólidos e as soluções em associação ao papel da biota dentro dos sistemas. Os ganhos e as perdas assumem diferentes proporções dependendo do tipo de parâmetro analisado e em qual compartimento esse parâmetro foi analisado.

O estudo dos fluxos biogeoquímicos se inicia a partir do estudo hidrológico das várzeas. O estudo compreende o entendimento dos ciclos de enchente, cheia, vazante e seca. Esses ciclos determinam o ponto inicial das reações, o momento no qual a primeira reação se inicia e dá seguimento para toda a cadeia de reações subsequente até a estabilização do sistema. Ao longo da cheia os sedimentos e a matéria orgânica particulada vão se acumular no fundo da várzea. Durante este período, as reações de diagênese precoce vão alterar a composição do



sedimento e por consequência da solução da coluna de água. O ponto final das reações ocorre quando na fase seca, o *flush* da água armazenada é lançado no rio Amazonas provocando a re-suspensão da maior parte dos sedimentos acumulados durante a cheia que são levados com a água (Bonnet et al., 2008).

As técnicas de análise apesar de robustas, em alguns casos, não apresentaram acurácia para determinar modificações muito pequenas. Os sedimentos apresentaram poucas mudanças mineralógicas, em contrapartida, as soluções mostraram o grau de modificação que ocorreu em cada sistema. Como descrito na secção acima, as soluções apresentaram concentração elevadas de alguns elementos, indicando que as reações de diagênese precoce e de degradação da matéria orgânica desempenharam um papel importante na liberação desses elementos.

As reações de degradação da matéria orgânica demonstraram uma relação sequenciada entre o consumo da matéria orgânica e a liberação de ferro e manganês em solução. Essas reações são dependentes da temperatura, pH, do tipo de matéria orgânica envolvida determinando as etapas do processo de digestão anaeróbica de compostos orgânicos (Rajeshwari et al., 2000; Stronach et al., 1986). A ausência de ferro e manganês nas soluções do sistema IAS indicam que as reações nesse sistema não alcançaram a saturação nos reagentes envolvidos na liberação de ferro e manganês em solução. Independente da fonte da matéria orgânica, a adição de matéria orgânica no sedimento natural ocasionou a amplificação dos processos de degradação possibilitando solubilização de ferro e potássio, possivelmente presente como material em suspensão particulado da solução inicial. A alcalinidade foi um parâmetro guia no entendimento dos fluxos dos elementos durante a matéria orgânica já que o bicarbonato era liberado nas reações envolvidas.

A degradação da matéria orgânica também possibilitou a liberação dos elementos que a compõem, como é o caso do sulfato, nitrato e fosforo. A partir das concentrações aferidas é possível inferir que a matéria orgânica animal apresenta maior concentração de fosforo em sua composição, isso porque as concentrações de fosforo são maiores no sistema IAA e semelhante entre o sistema IAS e IAV. O mesmo acontece com o cloreto. De acordo com os processos descritos por Stronach et al., (1986), sugere-se que as reações alcançaram a etapa de gênese de metano.

As reações intempéricas afetam principalmente os feldspatos presentes no sedimento incubado. A liberação de cálcio, sódio e potássio seguem alinhadas a liberação de sílica para as soluções, esse padrão também é observado na análise geoquímica dos sedimentos corroborando com a ideia de que a fontes desses elementos é mineral. Essas reações tem como um dos



reagentes os íons H^+ , portanto a alcalinização dos sistemas IAV e IAA é outra evidência do intemperismo do feldspato.

O efeito do tipo de matéria orgânica adicionado também pode ser observado durante a experimentação. As modificações no sistema com adição de matéria orgânica vegetal eram menos intensas do que efeitos produzidos nos sistemas com adição de matéria orgânica animal. Em todos os casos, a presença de matéria orgânica animal amplificou a liberação de elementos na solução.



6. CONCLUSÕES

É um desafio quantificar as transformações da matéria e a dinâmica dos elementos que ocorrem dentro de um sistema natural no qual inúmeros fatores exercem um diferente papel. Em ambiente dinâmico e com grandes variações como as várzeas, esse desafio se torna ainda maior. Os compartimentos que formam esses ambientes se alteram a cada pequena mudança nas características físico-químicas, sedimentares e hidrológicas, dificultando a análise dos principais fatores que envolvem os processos envolvidos. O ponto chave na análise desses processos deve partir do material mais representativo que é inserido e retirado desse sistema de forma cíclica. Este estudo teve como foco caracterizar e compreender a dinâmica dos materiais que entram na várzea, as modificações que ocorrem nesses materiais durante período de reclusão nos lagos e caracterizar o material residual na várzea. Na várzea Lago Grande de Curuai esse papel é exercido pelo rio Amazonas, principal fonte de água e material em suspensão, e a única saída dos sedimentos depositados e transformados a durante a fase enchente nos lagos (Bourgoin et al., 2007). Bonnet et al., (2008), Bouchez et al., (2012, 2011b, 2011a) e Bourgoin et al., (2007) descrevem a importância dos fluxos no rio Amazonas para o entendimento dos fluxos nas várzeas em que o rio atua.

O experimento em cadeia, ou os reatores de *batch*, auxiliam na observação sequenciada das modificações que ocorrem em sistemas sensíveis como este, possibilitando a interpretação e quantificação da dinâmica dos elementos entre os diferentes compartimentos envolvidos no sistema. Uns dos objetivos deste trabalho era, a partir do uso de reatores em sequência, aprimorar o conhecimento a partir das modificações mineralógicas e geoquímicas que ocorrem na interface sólido-solução em ambientes alagados amazônicos compreendendo os processos e reações envolvidos. Os três sistemas analisados apresentaram mudanças pouco significativas na fase sólida, isso porque a magnitude das alterações não é tão alta para ser discriminada a partir das técnicas analíticas de análise da mineralogia (DRX) e da composição total dos sedimentos (digestões ácidas seguidas de análise por ICP).

A fase líquida, em contrapartida, evidenciou as reações de degradação da matéria orgânica e intempericas desde o primeiro dia de contato entre o sólido e as soluções. Essas reações são características da diagênese precoce (Berner, 1980) e da dissolução e precipitação de minerais neoformados. Mudanças pequenas no compartimento sólido geram alterações significativas nas soluções, que são monitoradas ao longo do tempo pela análise dos parâmetros físico-químicos e nas concentrações dos elementos-chave. Os elementos analisados tiveram comportamentos diferentes a depender do tipo de material sólido que foi incubado, mostrando reatividades altas entre o sólido e a solução. Essas reações são altamente controladas pelos



microrganismos e dependem, principalmente, das condições de oxido-redução do meio. Os parâmetros físico-químicos, como pH e alcalinidade, e a concentração dos elementos Ca, Na, K, P, e Si apresentaram modificações contínuas durante o período de experimentação, aproximando-se a um platô de equilíbrio entre o 20º e 35º dia de experimentação. No entanto, a disponibilização de alguns elementos em diferentes sistemas ocorre apenas a partir do 20º dia como é o caso do Fe em todos os sistemas e o caso do Mn nos sistemas IAA e IAV. O sistema IAS apresenta valores de pH ácidos durante toda a experimentação e valores de alcalinidade baixos, enquanto os sistemas IAA e IAV apresentam valores de pH neutros a alcalinos e alcalinidade elevada. Com exceção do silício, a concentração dos elementos no sistema IAS são baixas, isto é, a disponibilização de alguns elementos na várzea é baixa em quantidades normais de matéria orgânica, o oposto é observado nos sistemas IAA e IAV. Os elementos Na, Ca, K, P, Fe e Mn apresentaram um maior aumento nas concentrações nos sistemas com o sedimento com aporte de matéria orgânica animal. Nos sistemas com aporte de matéria orgânica (IAA e IAV), a diminuição das concentrações de sulfato e nitrato demonstra que os processos de oxido-redução foram mais intensos. No caso do Fe, esse elemento apenas compõe a solução no sistema IAA, no qual a amplitude das reações de oxi-redução foi ainda mais intensas. Apesar das proporções entre a quantidade de matéria orgânica e sedimento utilizados neste experimento serem elevadas, elas mostram de forma acentuada as reações que se promovem a partir da modificação do ambiente natural com quantidades típicas de matéria orgânica para um ambiente com desmatamento excessivo, no caso do sistema IAV, e um ambiente com pecuária extensiva, no caso do sistema IAA. Estes resultados sugerem que as modificações ambientais (desmatamento, agropecuária) na bacia hidrográfica da várzea mas também a escala da bacia amazônica modificam a qualidade das águas mas também dos sedimentos transitando pelas várzeas. De fato, os aportes de matéria orgânica vegetal e animal devem amplificar/magnificar as reações de diagênese.

Outro objetivo deste trabalho era desenvolver indicadores que caracterizem as soluções e os sedimentos da várzea e do rio Amazonas durante cada fase do ciclo hidrológico de inundação propondo um modelo que ilustre os processos e reações que ocorrem dentro do sistema estudado. Durante a fase enchente, a várzea é preenchida, principalmente, pelas águas do rio Amazonas (Figura 22). A água do rio apresenta uma condutividade média de 80 $\mu\text{s}/\text{cm}$, essa condutividade é relativa à quantidade de íons dissolvidos em solução, que é elevada em comparação a condutividade média da água dos igarapés aproximadamente 15 $\mu\text{s}/\text{cm}$. A água e o material em suspensão que entra no sistema são enriquecidos em cálcio e magnésio devido ao arcabouço mineralógico das rochas que o rio interage, além do enriquecimento em nutrientes



e baixa razão silício alumínio caracterizando uma granulometria mais fina, associada a um material de granulometria mais grossa proveniente da estrutura dos canais de entrada de água. A várzea também é abastecida pelas águas dos igarapés que apresentam baixa condutividade e assim poucos íons dissolvidos material em suspensão com uma razão sílica alumínio mais elevada e uma granulometria mais grossa. A várzea, por sua vez, sai de um estado completamente seco em algumas áreas para o alagado, alterando o estado de oxidação dos principais elementos solúveis. Isso gera o rápido consumo da matéria orgânica que em decorrência da sua quantidade ou qualidade amplifica os efeitos da solubilização de alguns elementos como é o caso do ferro. Os valores de pH se alteram de forma significativa conforme os processos de degradação da matéria orgânica se desenrolam isso afeta a estabilidade de alguns minerais ocasionando a hidrólise e a disponibilização de cátions em solução. O consequente excesso de silício em solução predispõe a formação de argilominerais 2:1 como minerais neoformados durante a diagênese precoce. Ao fim da fase cheia, o material que preenche a várzea é canalizado para fora dos lagos, o material em suspensão alterado é levado de volta para o rio junto ao material remobilizado do fundo dos lagos pelo vento. O material acumulado servirá de arcabouço mineralógico para o próximo ciclo de inundação (Bourgoin et al., 2007).

O experimento, em geral, permitiu um melhor entendimento das modificações que ocorrem nas várzeas a partir do momento em que o sedimento é inundado. As reações de diagênese precoce não puderam ser observadas de forma clara a partir das transformações minerais que as envolvem, mas através da união das diversas informações a partir da geoquímica dos sedimentos e das soluções foi possível deduzir transformações minerais de pequena escala, como é o caso da transformação dos argilominerais 1:1 e argilominerais 2:1. No entanto, as reações de oxi-redução foram melhor observadas, principalmente nos sistemas com matéria orgânica animal, possibilitando observações sequenciadas das modificações na quantidade de sulfato e nitrato em solução e conseqüentemente, de ferro e manganês. A adição de matéria orgânica de diferentes fontes possibilitou estimar os caminhos que a degradação da matéria orgânica percorre durante o ciclo de inundação. O efeito que a degradação da matéria orgânica animal desempenha amplifica a intensidade das reações que naturalmente ocorrem no sistema possibilitando a liberação de elementos que não são comumente disponibilizados em condições normais de quantidade de matéria orgânica. Esse efeito também é amplificado durante a degradação em excesso de matéria orgânica vegetal de forma menos intensa.

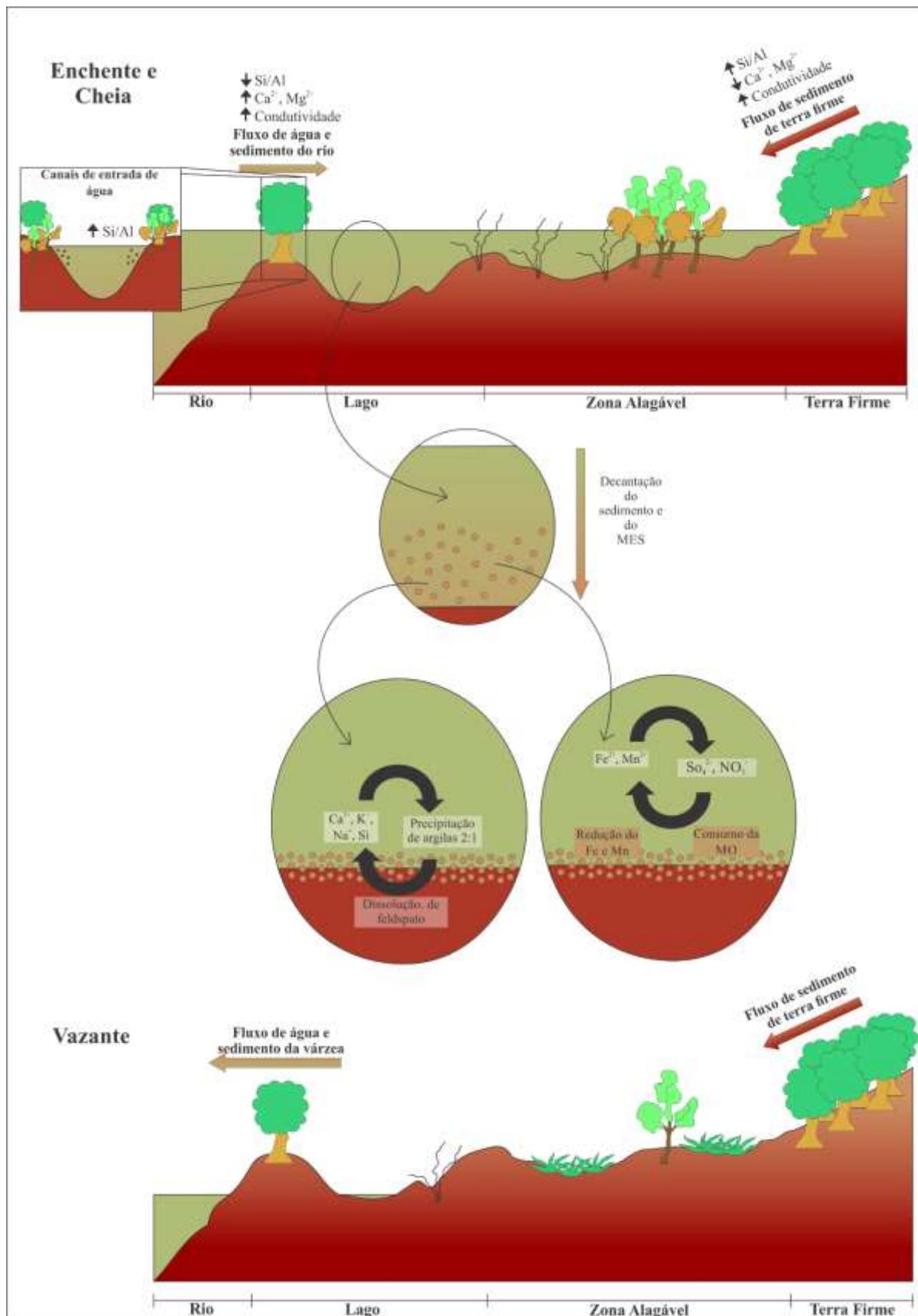


Figura 22 – Modelo esquemático das transformações que ocorrem na várzea durante um ciclo hidrológico.



A amplificação da degradação da matéria orgânica a partir da inserção de matéria orgânica fresca em solos tem sido discutida na determinação das decorrências do *priming effect* (Blagodatskaya and Kuzyakov, 2008). O aumento da atividade microbiana causada pela inserção de matéria orgânica fresca é a tida como a principal responsável pela intensificação da decomposição e mineralização do matéria orgânica dos solos, porém os mecanismos que envolvem esses processos ainda é incerto (Fontaine et al., 2003). O entendimento amplo do *priming effect* na decomposição do solo deste trabalho necessita uma observação mais criteriosa das formas das espécies de carbono presentes nas amostras.

Discute-se há um tempo a importância de ambientes redox sensíveis no sequestro do carbono atmosférico. As modificações em terra nos últimos anos na bacia Amazônica como um todo vem sendo acompanhada por alguns projetos como o desempenhado pela plataforma *MapBiomass*, os efeitos que essa alterações geram na qualidade da água e na dinâmica dos ambientes ainda está sendo estudada, análises isotópicas de carbono e experimentos de larga escala podem auxiliar no entendimento mais preciso dos efeitos que a alteração da “terra firme” causa nas várzea. As modificações dos ambientes naturais desestabilizam equilíbrios já estabelecidos na natureza, principalmente em ambientes muito sensíveis como as várzeas e mangues. Este trabalho, além de quantificar as mudanças em condições naturais, prevê que as modificações antrópicas nas margens das planícies de inundação alteram de forma significativa e ampla as trocas realizadas na interface sólido-solução-biota provocando o desequilíbrio no papel exercido pelas várzeas no ecossistema.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amorim, M.A., 2006. Estudo da sedimentação recente na Várzea do Lago Grande do Curuai, Pará, Brasil. Universidade Federal Fluminense.
- Amorim, M.A., Moreira-Turcq, P.F., Turcq, B.J., Cordeiro, R.C., 2009. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. *Acta Amaz.* 39, 165–172. doi:10.1590/S0044-59672009000100016
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2264–2282. doi:10.1016/j.gca.2006.02.001
- Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Appl. Geochemistry* 25, 778–794. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.02.009
- Berner, R., 1980. Early Diagenesis.
- Blagodatskaya, E., Kuzyakov, Y., 2008. Mechanisms of real and apparent priming effects and their dependence on soil microbial biomass and community structure: Critical review. *Biol. Fertil. Soils* 45, 115–131. doi:10.1007/s00374-008-0334-y
- Bonnet, M.P., Barroux, G., Martinez, J.M., Seyler, F., Moreira-Turcq, P., Cochonneau, G., Melack, J.M., Boaventura, G., Maurice-Bourgoin, L., León, J.G., Roux, E., Calmant, S., Kosuth, P., Guyot, J.L., Seyler, P., 2008. Floodplain hydrology in an Amazon floodplain lake (Lago Grande de Curuaí). *J. Hydrol.* 349, 18–30. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.10.055
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011a. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 12. doi:10.1029/2010GC003380
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S., 2012. Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chem. Geol.* 332–333, 166–184. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.032
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., 2011b. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6955–6970. doi:10.1016/j.gca.2011.08.038
- Bourgoin, L.M., Bonnet, M.-P., Martinez, J.-M., Kosuth, P., Cochonneau, G., Moreira-Turcq,



- P., Guyot, J.-L., Vauchel, P., Filizola, N., Seyler, P., 2007. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the Curuaí floodplain and the Amazon River, Brazil. *J. Hydrol.* 335, 140–156. doi:10.1016/j.jhydrol.2006.11.023
- Brown, G.E., Calas, G., 2011. Minéralogie environnementale: comprendre le comportement des éléments dans les écosystèmes. *Comptes Rendus - Geosci.* 343, 90–112. doi:10.1016/j.crte.2010.12.005
- Caputo, M.V., Rodrigues, R., Vasconcelos, D.N.N. de, 1972. Nomenclatura estratigráfica da Bacia do Amazonas - Histórico e atualização, in: 26 Congresso Brasileiro de Geologia. SBG, Belém, pp. 35–46.
- Chorover, J., Kretschmar, R., Garica-Pichel, F., Sparks, D.L., 2007. Soil biogeochemical processes within the critical zone. *Elements* 3, 321–326. doi:10.2113/gselements.3.5.321
- Cochrane, T.T., Sánchez, P.A., 1982. Land Resources, Soils and their Management in the Amazon Region: A state of knowledge report., in: Hencht, S.B., Chairman, G.A.N., Sánchez, P.A., Spain, J.M., Toenniessen, G. (Eds.), *Amazônia: Agriculture and Land Use Research; Proceedings*. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Cali, Colômbia, p. 428 p.
- da Costa, A.C.S., Silveira, C.S., de Mello, W.Z., Alvim, R.B., Pinto, C.B.D., 2018. Plagioclase dissolution rate in a Granite-Gneiss watershed of a moist tropical mountain forest [Taxa de dissolução do plagioclásio em uma bacia de drenagem Granito-Gnáissica de uma floresta ombrófila densa montana]. *Anu. do Inst. Geociencias* 41, 85–94. doi:10.11137/2018_2_85_94
- Daemon, R.F., 1975. Contribuição à datação da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. *Rev. Bras. Geociências* 5, 78–84.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1966. *Minerais constituintes das rochas - uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Dias, D.F., 2017. *Processos geoquímicos na interface Sedimento-Água no braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF*. Universidade de Brasília.
- Dimian, A.C., Bildea, C.S., Kiss, A.A., 2014. Batch Processes, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 449–488. doi:10.1016/B978-0-444-62700-1.00011-5
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1301–1321. doi:10.1016/0016-7037(96)00043-9
- Fazio, G., 2018. Significado Depositional e Diagenético de argilominerais na transição Ediacaraiano-Cambriano: Formações Tamengo e Guaiçurus (Grupo Corumbá, MS).



Universidade de Brasília.

- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 2016. Unraveling the Effects of Potassium Metasomatism in Sedimentary-Rocks and Paleosols , with Implications for Paleoweathering Conditions and Provenance Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols , with implications f 7613, 921–924. doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0921
- Ferreira, Á.X., 2016. Distribuição e propriedade hidráulica dos solos da Várzea de Curuai, Pará. Universidade de Brasília.
- Fontaine, S., Mariotti, A., Abbadie, L., 2003. The priming effect of organic matter: A question of microbial competition? *Soil Biol. Biochem.* 35, 837–843. doi:10.1016/S0038-0717(03)00123-8
- Giordano, A., Stante, L., Pirozzi, F., Cesaro, R., Bortone, G., 2005. Sequencing batch reactor performance treating PAH contaminated lagoon sediments. *J. Hazard. Mater.* 119, 159–166. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.12.002
- Gruber, N., 2008. The Marine Nitrogen Cycle : Overview and Challenges. doi:10.1016/B978-0-12-372522-6.00001-3
- Guérin, F., Abril, G., Richard, S., Burban, B., Reynouard, C., Seyler, P., Delmas, R., 2006. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers. *Geophys. Res. Lett.* 33, 1–6. doi:10.1029/2006GL027929
- Irion, G., Junk, W.J., Mello, J.A.S.N. de, 1997. The Large Central Amazonian River Floodplains near Manaus: Geological, Climatological, Hydrological, and Geomorphological aspects., in: Junk, W.J. (Ed.), *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsinf System*. Springer, Berlim.
- Junk, W.J., Bayley, P.B., Sparks, R.E., 1989. The flood-pulse concept in river-floodplain systems. *Proc. Int. Large River Symp. Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* doi:http://www.royalcommission.vic.gov.au/finaldocuments/summary/PF/VBRC_Summary_PF.pdf
- MapBiomas, P., 2019. Coleção 3.1 da Serie de Anual Mapas de Cobertura do Solo do Brasil [WWW Document]. URL <http://mapbiomas.org/> (accessed 7.8.19).
- Marschner, H., 2002. Functions of Mineral Nutrients: Micronutrients, in: *Marschner’s Mineral Nutrition of Higher Plants*. Elsevier, pp. 313–404. doi:10.1016/b978-0-08-057187-4.50015-1
- Mccusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., Louer, D., Scardi, P., 1999. Rietveld refinement guidelines. *Journa os Appl. Crystallogr.* 32, 36–50.



- Mertes, L.A.K., Dunne, T., Martinelli, L.A., 1996. Channel-floodplain geomorphology along the Solimões-Amazon River, Brazil. *Bull. Geol. Soc. Am.* 108, 1089–1107. doi:10.1130/0016-7606(1996)108<1089:CFGATS>2.3.CO;2
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289–302. doi:10.1016/0009-2541(94)90059-0
- Millero, F., 2001. Speciation of metals in natural waters. *Geochem. Trans.* 2, 56–64. doi:10.1039/b104809k
- Molinier, M., Guyot, J.L., Oliveira, E. de, Guimarães, V., Chaves, A., 1994. Hidrologia da Bacia do Rio Amazonas. *Ciência e Tecnol.*
- Moreira-Turcq, P., Jouanneau, J.M., Turcq, B., Seyler, P., Weber, O., Guyot, J.L., 2004. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuai, a floodplain lake in the low Amazon region: Insights into sedimentation rates. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 214, 27–40. doi:10.1016/j.palaeo.2004.06.013
- Muhamad, M.H., Sheikh Abdullah, S.R., Abu Hasan, H., Abd. Rahim, R.A., 2015. Comparison of the efficiencies of attached- versus suspended-growth SBR systems in the treatment of recycled paper mill wastewater. *J. Environ. Manage.* 163, 115–124. doi:10.1016/J.JENVMAN.2015.08.012
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715–717. doi:10.1038/299715a0
- Odum, E.P. (Universidade da G., 1931. *Ecologia*, 2 edição. ed. Pioneira/MEC, São Paulo/Brasília.
- Peres, L.G.M., 2016. ANÁLISE TEMPORAL DO USO E COBERTURA DA TERRA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO GRANDE DO CURUAI , PARÁ BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO GRANDE DO CURUAI , PARÁ.
- Pérez Pérez, M.A., 2008. Biogeoquímica da Várzea do Lago Grande de Curuai, Rio Amazonas, Pará, Brasil: caracterização, origem, ciclagem e destino do material orgânico e inorgânico. Universidade Federal Fluminense.
- Pickering, W.F., 1986. Metal Ion Speciation-Soils and Sediments (a review). *Ore Geol. Rev.* 1, 83–146.
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Adv. Agron.* 24, 29–96. doi:10.1016/S0065-2113(08)60633-1
- Prates, R.C., Bacha, C.J.C., 2011. Os processos de desenvolvimento e desmatamento da Amazônia. *Econ. e Soc.* 20, 601–636. doi:10.1590/s0104-06182011000300006
- Rajeshwari, K. V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N., 2000. State-of-the-



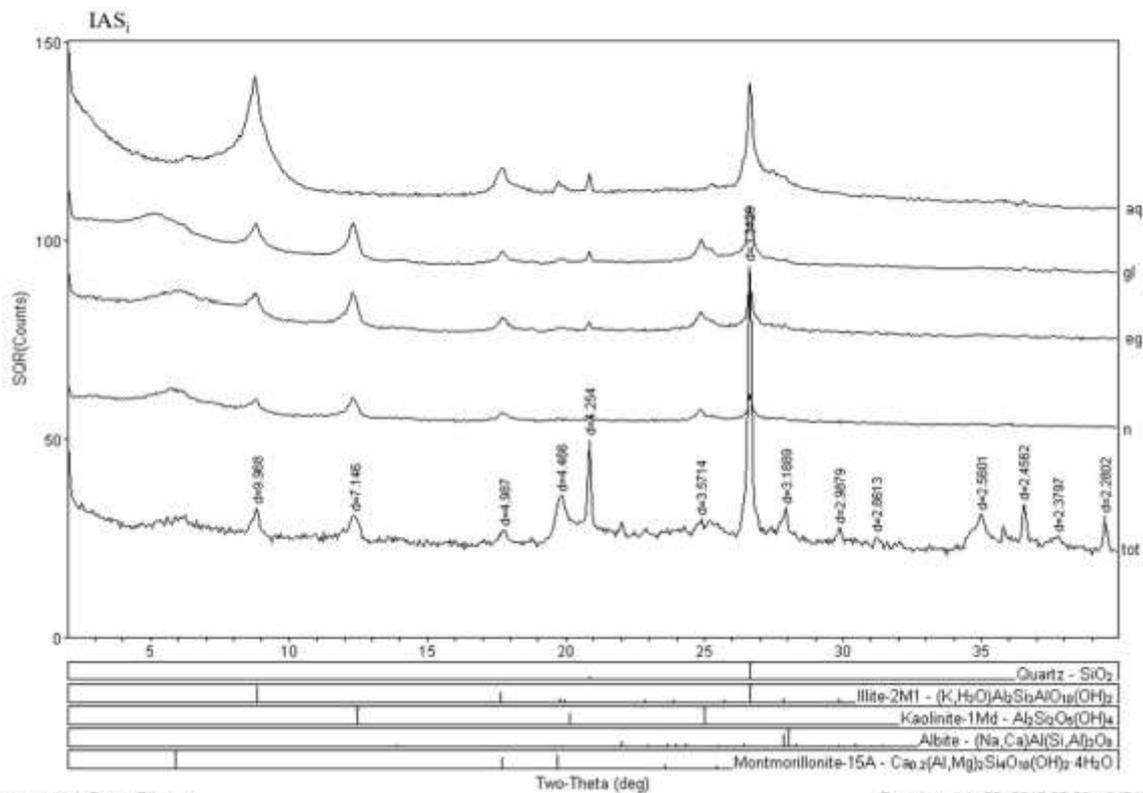
- art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew. Sustain. energy Rev.* 4, 135–156. doi:10.1016/S1364-0321(99)00014-3
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Appl. Geochemistry* 31, 35–51. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.12.003
- Smith, R., Peters, C., Inomata, H., 2013. Systems, devices and processes, in: *Supercritical Fluid Science and Technology*. Elsevier, pp. 55–119. doi:10.1016/B978-0-444-52215-3.00002-7
- Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N., 1986. *The Biochemistry of Anaerobic Digestion* 1–20. doi:10.1007/978-3-642-71215-9_1
- Tardy, Y., Bustillo, V., Roquin, C., Mortatti, J., Victoria, R., 2005. The Amazon. Biogeochemistry applied to river basin management: Part I. Hydro-climatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. *Appl. Geochemistry* 20, 1746–1829. doi:10.1016/J.APGEOCHEM.2005.06.001
- Veizer, J., Mackenzie, F.T., 2013. *Evolution of Sedimentary Rocks*, 2nd ed, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00715-4
- Veríssimo, T.C., Pereira, J., 2014. *A floresta habitada: História da ocupação humana na Amazônia*.
- Viana, M.S.S., 2010. Estudando a Geoquímica dos Fósseis, in: Carvalho, I. de S. (Ed.), *Paelontologia: Conceitos e Métodos*. Interciência, Rio de Janeiro, p. 756p.
- Westerterp, K.R., Molga, E.J., 2006. Safety and Runaway Prevention in Batch and Semibatch Reactors—A Review. *Chem. Eng. Res. Des.* 84, 543–552. doi:10.1205/CHERD.05221
- Worden, R.H., Barclay, S.A., 2003. The effect of oil emplacement on diagenetic clay mineralogy: the Upper Jurassic Magnus Sandstone Member, North Sea. *Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ.* 34, 453–469. doi:10.1002/9781444304336.ch1
- Young, G.M., Nesbitt, H.W., 1999. Paleoclimatology and provenance of the glaciogenic Gowganda Formation (Paleoproterozoic), Ontario, Canada: A chemostratigraphic approach. *Bull. Geol. Soc. Am.* 111, 264–274. doi:10.1130/0016-7606(1999)111<0264:PAPOTG>2.3.CO;2
- Young, R.A., Rietveld, H.M., 1995. The Rietveld method. doi:10.1088/0031-8949/89/9/098002
- Yusoff, N.A., Ong, S.A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Mohd Saad, F.N., Khalik, W.F., Lee, S.L., 2016. Evaluation of biodegradation process: Comparative study between suspended and



hybrid microorganism growth system in sequencing batch reactor (SBR) for removal of phenol. *Biochem. Eng. J.* 115, 14–22. doi:10.1016/j.bej.2016.07.018

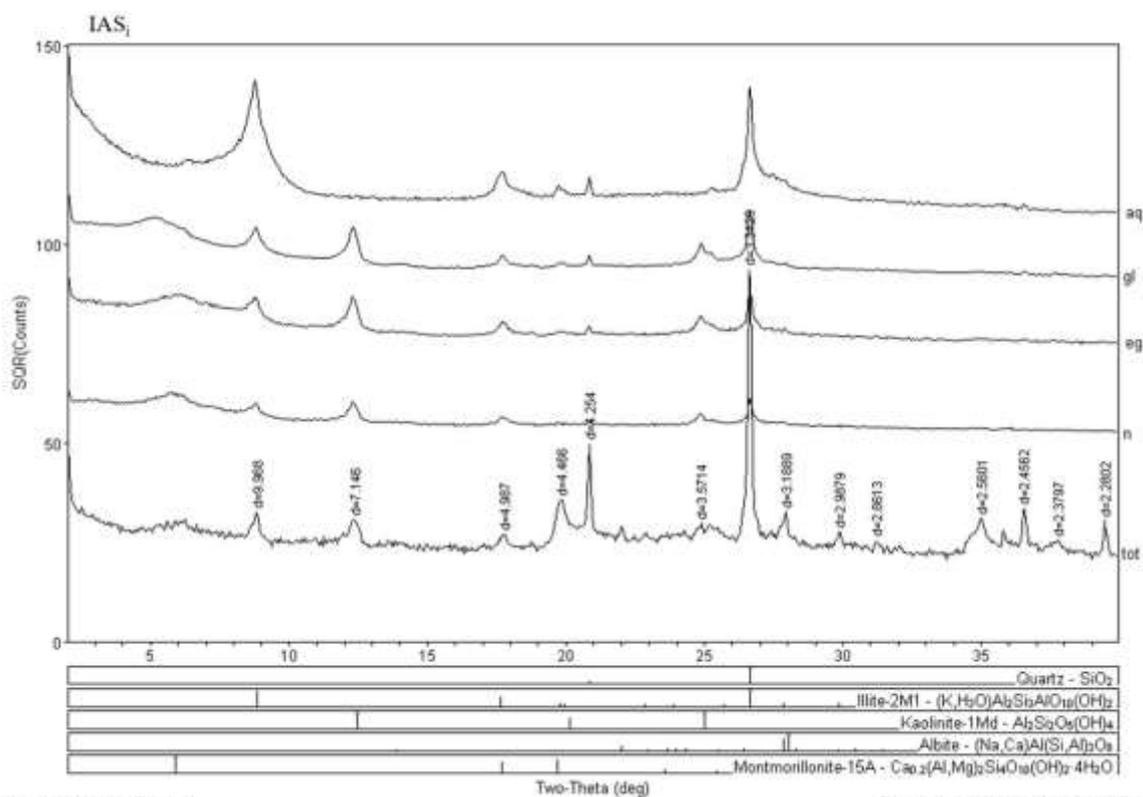


ANEXO I – DIFRATOGRAMA INDIVIDUAL DE CADA AMOSTRA



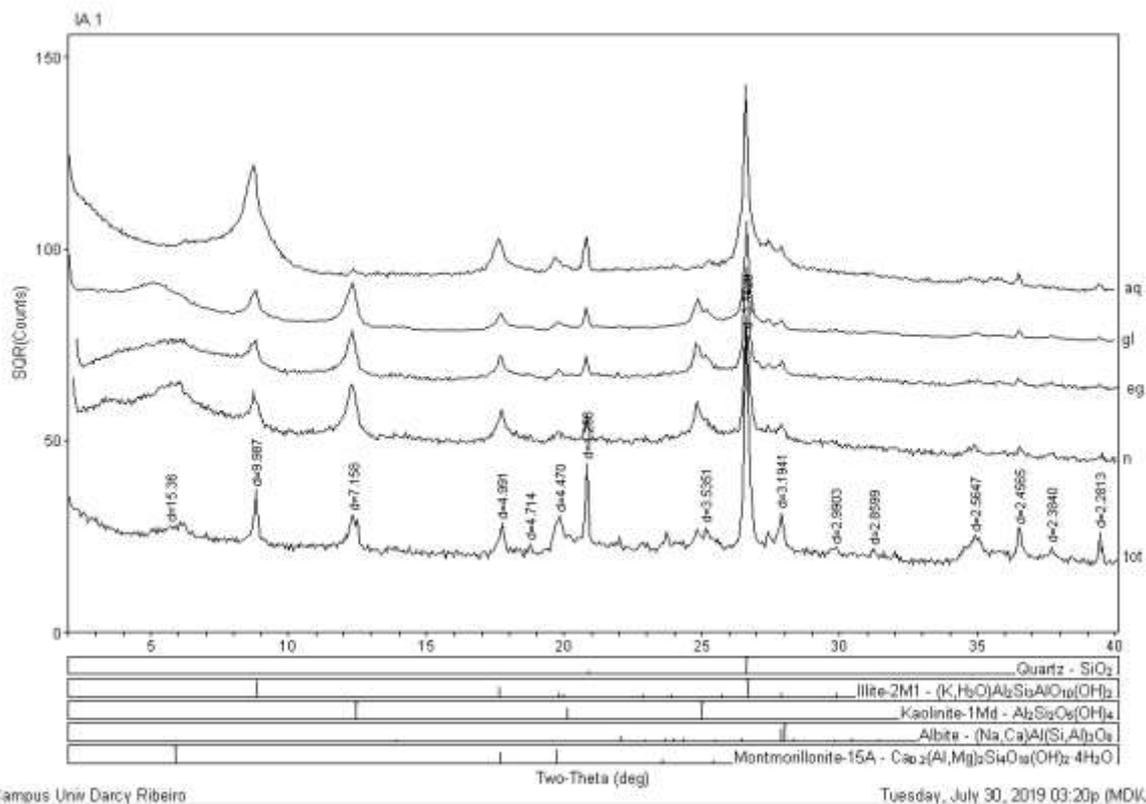
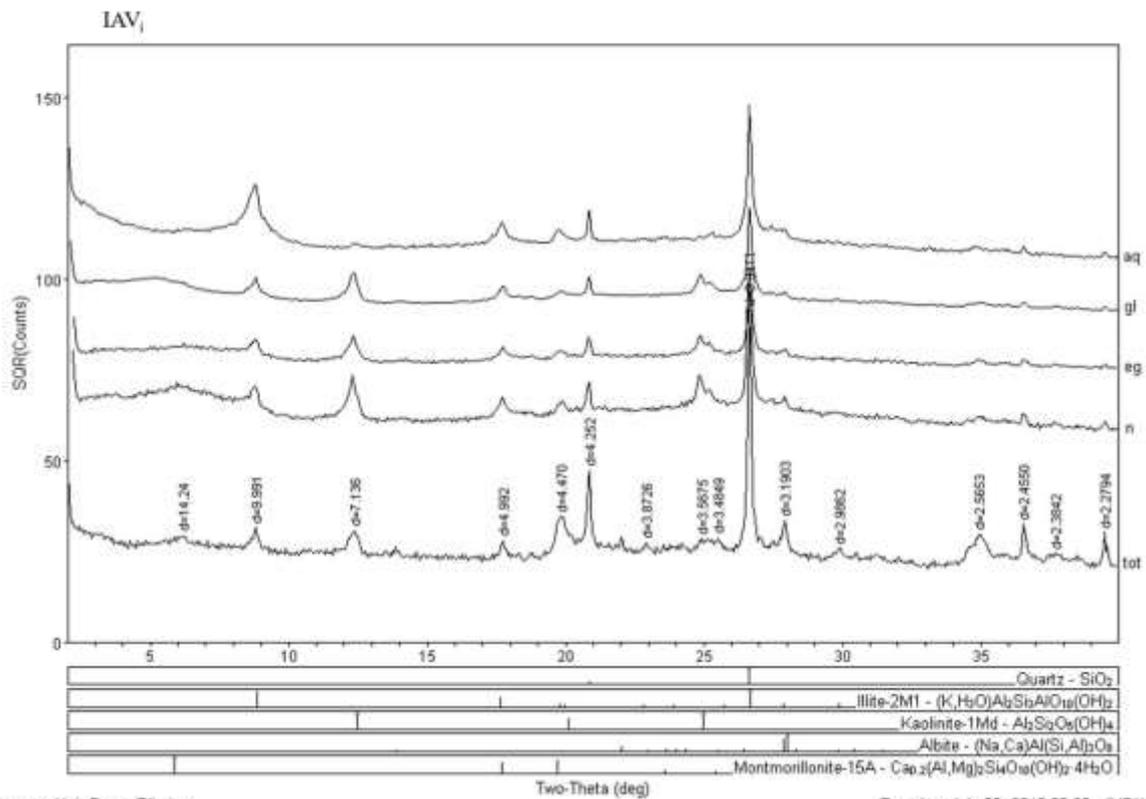
Campus Univ Darcy Ribeiro

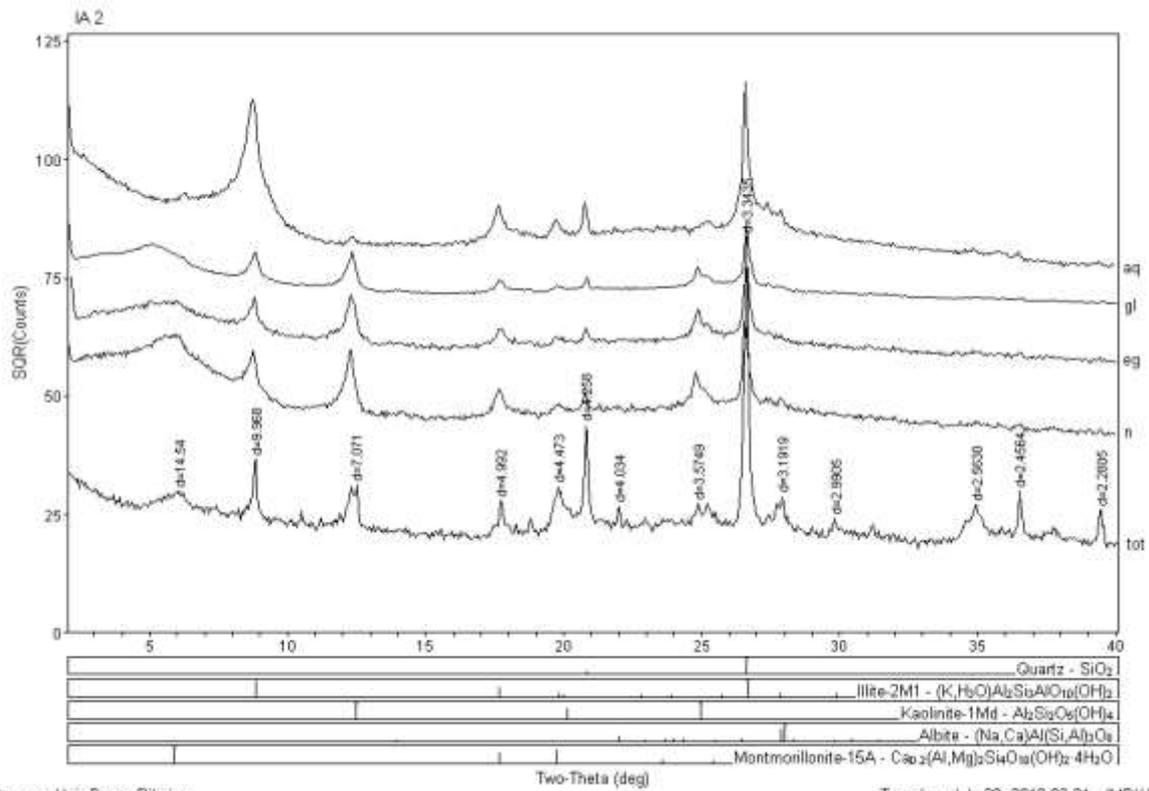
Tuesday, July 30, 2019 03:26p (MDI/JADE9)



Campus Univ Darcy Ribeiro

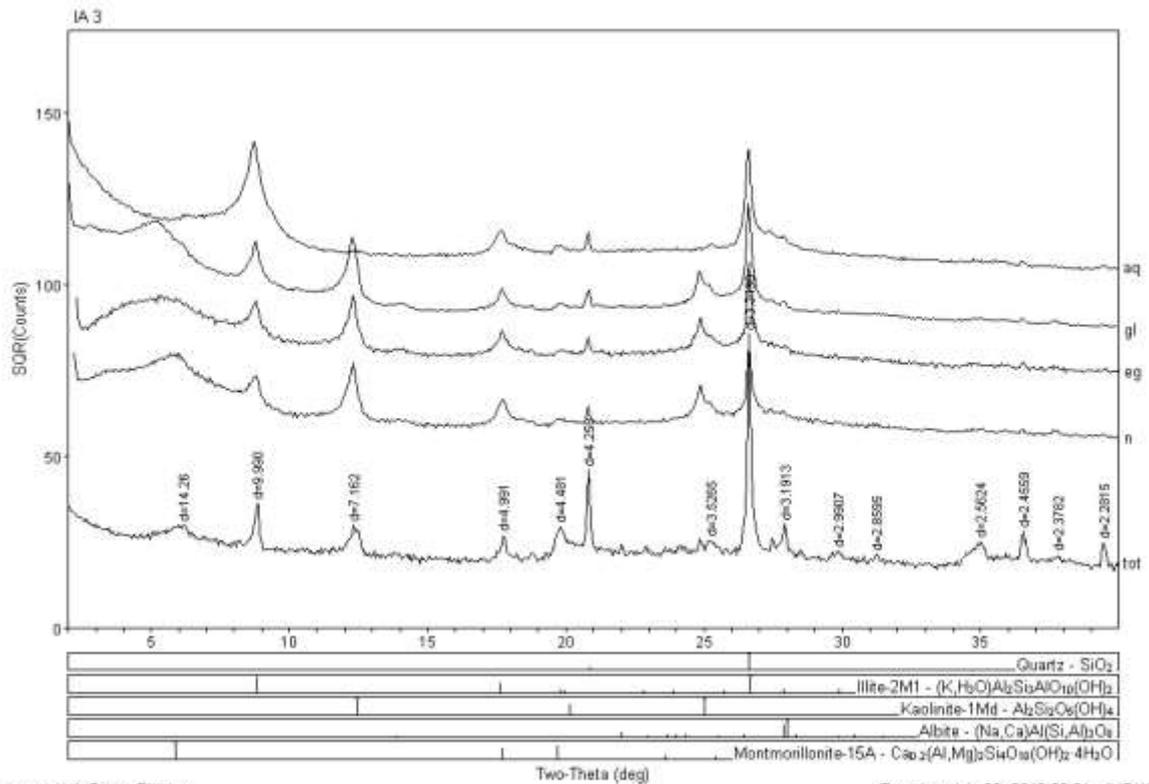
Tuesday, July 30, 2019 03:26p (MDI/JADE9)





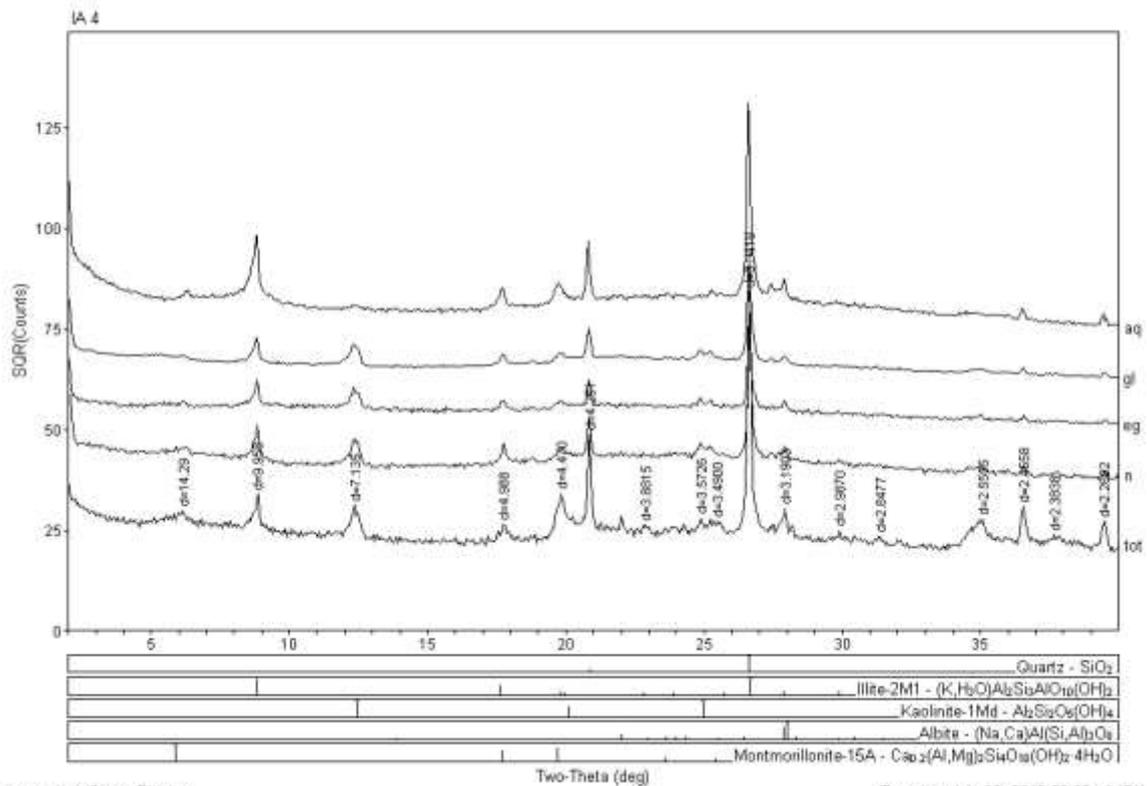
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:21p (MDI\JADE9)



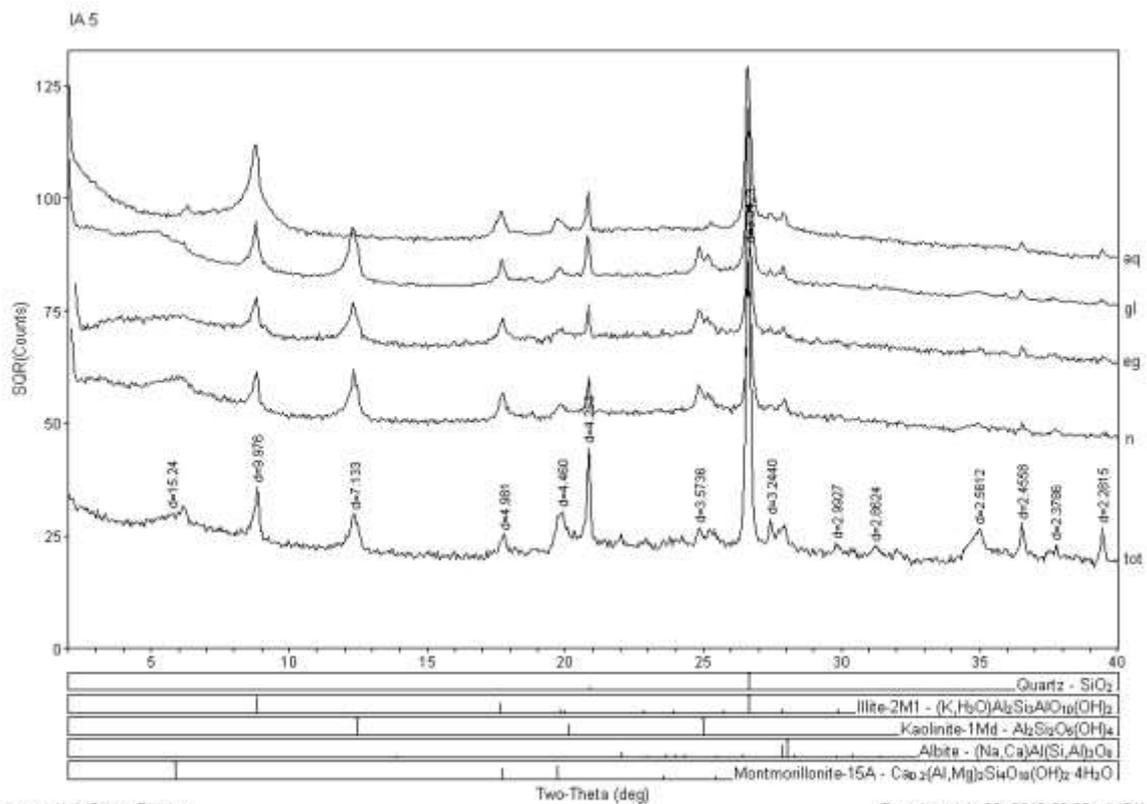
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:21p (MDI\JADE9)



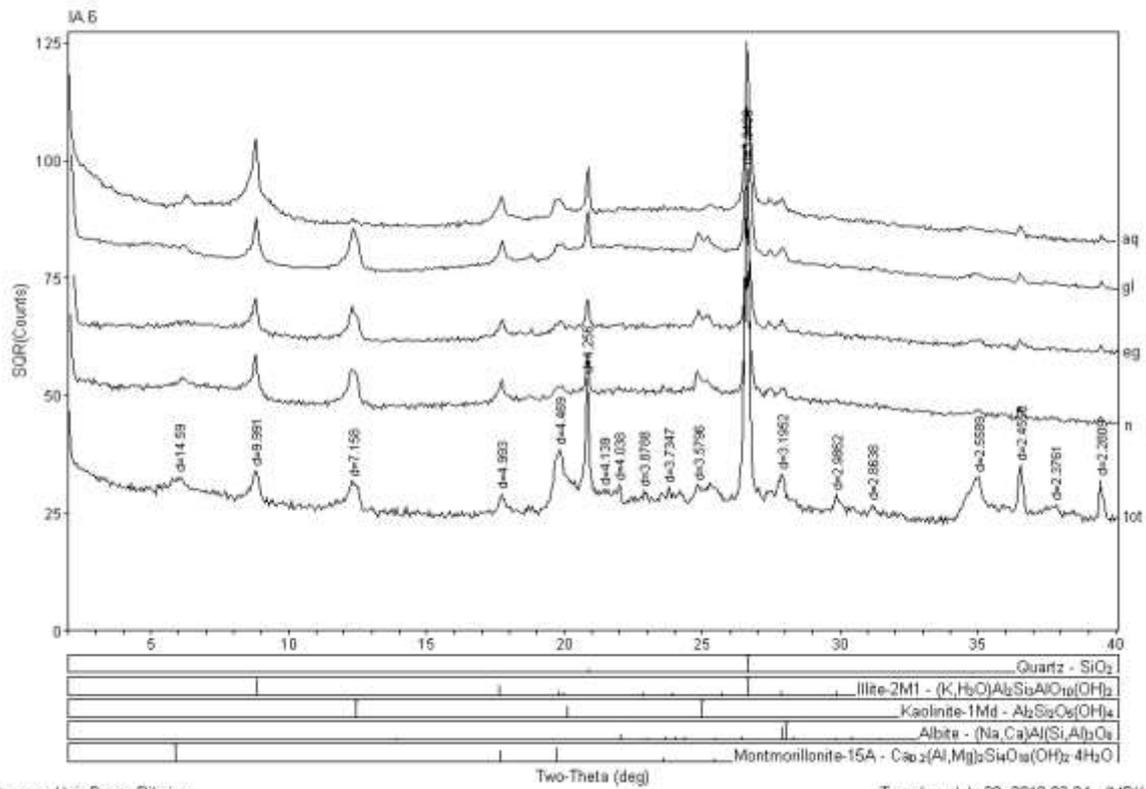
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:22p (MDI/JADE9)



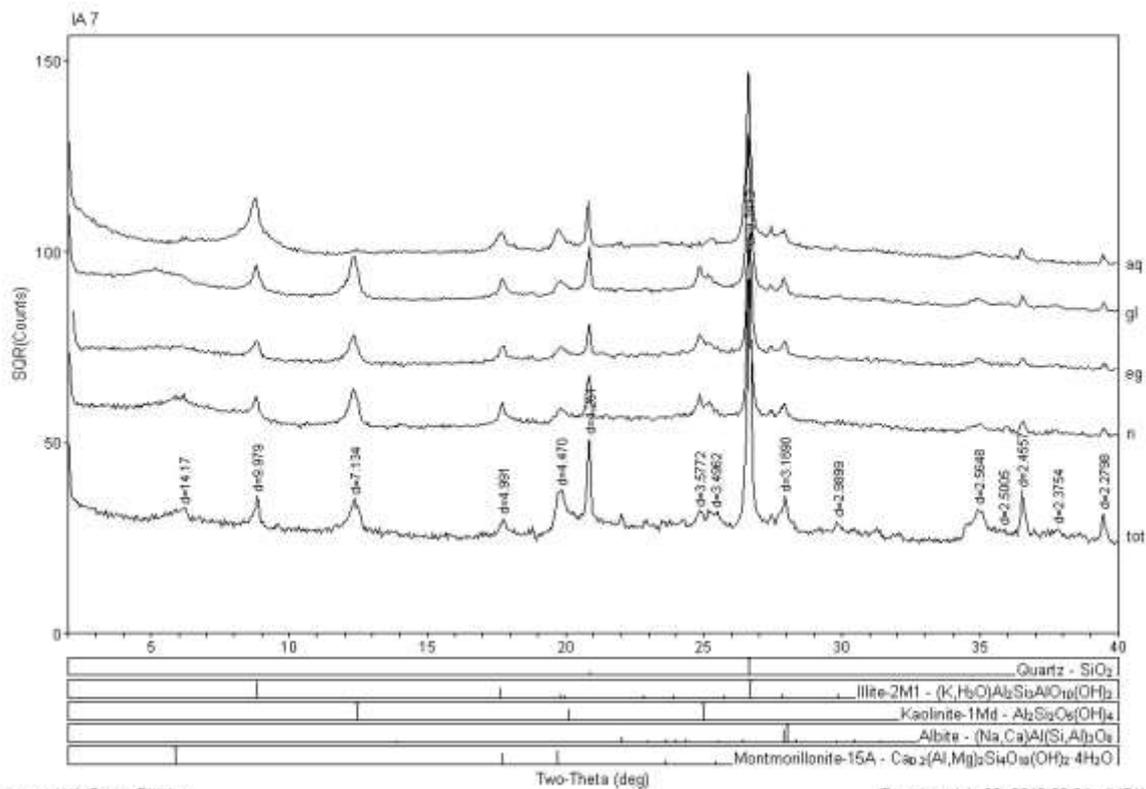
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:23p (MDI/JADE9)



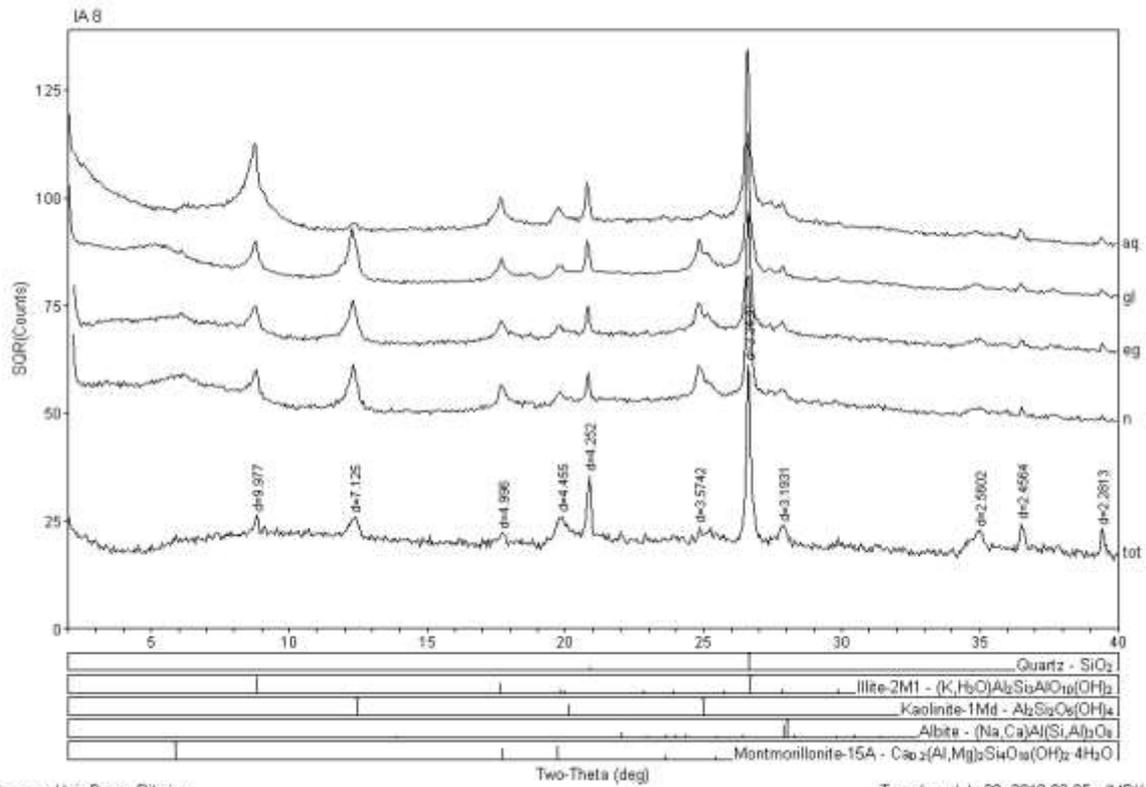
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:24p (MDI/IADE9)



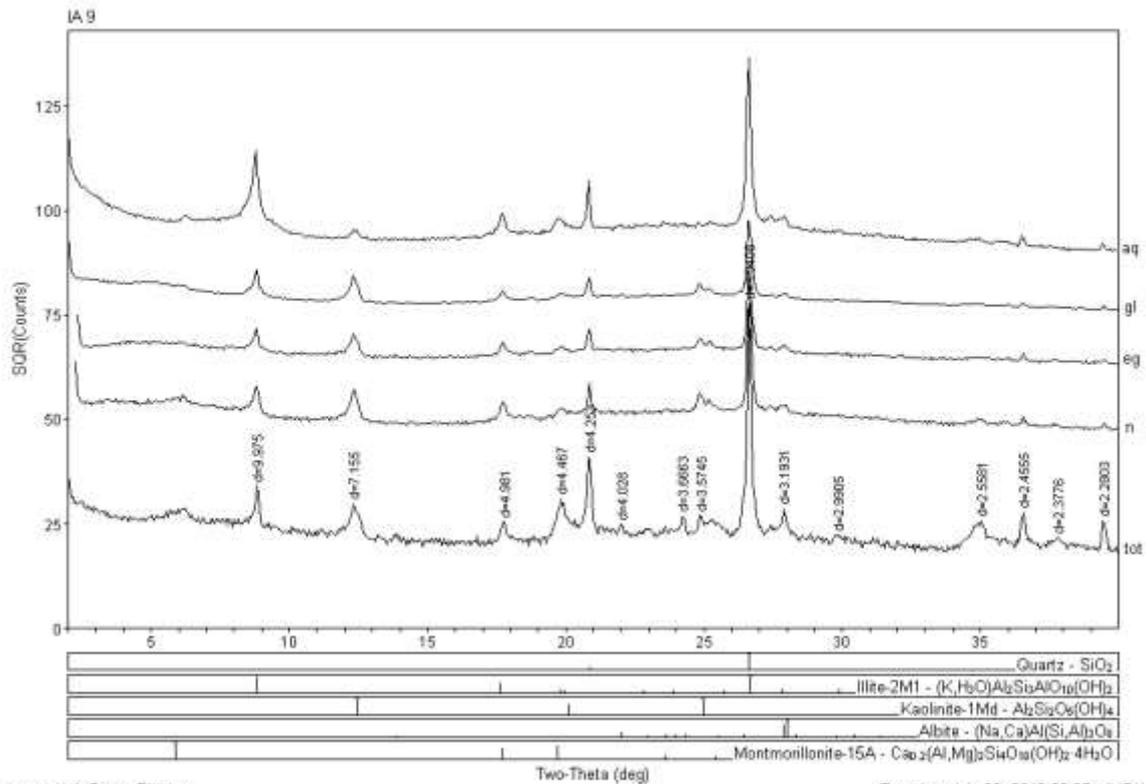
Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:24p (MDI/IADE9)



Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:25p (MDI/JADE9)



Campus Univ Darcy Ribeiro

Tuesday, July 30, 2019 03:25p (MDI/JADE9)



ANEXO II – TABELA COM OS RESULTADOS GEOQUIMICOS DAS SOLUÇÕES

| Mé dias | TE MP O | Ba | Ca | Fe | K | Mg | Mn | Na | Si | Zn | Sr | pH | Alc. | F- | Cl- | NO3 - | SO4 2- | P |
|---------|---------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| IA0 | 0 | | 5,733 | 0,089 | 0,783 | 0,847 | 0,008 0 | 1,247 | 2,911 | | 0,031 | 7,46 | 51 | 0 | 1,37 | 0,79 | 3,16 | 0,015 |
| IAS t1 | 1 | 0,033 567 | 6,969 333 | | 1,286 667 | 1,187 333 | 0,357 5 | 0,110 333 | 7,492 667 | | 0,037 3 | | 32,66 667 | | 1,253 333 | 0,433 333 | 8,093 333 | 0,019 967 |
| IAS t2 | 3 | 0,035 033 | 6,804 667 | | 1,435 1,435 | 1,156 1,156 | 0,098 5 | 0,118 0,118 | 11,74 2 | | 0,037 5 | 6,526 667 | 15,66 667 | | 1,68 | 0,51 | 15,83 667 | 0,024 067 |
| IAS t3 | 7 | 0,048 633 | 8,380 333 | | 1,533 333 | 1,423 333 | | 0,127 433 | 15,83 433 | | 0,046 6 | 6,103 333 | 7,666 667 | | 1,67 | 0,34 | 24,73 | 0,033 133 |
| IAS t4 | 15 | 0,073 433 | 11,82 233 | | 1,781 667 | 1,994 333 | | 0,143 667 | 19,38 2 | 0,001 467 | 0,065 8 | | | | 1,64 | 0,336 667 | 36,39 667 | 0,008 167 |
| IAS t5 | 21 | 0,086 133 | 13,44 834 | | 2,451 5 | 2,406 511 | | 0,154 333 | 20,01 417 | 0,013 733 | 0,075 967 | | 8,333 333 | | 1,586 667 | | 40,08 667 | 0,007 2 |
| IAS t6 | 36 | 0,104 9 | 16,52 311 | | 2,589 108 | 2,955 789 | | 0,172 693 | 21,53 693 | 0,005 333 | 0,093 233 | | 4,466 667 | | 1,68 | 0,6 | 51,78 667 | 0,038 533 |
| IAS t7 | 51 | 0,113 167 | 18,38 531 | | 2,814 298 | 3,320 223 | | 0,181 333 | 19,96 095 | 0,006 6 | 0,101 9 | 5,503 333 | 4,833 333 | | 1,666 667 | 1,133 333 | 57,63 333 | 0,030 4 |
| IAS t8 | 90 | 0,133 333 | 21,58 241 | | 2,704 134 | 3,861 557 | 0,070 867 | 0,200 333 | 27,91 145 | 0,007 833 | 0,121 567 | 5,466 667 | | | 1,733 333 | 1,266 667 | 69,83 333 | 0,019 267 |
| IA0 | 0 | | 5,733 | 0,089 | 0,783 | 0,847 | 0,008 0 | 1,247 | 2,911 | | 0,031 | 7,46 | 51 | 0 | 1,37 | 0,79 | 3,16 | 0,015 |
| IAV t1 | 1 | 0,116 35 | 19,08 379 | 0,109 032 | 14,21 54 | 22,93 823 | 1,425 3 | 0,600 667 | 8,709 583 | | 0,477 067 | 6,736 667 | 59,66 667 | | 32,22 667 | 0,096 667 | | 0,150 267 |
| IAV t2 | 3 | 0,163 833 | 32,84 89 | 0,125 848 | 19,29 12 | 9,592 094 | 2,341 9 | 0,853 667 | 13,04 599 | | 0,190 867 | | 111,3 333 | | 71,72 333 | | 13,46 667 | 0,252 933 |
| IAV t3 | 7 | 0,239 9 | 69,55 066 | 0,089 033 | 24,91 45 | 20,32 376 | 4,362 4 | 1,200 667 | 20,05 222 | | 0,380 6 | 7,143 333 | | | 92,04 | 0,393 333 | 6,823 333 | 0,232 633 |



| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| IAV | | 0,358 | 132,6 | 0,364 | 32,39 | 38,32 | 8,670 | 1,645 | 15,00 | | 0,759 | 7,316 | 774,6 | 0,143 | 104,0 | | 0,626 | 0,247 | |
| t4 | 15 | 667 | 098 | 445 | 969 | 944 | 8 | 333 | 82 | 0 | 567 | 667 | 667 | 333 | 367 | 0 | 667 | 167 | |
| IAV | | 0,397 | 149,4 | 6,155 | 36,80 | 45,33 | 9,857 | 1,876 | 12,23 | 0,003 | 0,916 | 7,656 | 932,6 | 0,386 | 114,1 | | 0,293 | 0,285 | |
| t5 | 21 | 633 | 342 | 333 | 465 | 473 | 0 | 333 | 542 | 033 | 9 | 667 | 667 | 667 | 667 | 0 | 333 | 133 | |
| IAV | | 0,653 | 142,7 | 22,32 | 39,98 | 47,63 | 10,35 | | 10,85 | 0,002 | 0,989 | 7,276 | 724,3 | | 96,58 | | 0,283 | 0,206 | |
| t6 | 36 | 767 | 051 | 145 | 103 | 349 | 62 | 2,118 | 441 | 267 | 567 | 667 | 333 | 0,17 | 333 | 0 | 333 | 233 | |
| IAV | | | 132,2 | 7,833 | 38,27 | | 7,260 | | 13,60 | | 0,891 | | | | | | | 0,173 | |
| t7 | 51 | 0,495 | 989 | 079 | 427 | 53,97 | 6 | 2,029 | 515 | 0 | 833 | 7,425 | 640 | 0 | 94,95 | 0 | 0,35 | 767 | |
| IAV | | 0,510 | 114,9 | 14,98 | 40,66 | 51,78 | 5,765 | 2,118 | | | 0,819 | 7,191 | | | | | | 0,267 | |
| t8 | 90 | 7 | 383 | 55 | 809 | 723 | 9 | 5 | 24,55 | 0 | 05 | 5 | 1200 | 0 | 139,6 | 0,35 | 1 | 75 | |
| IA0 | 0 | | 5,733 | 0,089 | 0,783 | 0,847 | 0,008 | 0 | 1,247 | 2,911 | | 0,031 | 7,46 | 51 | 0 | 1,37 | 0,79 | 3,16 | 0,015 |
| IAA | | 0,038 | 7,514 | | 2,507 | 1,431 | 0,424 | 0,134 | 8,683 | | 0,040 | 6,703 | 36,33 | | 1,633 | 0,383 | | 0,010 | |
| t1 | 1 | 467 | 743 | 0 | 549 | 997 | 6 | 333 | 596 | 0 | 6 | 333 | 333 | 0 | 333 | 333 | 7,14 | 867 | |
| IAA | | 0,053 | 8,912 | | 2,873 | 1,791 | 0,370 | 0,164 | 11,70 | | 0,057 | 6,513 | | | | | 13,18 | | |
| t2 | 3 | 5 | 104 | 0 | 536 | 765 | 8 | 667 | 276 | 0 | 333 | 333 | 43 | 0 | 2,43 | 0,58 | 667 | 0 | |
| IAA | | 0,076 | 17,14 | | 3,234 | 3,582 | | 0,189 | 15,75 | | 0,101 | | | | 2,986 | 0,816 | | 0,044 | |
| t3 | 7 | 567 | 185 | 0 | 313 | 494 | 0,13 | 333 | 877 | 0 | 2 | 6,79 | 72 | 0 | 667 | 667 | 15,18 | 8 | |
| IAA | | 0,109 | 35,37 | | 3,989 | 7,423 | 0,058 | 0,245 | 15,91 | | 0,205 | 7,303 | 165,3 | | 3,546 | | 7,736 | 0,047 | |
| t4 | 15 | 933 | 627 | 0 | 435 | 792 | 633 | 667 | 305 | 0 | 167 | 333 | 333 | 0 | 667 | 0,3 | 667 | 067 | |
| IAA | | 0,129 | 53,16 | | 4,770 | 11,07 | 0,275 | 0,283 | 15,75 | 0,010 | 0,300 | 7,733 | 313,3 | | 3,813 | 0,243 | | 0,035 | |
| t5 | 21 | 9 | 933 | 0 | 101 | 551 | 733 | 667 | 877 | 967 | 233 | 333 | 333 | 0 | 333 | 333 | 2,9 | 667 | |
| IAA | | 0,103 | 72,14 | | 5,692 | 15,07 | 0,804 | | 10,87 | | 0,447 | | 445,6 | | | | 0,566 | 0,026 | |
| t6 | 36 | 9 | 368 | 0,107 | 93 | 033 | 567 | 0,352 | 144 | 0 | 467 | 7,82 | 667 | 0 | 3,93 | 0,27 | 667 | 333 | |
| IAA | | 0,072 | 67,43 | | 5,952 | 14,65 | 1,114 | 0,374 | 8,710 | | 0,437 | 7,803 | | | | | | 0,063 | |
| t7 | 51 | 033 | 759 | 0,081 | 19 | 052 | 5 | 333 | 316 | 0 | 067 | 333 | 434 | 0 | 3,3 | 0,31 | 0,5 | 6 | |
| IAA | | 0,044 | 66,93 | | 5,445 | 14,73 | 0,702 | 0,345 | 16,55 | | 0,349 | 7,562 | 373,3 | | 3,966 | 0,316 | 0,333 | 0,072 | |
| t8 | 90 | 7 | 212 | 0 | 998 | 055 | 767 | 333 | 518 | 0 | 2 | 333 | 333 | 0 | 667 | 667 | 333 | 567 | |



ANEXO III – OUTPUT DO PHREEQC DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO

20 DIAS

IAS

-----Saturation indices-----

| Phase | SI** | log IAP | log K(305 K, | 1 atm) | |
|--------------------|--------|---------|--------------|--------|--------------------------------|
| Al (OH) 3 (a) | -1.22 | 9.13 | 10.35 | | Al (OH) 3 |
| Albite | -8.05 | -25.61 | -17.57 | | NaAlSi3O8 |
| Anorthite | -6.97 | -26.49 | -19.52 | | CaAl2Si2O8 |
| Aragonite | -3.41 | -11.79 | -8.38 | | CaCO3 |
| Ca-Montmorillonite | -0.92 | -44.96 | -44.05 | | Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2 |
| Calcite | -3.27 | -11.79 | -8.52 | | CaCO3 |
| Chalcedony | -1.00 | -4.47 | -3.47 | | SiO2 |
| Chlorite (14A) | -23.13 | 42.71 | 65.83 | | Mg5Al2Si3O10 (OH) 8 |
| Chrysotile | -17.58 | 13.77 | 31.35 | | Mg3Si2O5 (OH) 4 |
| CO2 (g) | -1.75 | -3.30 | -1.55 | | CO2 |
| Dolomite | -6.86 | -24.11 | -17.25 | | CaMg (CO3) 2 |
| Gibbsite | 1.41 | 9.13 | 7.73 | | Al (OH) 3 |
| H2 (g) | -19.70 | -22.82 | -3.12 | | H2 |
| H2O (g) | -1.33 | -0.00 | 1.33 | | H2O |
| Halite | -11.13 | -9.55 | 1.58 | | NaCl |
| Illite | -2.95 | -42.30 | -39.35 | | K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2 |
| K-feldspar | -4.59 | -24.64 | -20.05 | | KAlSi3O8 |
| K-mica | 3.87 | 15.58 | 11.70 | | KAl3Si3O10 (OH) 2 |
| Kaolinite | 2.48 | 9.32 | 6.84 | | Al2Si2O5 (OH) 4 |
| O2 (g) | -41.59 | -44.53 | -2.94 | | O2 |
| Quartz | -0.59 | -4.47 | -3.88 | | SiO2 |
| Sepiolite | -13.86 | 1.72 | 15.58 | | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Sepiolite (d) | -16.94 | 1.72 | 18.66 | | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| SiO2 (a) | -1.82 | -4.47 | -2.66 | | SiO2 |
| Strontianite | -5.10 | -14.38 | -9.28 | | SrCO3 |
| Sylvite | -9.52 | -8.58 | 0.93 | | KCl |
| Talc | -15.80 | 4.82 | 20.62 | | Mg3Si4O10 (OH) 2 |

IAA

-----Saturation indices-----

| Phase | SI** | log IAP | log K(308 K, | 1 atm) | |
|--------------------|--------|---------|--------------|--------|-------------------------------|
| Al (OH) 3 (a) | -1.62 | 8.55 | 10.17 | | Al (OH) 3 |
| Albite | -3.31 | -20.70 | -17.39 | | NaAlSi3O8 |
| Anorthite | -1.62 | -21.06 | -19.44 | | CaAl2Si2O8 |
| Aragonite | 1.24 | -7.17 | -8.41 | | CaCO3 |
| Ca-Montmorillonite | 1.60 | -42.04 | -43.64 | | Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2 |
| Calcite | 1.37 | -7.17 | -8.54 | | CaCO3 |
| Chalcedony | -0.25 | -3.69 | -3.44 | | SiO2 |
| Chlorite (14A) | 2.62 | 67.40 | 64.78 | | Mg5Al2Si3O10 (OH) 8 |
| Chrysotile | -1.55 | 29.45 | 31.00 | | Mg3Si2O5 (OH) 4 |
| CO2 (g) | -1.59 | -3.16 | -1.58 | | CO2 |
| Dolomite | 2.70 | -14.62 | -17.31 | | CaMg (CO3) 2 |
| Fe (OH) 3 (a) | 3.03 | 7.93 | 4.89 | | Fe (OH) 3 |
| Gibbsite | 0.98 | 8.55 | 7.57 | | Al (OH) 3 |
| Goethite | 9.27 | 7.93 | -1.34 | | FeOOH |
| H2 (g) | -23.37 | -26.49 | -3.12 | | H2 |
| H2O (g) | -1.26 | -0.00 | 1.26 | | H2O |
| Halite | -8.29 | -6.71 | 1.58 | | NaCl |



| | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| Hausmannite | -3.05 | 55.58 | 58.64 | Mn3O4 |
| Hematite | 20.59 | 15.85 | -4.74 | Fe2O3 |
| Illite | 1.68 | -37.29 | -38.97 | K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2 |
| K-feldspar | 0.21 | -19.63 | -19.84 | KAlSi3O8 |
| K-mica | 7.83 | 19.12 | 11.29 | KAl3Si3O10 (OH) 2 |
| Kaolinite | 3.11 | 9.71 | 6.60 | Al2Si2O5 (OH) 4 |
| Manganite | -2.93 | 22.41 | 25.34 | MnOOH |
| O2 (g) | -33.32 | -36.27 | -2.96 | O2 |
| Pyrochroite | -4.44 | 10.76 | 15.20 | Mn (OH) 2 |
| Pyrolusite | -5.77 | 34.06 | 39.83 | MnO2:H2O |
| Quartz | 0.15 | -3.69 | -3.84 | SiO2 |
| Rhodochrosite | 2.20 | -8.97 | -11.16 | MnCO3 |
| Sepiolite | -2.03 | 13.48 | 15.51 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Sepiolite (d) | -5.18 | 13.48 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Siderite | 0.29 | -10.66 | -10.95 | FeCO3 |
| SiO2 (a) | -1.06 | -3.69 | -2.63 | SiO2 |
| Strontianite | -0.44 | -9.73 | -9.29 | SrCO3 |
| Sylvite | -6.59 | -5.64 | 0.95 | KCl |
| Talc | 1.76 | 22.06 | 20.30 | Mg3Si4O10 (OH) 2 |

IAP

-----Saturation indices-----

| Phase | SI** | log IAP | log K(308 K, 1 atm) | |
|--------------------|--------|---------|---------------------|--------------------------------|
| Al (OH) 3 (a) | -2.11 | 8.06 | 10.17 | Al (OH) 3 |
| Albite | -4.18 | -21.57 | -17.39 | NaAlSi3O8 |
| Anorthite | -2.53 | -21.96 | -19.44 | CaAl2Si2O8 |
| Aragonite | 0.57 | -7.84 | -8.41 | CaCO3 |
| Ca-Montmorillonite | 0.84 | -42.80 | -43.64 | Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2 |
| Calcite | 0.71 | -7.84 | -8.54 | CaCO3 |
| Chalcedony | -0.15 | -3.59 | -3.44 | SiO2 |
| Chlorite (14A) | 0.35 | 65.13 | 64.78 | Mg5Al2Si3O10 (OH) 8 |
| Chrysotile | -2.32 | 28.68 | 31.00 | Mg3Si2O5 (OH) 4 |
| CO2 (g) | -2.10 | -3.68 | -1.58 | CO2 |
| Dolomite | 1.19 | -16.13 | -17.31 | CaMg (CO3) 2 |
| Fe (OH) 3 (a) | 0.62 | 5.51 | 4.89 | Fe (OH) 3 |
| Gibbsite | 0.50 | 8.06 | 7.57 | Al (OH) 3 |
| Goethite | 6.85 | 5.51 | -1.34 | FeOOH |
| H2 (g) | -23.54 | -26.66 | -3.12 | H2 |
| H2O (g) | -1.26 | -0.00 | 1.26 | H2O |
| Halite | -10.53 | -8.95 | 1.58 | NaCl |
| Hausmannite | -6.22 | 52.42 | 58.64 | Mn3O4 |
| Hematite | 15.76 | 11.02 | -4.74 | Fe2O3 |
| Illite | 0.39 | -38.57 | -38.97 | K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2 |
| K-feldspar | -0.73 | -20.57 | -19.84 | KAlSi3O8 |
| K-mica | 5.92 | 17.21 | 11.29 | KAl3Si3O10 (OH) 2 |
| Kaolinite | 2.36 | 8.95 | 6.60 | Al2Si2O5 (OH) 4 |
| Manganite | -3.96 | 21.38 | 25.34 | MnOOH |
| O2 (g) | -32.98 | -35.94 | -2.96 | O2 |
| Pyrochroite | -5.55 | 9.65 | 15.20 | Mn (OH) 2 |
| Pyrolusite | -6.71 | 33.12 | 39.83 | MnO2:H2O |
| Quartz | 0.25 | -3.59 | -3.84 | SiO2 |
| Rhodochrosite | 0.57 | -10.59 | -11.16 | MnCO3 |
| Sepiolite | -2.36 | 13.15 | 15.51 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Sepiolite (d) | -5.51 | 13.15 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Siderite | -2.73 | -13.68 | -10.95 | FeCO3 |
| SiO2 (a) | -0.95 | -3.59 | -2.63 | SiO2 |
| Strontianite | -1.14 | -10.43 | -9.29 | SrCO3 |
| Sylvite | -8.91 | -7.96 | 0.95 | KCl |
| Talc | 1.22 | 21.51 | 20.30 | Mg3Si4O10 (OH) 2 |



RIO AMAZONAS

| | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--|
| Al (OH) 3 (a) | -2.20 | 8.28 | 10.48 | Al (OH) 3 |
| Albite | -5.96 | -23.64 | -17.69 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| Anorthite | -5.80 | -25.37 | -19.57 | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ |
| Aragonite | -1.38 | -9.75 | -8.37 | CaCO ₃ |
| Ca-Montmorillonite | -2.03 | -46.35 | -44.32 | Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) 2 |
| Calcite | -1.24 | -9.75 | -8.51 | CaCO ₃ |
| Chalcedony | -0.82 | -4.32 | -3.49 | SiO ₂ |
| Chlorite (14A) | -10.95 | 55.60 | 66.55 | Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) 8 |
| Chrysotile | -9.03 | 22.56 | 31.59 | Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) 4 |
| CO ₂ (g) | -2.62 | -4.14 | -1.52 | CO ₂ |
| Dolomite | -2.91 | -20.11 | -17.20 | CaMg (CO ₃) 2 |
| Fe (OH) 3 (a) | 1.45 | 6.34 | 4.89 | Fe (OH) 3 |
| Gibbsite | 0.45 | 8.28 | 7.83 | Al (OH) 3 |
| Goethite | 7.51 | 6.34 | -1.18 | FeOOH |
| H ₂ (g) | -22.98 | -26.09 | -3.11 | H ₂ |
| H ₂ O (g) | -1.38 | -0.00 | 1.38 | H ₂ O |
| Halite | -10.28 | -8.71 | 1.57 | NaCl |
| Hausmannite | -13.04 | 46.78 | 59.81 | Mn ₃ O ₄ |
| Hematite | 17.05 | 12.67 | -4.38 | Fe ₂ O ₃ |
| Illite | -3.16 | -42.77 | -39.61 | K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) 2 |
| K-feldspar | -3.88 | -24.08 | -20.20 | KAlSi ₃ O ₈ |
| K-mica | 2.66 | 14.64 | 11.99 | KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) 2 |
| Kaolinite | 0.92 | 7.93 | 7.01 | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) 4 |
| Manganite | -5.93 | 19.41 | 25.34 | MnOOH |
| O ₂ (g) | -35.68 | -38.61 | -2.93 | O ₂ |
| Pyrochroite | -7.25 | 7.95 | 15.20 | Mn (OH) 2 |
| Pyrolusite | -9.72 | 30.87 | 40.59 | MnO ₂ :H ₂ O |
| Quartz | -0.41 | -4.32 | -3.91 | SiO ₂ |
| Rhodochrosite | -1.66 | -12.81 | -11.15 | MnCO ₃ |
| Sepiolite | -7.79 | 7.85 | 15.63 | Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O |
| Sepiolite (d) | -10.81 | 7.85 | 18.66 | Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O |
| Siderite | -2.06 | -12.98 | -10.92 | FeCO ₃ |
| SiO ₂ (a) | -1.65 | -4.32 | -2.67 | SiO ₂ |
| Strontianite | -3.08 | -12.36 | -9.28 | SrCO ₃ |
| Sylvite | -10.07 | -9.14 | 0.92 | KCl |
| Talc | -6.91 | 13.93 | 20.84 | Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) 2 |