

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ASTRONOMIA

*Mária Szikszay*

ASPECTOS GEOQUÍMICOS  
DE  
RIOS DA BACIA DO PARANÁ

MÁRIA SZIKSZAY



DEDALUS - Acervo - IGC



30900005713

Tese de Doutorado  
1972

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ASTRONOMIA

ASPECTOS GEOQUÍMICOS DE RIOS DA BACIA DO PARANÁ

Mária SZIKSZAY



Orientador: Prof. Dr. Viktor LEINZ

Tese de Doutorado

1 9 7 2



ÍNDICE	Pág.
I. INTRODUÇÃO	1
a - O Problema	1
b - Generalidades	1
c - Trabalhos anteriores	2
d - Finalidade	6
e - Agradecimentos	7
II. BACIA DO RIO DA PRATA	9
a - Generalidades	9
b - Geologia	11
c - Solos	14
d - Clima	15
III. MATERIAIS E MÉTODOS DE ESTUDO	18
a - Coleta	18
b - Análises	18
1. Aparelhagem	19
2. Técnicas Utilizadas	19
2.1. Filtragem	19
2.2. Secagem	19
2.3. Estudo Espectrográfico	20
2.3.1. Padrões	20
2.3.2. Preparação dos eletrodos das amostras	20

	Pág.
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
a - Resultados gerais dos rios estudados	22
1. Rios da margem direita do rio Paraná	23
1.1. Rio Sucuriú	23
1.2. Rio Verde	25
1.3. Rio Pardo	26
2. Rios da margem esquerda do rio Paraná	31
2.1. Rio Tietê	31
2.2. Rio Paranapanema	35
3. Rio Paraná e seus formadores	35
3.1. Rio Paranaíba	35
3.2. Rio Grande	38
3.3. Rio Paraná	40
4. Rio Pelotas-Uruguai	60
b - Comparação da Composição Química dos rios das margens direita e esquerda do rio Parana	65
c - Relação entre concentração e vários fatores	70
1. Relação da concentração dos <u>ele</u> mentos com a variação sazonal	70
2. Relação da concentração dos <u>ele</u> mentos com a vazão	79
3. Relação da concentração dos <u>ele</u> mentos com o pH	86
d - Classificação das águas dos rios <u>es</u> tudados	94



	Pág.
V. QUANTIDADE TOTAL DE MATERIAL DISSOLVIDO E TRANSPORTADO PELOS RIOS	98
a - Quantidade de material dissolvido por ano	98
1. Rio Sucuriú	99
2. Rio Verde	100
3. Rio Pardo	101
4. Rio Tietê	102
5. Rio Paranapanema	103
6. Rio Paranã	104
b - Quantidade de material dissolvido por km <sup>2</sup> /ano	105
VI. COMPARAÇÃO ENTRE AS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS RIOS BRASILEIROS ESTUDADOS COM OUTROS RIOS E OCEANOS	107
a - Comparação de rios brasileiros com rios da América do Sul	107
b - Comparação dos elementos traços dos rios estudados com os de outros paí ses e Oceanos	110
c - Comparação entre a quantidade de ma terial dissolvido dos rios estudados com outros rios	114
VII. CONCLUSÕES	115
VIII. BIBLIOGRAFIA	118

TABELAS	Pág.
1. Coluna geológica da bacia do Paraná (seg. Mendes e Petri, 1971)	12
2. Linhas de comprimento de onda utilizadas	21
3. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Sucuriú (mg/l e percentagem do resíduo)	24
4. Elementos traços dosados nas águas do rio Sucuriú (mg/l e percentagem do resíduo)	24
5. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Verde (mg/l e percentagem do resíduo)	25
6. Elementos traços dosados nas águas do rio Verde (mg/l e percentagem do resíduo)	25
7. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Pardo (mg/l e percentagem do resíduo)	26
8. Elementos traços dosados nas águas do rio Pardo (mg/l e percentagem do resíduo)	26
9. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Tietê (mg/l e percentagem do resíduo)	32
10. Elementos traços dosados nas águas do rio Tietê (mg/l e percentagem do resíduo)	33
11. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paranapanema (mg/l e percentagem do resíduo)	36
12. Elementos traços dosados nas águas do rio Paranapanema (mg/l e percentagem do resíduo)	36
13. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paranaíba (mg/l e percentagem do resíduo)	37
14. Elementos traços dosados nas águas do rio Paranaíba (mg/l e percentagem do resíduo)	37
15. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Grande (mg/l e percentagem do resíduo)	39



	Pág.
16. Elementos traços dosados nas águas do rio Grande (mg/l e percentagem do resíduo)	39
17. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paraná, Ilha Solteira (mg/l e percentagem do resíduo)	42
18. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paraná, Jupiã (mg/l e percentagem do resíduo)	47
19. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paraná (mg/l e percentagem)	48
20. Elementos traços dosados nas águas do rio Paraná (mg/l e percentagem do resíduo)	55
21. Razão solução/suspensão do material do rio Paraná	58
22. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Pelotas (mg/l e percentagem do resíduo)	61
23. Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Uruguai (mg/l e percentagem)	61
24. Elementos traços dosados nas águas do rio Pelotas (mg/l e percentagem do resíduo)	62
25. Elementos maiores, menores e elementos traços de todos os rios estudados (mg/l de resíduo)	63
26. Elementos maiores, menores e elementos traços de todos os rios estudados (percentagem)	64
27. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Sucuriú	99
28. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Verde	100
29. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Pardo	101
30. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Tietê	102
31. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Paranapanema	103



	Pág.
32. Cálculo da quantidade de material dissolvido - Rio Paraná	104
33. Cálculo da quantidade de elementos dissolvidos em km <sup>2</sup> /ano	106
34. Composição média dos rios estudados comparada com a média dos rios da América do Sul (mg/l)	109
35. Comparação dos elementos traços (mg/l)	111
36. Comparação da quantidade de material dissolvido	114

FIGURAS

1. Mapa hidrográfico da bacia do Rio da Prata (seg. Publicação da Organização dos Estados Americanos, 1969)	10
2. Esbôço geológico (modificado de Leinz, 1937 e DNPM - Divisão de Geologia e Mineralogia, 1960) e localização dos pontos de coleta	13
3. Esquema da repartição climática mensal no Sul do Brasil (Pedro, Melfi, Queiroz, 1970)	15
4. Mapa de precipitação média anual da bacia do rio da Prata (seg. Publicação da Organização dos Estados Americanos, 1969)	17
5. Comparação de cátions e ânions dos rios Verde e Pardo	29
6. Comparação dos elementos traços dos rios Verde e Pardo	30
7. Distribuição dos elementos maiores (Rio Paraná - Ilha Solteira, mesmo dia)	43
8. Comparação dos elementos maiores (Rio Paraná - Ilha Solteira, épocas diferentes)	45
9. Distribuição dos elementos maiores (cátions) durante o ano de 1964 (Rio Paraná-Jupiã).	50



	Pág.
10. Distribuição dos elementos maiores (ânions) durante o ano de 1964 (Rio Paraná-Jupiá)	51
11. Comparação dos elementos maiores (Rio Paraná-Jupiá, 26.10.1964 e 26.10.1970)	52
12. Comparação dos elementos maiores (Rio Paraná-Ilha Solteira e Jupia, 26 de outubro de 1970)	54
13. Comparação dos elementos traços (Rio Paraná-Ilha Solteira e Jupia, 26 de outubro de 1970)	56
14. Relação do material em solução e em suspensão, no mesmo dia (Rio Paraná-Ilha Solteira)	59
15. Relação do material em solução e em suspensão, durante um ano (Rio Paraná-Jupiá)	59
16. Comparação da composição química média dos rios da margem direita e esquerda do rio Paraná	66
17. Relação entre a quantidade de material dissolvido e a variação das estações (Rio Paraná-Jupiá)	71
18a. Comportamento dos elementos maiores (cátions) de acordo com a variação das estações (Rio Paraná-Jupiá)	73
18b. Comportamento dos elementos maiores (cátions) de acordo com a variação das estações (Rio Paraná-Jupiá)	74
19. Comportamento dos elementos maiores (ânions) em relação a variação das estações (Rio Paraná-Jupiá)	76
20. Relação entre a vazão dos rios Paraná, Tietê, Paranapanema, Sucuriú, Verde e Pardo, com a variação das estações	80
21. Relação de material em solução e vazão (Rio Paraná-Jupiá, 1964)	81
22a. Relação dos elementos maiores (cátions) com a vazão (Rio Paraná-Jupiá, 1964)	83
22b. Relação dos elementos maiores (cátions) com a vazão (Rio Paraná-Jupiá, 1964)	84

	Pág.
23. Relação dos elementos maiores (ânions) com a vazão (Rio Paraná-Jupiá, 1964)	85
24a. Relação dos elementos maiores (cátions) com o pH	87
24b. Relação dos elementos maiores (cátions) com o pH	88
25. Relação dos elementos maiores (ânions) com o pH	91
26a. Relação dos elementos traços com o pH	92
26b. Relação dos elementos traços com o pH	93
27. Relação da vazão com o pH	95
28. Média das concentrações de carbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos dos rios estudados	96
29. Média geral de todos os rios estudados comparados com valores médios de rios da América do Sul	108
30. Comparação dos elementos traços dos rios estudados com outros rios e Oceanos	112



## I. INTRODUÇÃO

### a - O Problema

Os rios da bacia hidrográfica do Paraná drenam uma área de 1 510 000 km<sup>2</sup>, considerada a segunda maior bacia hidrográfica do Brasil. A falta de estudos sôbre a composição química das águas dos rios brasileiros, levou-nos à realização da presente pesquisa. A região sendo razoavelmente conhecida do ponto de vista geológico, facilita certos tipos de interpretação e permite um maior relacionamento entre dados de composição das soluções com a litologia. Outra vantagem que encontramos na realização d<sup>e</sup>ste trabalho, foi a existência na área, de muitos pontos de observação, com medas de vazão dos rios, como também estações meteorológicas, cujos dados sôbre precipitações são de grande importância no estudo da quantidade de sais dissolvi dos nas águas dos rios.

### b - Generalidades

As águas de precipitação atmosférica atingindo o solo se dividem em três partes: uma parte se infiltra e alimenta as reservas das águas subterrâneas e as fontes, uma outra retorna à atmosfera pela evaporação e a terceira parte se escoia pela superfície. As águas que percolam rochas e solos, atacam os constituintes minerais, solubilizando e lixiviando as partes mais solúveis e carregando pequenas partículas em suspensão. Tais águas percolantes junto com as águas de escoamento formam pequenos córregos, que juntando-se formam pequenos riachos os quais evoluem para formar os rios. Formados assim, os rios, cujas águas, já não são as águas puras da precipitação atmosférica, continuam dissolvendo, adicionalmente, certas quantidades de sais

provenientes de materiais em suspensão (adquiridos prê viamente por processos físicos, químicos e físico-químicos). A atividade da matéria orgânica, por sua vez, re tira fosfatos, nitratos e silicatos da água, utilizando-os como nutrientes para os organismos. Com o tempo os organismos morrem devolvendo aqueles elementos (re tira dos das águas e neles concentrados) para as águas dos rios.

Além do material em solução, as correntes em mo vimento têm também capacidade de realizar um trabalho físico, erodindo os canais por onde percorrem, adicionando um outro tipo de material, que é o material em sus pensão. Desta maneira, os rios transportam uma quan tidade considerável de material não somente em solução, mas também em suspensão para os oceanos.

Um outro tipo de material transportado pelos rios são as partículas coloidais. Como exemplos principais temos os hidróxidos de ferro, de alumínio, silício e às vezes coloides orgânicos.

Em virtude de contínuas transformações, os rios constituem um sistema dinâmico muito complexo. Sua com posição química revela, dessa forma, os constituintes das águas num momento particular. Sua composição é ex tremamente variável, e depende de numerosos fatores. En tre outros destacam-se os tipos de solo e rocha, o cli ma da região e o volume de água do rio. O fator mais importante para introduzir variabilidade temporária na composição química das águas dos rios, é a contribuição da água subterrânea e da água de escoamento.

#### c - Trabalhos anteriores

Muitas pesquisas foram realizadas sobre a maté ria em questão, visando porém, outros objetivos, tais como os relacionados à construção de barragens, poluição



das águas e alguns outros restritos à prospecção geoquímica. Dados coletados para objetivar o ponto de vista geoquímico quase não existem no Brasil. Em geral estuda-se um único elemento ou alguns elementos traços, mas estudos completos sobre elementos maiores e elementos traços das mesmas águas, são escassos.

Para exposição ilustrativa veremos alguns trabalhos conhecidos a respeito da composição química dos rios em seus elementos maiores, menores e elementos traços.

Sobre estes constituintes (maiores, menores e elementos traços) existem estudos de rios de todos os continentes.

Na Europa as águas dos rios maiores vêm sendo analisadas já há mais de um século (Clarke, 1924). Análises mais modernas foram feitas na Inglaterra por Gorham (1958), na Alemanha por Heide (1952) e outros. Nos países nórdicos e mediterrâneos, existem estudos recentes sobre vários rios. Na União Soviética, Alekin e Brashnikova (1957) estudaram a composição média de diversos rios, enquanto Maliuga (1945) investigou os elementos traços. Os trabalhos mais completos são de Konovalov (1941) relativos à prospecção geoquímica, e em 1959 sobre elementos traços de inúmeras bacias hidrográficas, concluindo que as concentrações, salvo algumas exceções, mostram pouca variação durante o ano. Segundo Konovalov (1959) o boro, bromo, iodo e fluor são proeminentes em águas de rios que drenam áreas sedimentares de origem marinha, sendo o cobre e o zinco mais comuns em rios que se originam em regiões montanhosas. O autor restringe-se exclusivamente à influência da litologia na composição dos elementos traços dos rios. O trabalho mais recente na França é de Tardy (1971) sobre caracterização de tipos de intemperismo pela geoquímica das águas.

No continente asiático, existem análises dos rios de diversos países como por exemplo, Índia, Iran, Turquia, Afganistão, etc. No Japão, existem estudos extensos feitos por vários autores, entre eles Hanya et al. (1950), Iwasaki et al. (1954a, 1954b), Kimura et al. (1950) e Yamamoto (1952). Dados mais completos encontram-se nos trabalhos de Kobayashi (1960), referentes à composição química de quase todos os rios do Japão.

Na Austrália, entre outros, Hutton e Leslie (1958) investigaram o conteúdo de cloretos em águas de rios, colocando em dúvida a origem marinha deste íon.

Na África devem ser mencionados os trabalhos de Lucas (1908) sobre a composição química do rio Nilo e o de Clerfayt (1956) sobre composição do rio Congo. Na África do Sul existe ainda o trabalho de de Villiers (1962) sobre elementos maiores e elementos traços do rio Orange. Os resultados de de Villiers mostraram que a quantidade de sais dissolvidos por litro, era máxima quando a vazão era mínima e que os monohidrogeno carbonatos (bicarbonatos) de cálcio e de magnésio, bem como o cloreto de sódio são os sais predominantes. Os elementos traços estão apresentados em tabelas sem qualquer interpretação.

No continente norte-americano a maior parte dos estudos referentes à composição química dos rios foram executadas pela "Division of Water Resources" do "Geological Survey of America". Os estudos tratam não só das análises de grandes bacias, como também de rios separadamente. Os estudos mais completos são de Durum e Haffty (1960, 1963). No primeiro trabalho mostram dados sobre conteúdo médio de elementos menores em alguns grandes rios do mundo. Relacionam também o conteúdo de elementos menores de rios da costa Atlântica com os da costa Pacífica. No trabalho publicado em 1963, os referidos autores apresentam dados de vinte e seis elementos.



tos traços, estudando o conteúdo em estrôncio, urânio e rádio das águas analisadas sem contudo interpretar os dados obtidos. Descrevem, ainda, as técnicas de análises espectrográficas utilizadas. Kleinkopf (1955, 1960) estudou elementos traços com a finalidade de prospecção geoquímica, usando também para análise de elementos traços o espectrógrafo. Outro trabalho recente é de Kharkar et al. (1968), no qual são citados elementos traços de dez rios dos Estados Unidos da América do Norte, do Rhone na França e do Amazonas no Brasil. Os autores acima citados, além de discutirem pormenorizadamente o método utilizado nas análises (ativação de neutrons), fornecem dados da quantidade de alguns elementos traços transportados em solução para os oceanos, nos rios por eles investigados. No Canadá, são conhecidos os trabalhos de Leverin (1947) e Durum e Haffty (1963), referentes a presença de alguns elementos nas águas dos rios.

Na América do Sul, Livingstone (1963) cita análises feitas na Venezuela em águas de oito rios. Na Guiana Britânica, análises de alguns constituintes menores foram realizadas por Harrison e Reid (1913). Na Argentina, é bem conhecido o trabalho pioneiro de Kyle, realizado em 1897. Mais recentemente, Pastore e Huidoboro (1952) analisaram águas de trinta e sete rios e de diversas fontes. No Peru, Maldonado e Guevara (1950) estudaram o boro nas águas de alguns rios.

No Brasil o trabalho mais antigo é de Katzer (1903) sobre análises feitas em amostras coletadas nos rios Amazonas (em Óbidos), Xingú e Tapajós. Há o trabalho recente de Gibbs (1967), sobre a bacia do rio Amazonas cujos resultados referem-se ao material em suspensão. Gibbs relacionou a quantidade de sais dissolvidos e o conteúdo de sólidos em suspensão com o relevo, que é, segundo o autor, o fator mais importante na caracte

rização do intemperismo físico e químico. A composição das águas em elementos maiores, menores e elementos traços do rio Paraíba foi estudada por Szikszay (1967). Comparando os resultados obtidos em amostras coletadas no inverno e no verão, observou-se que sódio, potássio, ferro, alumínio e cloretos, mantêm-se praticamente constantes, havendo diminuição em cálcio, magnésio e carbonatos e aumento em silício, no verão. A quantidade do material em solução era menor no verão. A análise dos resultados, além de ressaltar a influência da litologia na composição das águas, mostra que a quantidade de elementos traços diminui no curso do rio, e sua concentração é menor no verão.

Na área do presente estudo existe o trabalho de Povinelli e Paraguassu (1966) sobre os rios Quilombo, Chibarro, Araras e Negro na região de São Carlos, Estado de São Paulo. Através do pH, condutividade elétrica, dureza e teor em ferro, os autores procuraram estabelecer relações entre a litologia e o material carregado na drenagem. Os resultados evidenciaram a estreita dependência das características físico-químicas da água dos rios com as condições geológicas da área estudada. Szikszay (1969) estudou a composição química do rio Tietê em seus elementos maiores, menores e elementos traços.

#### d - Finalidade

O significado dos elementos nas águas dos rios apresenta muitos problemas, que precisam ser determinados se quisermos interpretar teorias sobre o ciclo geológico e migração dos elementos.

A finalidade principal deste estudo é de reconhecimento, informando sobre a composição dos rios de parte da bacia do Paraná. Pretende-se caracterizar as águas dos rios que drenam regiões tropicais e subtropicais de clima úmido, uma vez que a maior parte do conhe



cimento existente refere-se a climas não existentes no Brasil. Outro objetivo é estudar o comportamento dinâmico dos elementos e tentar interpretar estes dados relacionando-os com fatores físicos, geológicos e físico-químicos, como litologia, clima, vazão e pH do meio.

Estudou-se somente o material em solução, pois o comportamento dos íons solúveis obedece as leis que regem o ciclo exógeno.

Os dados obtidos na presente pesquisa, poderão contribuir para o conhecimento geoquímico dos rios desta vasta área que é a bacia do Paraná, onde não se conhece a quantidade nem a qualidade dos sais dissolvidos em suas águas, nem suas relações com as rochas, solos e erosão; bem como as conseqüências deste material retirado.

Foi calculado, com base nos dados obtidos, a quantidade dos elementos removidos em solução, a partir da vazão e da área drenada. Este dado reputamos de grande importância, pois fornece, em parte, uma idéia bastante clara sobre o empobrecimento dos solos e suas conseqüências agronômicas.

#### e - Agradecimentos

Ao término desta pesquisa, formulamos ao Professor Doutor VIKTOR LEINZ os mais sinceros agradecimentos pela valiosa orientação proporcionada durante a realização deste trabalho, e ao Professor Doutor JOSUÉ CAMARGO MENDES, pelo auxílio concedido à esta pesquisa.

Agradecemos, também, aos Professores Dr. ADOLPHO JOSÉ MELFI e Dr. FRANCO LEVI, pelas críticas e sugestões ao trabalho, e pelo auxílio prestado à realização das análises espectrográficas.

Durante a coleta de material destinado à análise de laboratório, contamos com a ajuda valiosa do Pro

fessor Dr. SÉRGIO ESTANISLAU DO AMARAL e dos colegas ANDRÉA BARTORELLI, BRUNO MINIOLI e CARLOS LUCIANO ISOTTA.

O Professor Doutor DARCY PEDRO SVISERO colaborou na correção e revisão dos textos. Além destes professores do Instituto de Geociências e Astronomia da Universidade de São Paulo, diversas pessoas de outras Instituições colaboraram no presente trabalho. O Sr. CLAUDIO COMERLATTI do Centro de Pesquisas Geocronológicas executou algumas análises por fotometria de chama.

Os engenheiros BÉLA SZIKSZAY e RUBENS BENETON, das Centrais Elétricas de São Paulo, colaboraram na coleta de amostras. O engenheiro FÁBRIO G. CASTRO, também pertencente às Centrais Elétricas de São Paulo, gentilmente forneceu diversos dados relativos à vazão dos rios.

Na realização das análises dos elementos maiores, recebemos ajuda valiosa do Dr. JOÃO BATISTA CAMPOS DE PAIVA, Diretor do Laboratório de Química do Departamento Nacional da Produção Mineral (Rio de Janeiro), e das químicas VERA M. CAMPOS DE PAIVA, CECILIA M. COELHO e ELISABETH B.B. WINTER a quem agradecemos imensamente.



## II. BACIA DO RIO DA PRATA

### a - Generalidades

A bacia do Paraná pertence ao sistema fluvial do Rio da Prata, que abrange uma superfície de cerca de 3 100 000 km<sup>2</sup>, estendendo-se pela Argentina, Brasil, Bolívia, Paraguai e Uruguai. As coordenadas extremas estão situadas entre os meridianos 67° 08' e 43° 35' W, e os paralelos 14° 05' e 37° 37' S. A maior porção dessa grande área de drenagem se encontra no Brasil, onde atinge 1 415 000 km<sup>2</sup>.

Cumprе diferenciар dentro do sistema, três grandes unidades hidrográficas: os rios Paraguai, Paraná e Uruguai.

### Área das sub-bacias

Bacia do rio Paraná	1 510 000 km <sup>2</sup>
Bacia do rio Paraguai	1 095 000 km <sup>2</sup>
Bacia do rio Uruguai	365 000 km <sup>2</sup>
Bacia do rio Prata	130 000 km <sup>2</sup>
	<hr/>
	3 100 000 km <sup>2</sup>



Figura 1 - Mapa hidrográfico da bacia do Rio da Prata (seg. Publicação da Organização dos Estados Americanos, 1969).



b - Geologia

De acôrdo com Bigarella e Salamuni (1967), a bacia do Paraná originou-se em sua maior parte, como uma depressão tectônica, acompanhada por um grande número de falhas. Estes movimentos de falhamento o correram várias vêzes, como um rejuvenescimento das linhas tectônicas do pré-devoniano. Uma reativação extensiva de falhamentos ocorreu durante o Cretáceo Superior ou antes do pré-Cretáceo.

O sistema de drenagem é controlado pelas linhas tectônicas. Algumas dessas falhas são muito proeminentes, como aquela que baliza o curso do rio Paraná, entre o Brasil e o Paraguai. O curso do rio Paraná na Argentina é também controlado por linhas tectônicas (Bigarella e Salamuni, 1967).

A bacia do Paraná é circundada pelo embasamento cristalino, constituído essencialmente de rochas metamórficas (gnaisses, xistos, filitos, quartzitos, etc.) e ígneas (granitos). São conhecidas diversas intrusões alcalinas do Cretáceo superior.

A Tabela 1, representa de forma esquemática, a coluna geológica da bacia do Paraná.

As rochas da bacia do Paraná já foram objeto de estudos detalhados do ponto de vista geológico e também geoquímico por diversos autores. Moraes Rego (1935) e Freitas (1955) estudaram e analisaram os calcários do Grupo Bauru; Leinz (1937) analisou os tilitos e varvitos do permo-carbonífero. Os folhelhos da Formação Irati foram estudados e analisados por Amaral (1967). Os basaltos foram estudados por Leinz (1949), Cordani e Vandomos (1967), Ruegg (1969) e Ruegg e Dutra (1970).

TABELA 1  
Coluna geológica da bacia do Paraná  
(Seg. Mendes e Petri, 1971)

<u>Idade</u>	<u>Grupo</u>	<u>Formação</u>	<u>Litologia</u>
Neo-Cretáceo	Bauru		arenitos carboná- ticos siltitos argilosos  e ocasionais intru- sivas alcalinas
		Serra Geral	basaltos e diabásios
Eo-Cretáceo		Botucatu	arenitos infratrapia- nos, intratrapianos e supratrapianos
Meso-Triássico		Sta. Maria	arenitos, folhelhos e conglomerados
		Estrada Nova	siltitos, argilitos, folhelhos e lentes de calcário
Permiano	Passa Dois	Irati	folhelhos pirobetu- minosos, calcários dolomíticos e sílex
Carbonífero	Tubarão		diamictitos, silti- tos, tilitos, areni- tos, varvitos, folhe- lhos, conglomerados em parte calcíferos, calcários
Devoniano	Paraná	Ponta Grossa	folhelhos e siltitos
		Furnas	arenitos, conglomerados e folhelhos
Pré-Cambriano	Embasamento cristalino		gnaiesses, xistos, fi- litos, quartzitos, calcários, dolomitos, granitos, etc.





c - Solos

O conhecimento da composição química das rochas das áreas de drenagem é de grande importância. Existe uma relação entre a composição das rochas e dos solos e os elementos que foram dissolvidos e levados em solução nas águas dos rios.

Análise dos solos foi feita pela Comissão Nacional de Solos do Estado de São Paulo (1960).

Os solos da área drenada pelos rios estudados são diversificados, e os tipos mais importantes são: latosols (origem variada, a partir de basalto e arenito, como também de granito e gnaisse) e solos podzolizados (originados de arenitos calcíferos, argilitos e folhelhos, como também de granitos e gnaisses).

Os solos drenados pelos rios Paranaíba, Grande, Tietê, Paranapanema, Sucuriú, Verde, Pardo, Paraná e Pelotas e seus afluentes, são principalmente terras roxas (estruturada e legítima), proveniente de alteração de basaltos e secundariamente latosol vermelho escuro (proveniente do arenito Bauru).

Os rios Grande, Tietê e Paranapanema numa pequena parte, drenam área com solos podzolizados e podzol, proveniente de rochas cristalinas e sedimentos como arenitos, argilitos, folhelhos, etc.

As análises químicas destes solos mostraram, que a terra roxa tem concentração alta em óxido de ferro e de alumínio (em ordem decrescente) e baixa em óxido de silício.

O latosol vermelho amarelo tem teor alto em sílica, óxido de alumínio e de ferro (em ordem decrescente).



d - Clima

Para o conhecimento do clima da bacia do Rio da Prata é de grande importância o estudo das chuvas, sobretudo sua repartição na área, pois suas modificações estabelecem as nuances entre os diferentes tipos climáticos.

São considerados climas úmidos, aqueles onde a pluviosidade oscila entre 1 000 a 2 000 mm/ano, com uma repartição mais ou menos constante (f, segundo a classificação de Koeppen). Na área estudada, não existe, propriamente estação seca. O clima é caracterizado por uma sucessão de meses tropicais e de meses temperados (mais ou menos frios) e depende da relação de variação entre os mesmos.

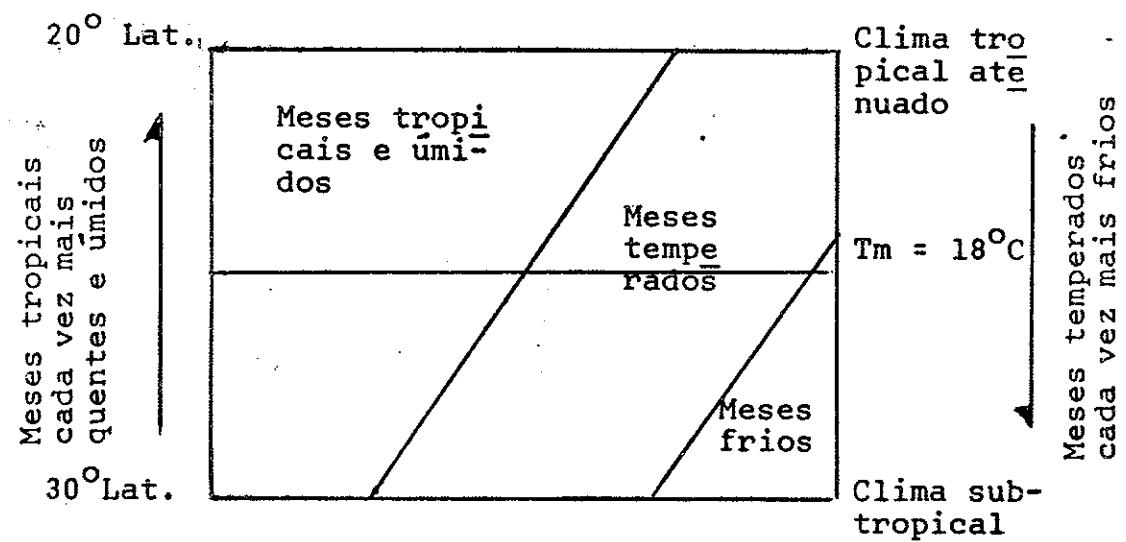


Figura 3 - Esquema da repartição climática mensal no Sul do Brasil (Pedro, Melfi, Queiroz, 1970).

Desta forma, no norte, o clima é do tipo tropical com temperatura média anual de  $20^{\circ}$  C e amplitude térmica da ordem de  $5^{\circ}$  C, entre o mês mais quente e o mais frio. O número de meses quentes e úmidos é da ordem de 7 e 8 tratando-se portanto de um clima tropical atenuado.

A medida que caminhamos para o sul da bacia onde as latitudes e as altitudes são mais elevadas, a temperatura média desce sensivelmente para cerca de  $15^{\circ}$  C, e a amplitude aumenta, atingindo valores de até  $11^{\circ}$  C. O clima torna-se subtropical. O número de meses tropicais é da ordem de 3 a 6 meses, sendo o restante do ano constituído por meses temperados.

Na Figura 4, mostramos a precipitação média anual na bacia do rio da Prata.





Figura 4 - Mapa de precipitação média anual da bacia do rio da Prata (seg. Publicação da Organização dos Estados Americanos, 1969).

### III. MATERIAIS E MÉTODOS DE ESTUDO

#### a - Coleta

Sempre que possível, o local de coleta das amostras, foi escolhido de acordo com a variação da litologia. Nas áreas de litologia uniforme, a amostragem foi feita nas proximidades da foz do rio. Todas as amostragens foram realizadas na superfície da água dos rios.

As coletas foram feitas em garrações de polietileno de dez litros, previamente lavados com detergente, ácido clorídrico e água destilada. Antes de preencher o depósito, o mesmo foi lavado com a água do rio a ser coletada. Kleinkopf (1960) verificou que a água não se contaminava e não mostrava variação na concentração dos elementos traços, mesmo quando guardada por vários meses em garrações de polietileno.

A água foi acidificada com ácido clorídrico para evitar precipitação, e devidamente fechada para evitar oxidação dos seus compostos.

#### b - Análises

A análise dos elementos maiores foi feita por via úmida no Laboratório de Química do Departamento Nacional da Produção Mineral, no Rio de Janeiro. Algumas análises para sódio e potássio foram realizadas por fotometria de chama. Os elementos traços foram analisados exclusivamente pelo método espectrográfico cujo erro oscila entre mais ou menos 15 a 20%.

A espectrografia de emissão é um método rápido para a análise de resíduos de água e permite a análise simultânea de diversos elementos presentes nas águas.



dos rios. O método foi usado por Braidech e Emery (1935), Kleinkopf (1955, 1960) e Durum e Haffty (1960) entre outros, para análises de resíduos de águas de rios.

### 1. Aparelhagem

O aparelho utilizado foi o espectrógrafo "Hilger & Watts, large quartz and glass", com prisma de quartzo de grande dispersão. Como fonte de excitação utilizou-se o arco de corrente contínua (V = 220 V) e intensidade de 8 ampères mantidos durante toda a exposição. Foram usados eletrodos espectrográficamente puros do "National Carbon Company", de 3/16 polegadas, com cavidade cônica. Utilizou-se filme Kodak Kp 651-1 positivo, processado com revelador D - 19b e fixador F - 5. Para a determinação das concentrações dos elementos foi utilizado o densitômetro "ARL Spectroline Scanner" - Modelo 22000 - 153. Para a pesagem das amostras a serem colocadas nos eletrodos foi utilizada a balança analítica de leitura direta.

### 2. Técnicas Utilizadas

2.1. Filtragem - As águas foram filtradas com papel de filtro tipo "Whatman nº 42", para eliminar toda a matéria em suspensão, em balão de vidro de um litro lavado com detergente, ácido clorídrico, água destilada e com a água filtrada do rio. No balão foi verificada a ausência de efeito Tyndall.

2.2. Secagem - A secagem em estufa, foi feita primeiro em "Becher" de pirex com temperatura ao redor de 200° C e depois os 200 cm<sup>3</sup> restantes de água, em cadinho de porcelana. O mesmo cuidado foi tomado relati

vo a lavagem, para evitar qualquer tipo de contaminação.

Metais na forma iônica reagem com a matéria orgânica formando complexos organo-metálicos solúveis em água, mas não dissociados. Dessa forma, é necessário eliminar a matéria orgânica, calcinando o resíduo.

(T = 800° C)

### 2.3. Estudo espectrográfico

2.3.1. Padrões - Foram preparados padrões para quarenta elementos por Szikszay (1969). A intensidade da linha de um composto depende das propriedades da fonte de excitação, das propriedades das linhas emitidas e finalmente do número dos átomos presentes no arco.

$I \propto N$             I = intensidade  
                         N = número de átomos  
                         C = concentração

Fixadas as condições, N depende de C.

$I \propto C$

Variando C, pelo uso de padrões de concentrações conhecidas, os valores correspondentes de I podem ser conhecidos. Se o log das duas variáveis é relacionado graficamente, este gráfico resultante denomina-se "curva de trabalho".

2.3.2. Preparação dos eletrodos das amostras - O resíduo calcinado foi misturado com pó de grafita (1 parte do resíduo para 2 partes de pó de grafita). O pó de grafita é utilizado para manter a queima no ar



co uniforme e evitar volatilização seletiva.

Foram pesados 15 mg dessa mistura para cada eletrodo. O tempo de exposição foi de 2'30", com a intensidade da corrente igual a 8 ampêres. O intervalo de comprimento de onda utilizado varia entre 2480 - 3680 Å. A distância entre os eletrodos (4 mm) foi mantida durante todo o período de excitação, sendo a abertura da fenda 0,013 mm. O tempo de revelação e fixação do filme foi de 3'30". As condições de exposição e revelação dos padrões, bem como a preparação dos eletrodos foram idênticas às condições para as amostras desconhecidas.

A exposição das amostras desconhecidas foi feita com três eletrodos para cada amostra. Depois da revelação, fixação e secagem, o filme foi examinado com o densitômetro. A leitura no densitômetro (% de transmissão) é calculada em termos de intensidade e os valores para as percentagens das concentrações das amostras são lidos nas curvas de trabalho. Os resultados podem apresentar um erro de mais ou menos de 15 a 20%.

As linhas de comprimento de onda utilizadas para a análise dos elementos encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2

Linhas de comprimento de onda utilizadas

B	2.497,73	Å	Al	3.082,15	Å
P	2.553,28	"	V	3.185,39	"
Mn	2.605,68	"	Cu	3.247,54	"
Ti	2.948,25	"	Co	3.405,12	"
Fe	3.020,64	"	Ni	3.414,76	"
Bi	3.067,72	"			

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### a - Resultados gerais dos rios estudados.

A composição da água de um rio representa a mé dia ponderada da composição química de todos os seus afluentes, sendo influenciada pelos materiais trazidos pelas águas das chuvas e águas subterrâneas além da contaminação provocada em zonas de grande concentração humana (cidades e áreas industriais). A composição química das águas de pequenos rios reflete mais as condições locais, e portanto pode apresentar grandes diferenças em sua composição. As composições químicas das águas dos grandes rios são menos variáveis e são semelhantes quando comparadas.

Em seguida, apresentamos os dados referentes à composição dos rios estudados, separadamente e em conjunto, mediante diversos tipos de comparações.

Compara-se: 1) Resultados de coletas de dois rios (Verde e Pardo), próximos (+ 80 km), de litologias semelhantes efetuadas no mesmo dia e estação.

2) Resultados de amostras coleta das no rio Paraná, no mesmo dia, e em locais próximos (3, 2 e 1 km acima de Ilha Solteira).

3) Resultados de coletas feitas no rio Paraná, no mesmo local, mas em estações e anos diferentes (Ilha Solteira).

4) Resultados de coletas feitas no rio Paraná, no mesmo local (Jupiá), durante um ano em estações diferentes.



5) Resultados de coletas feitas no rio Paraná, no mesmo local (Jupiá) dia e mês, portanto mesma estação, porém em anos diferentes.

6) Resultados de coletas feitas em dois lugares diferentes (Ilha Solteira e Jupiá) do rio Paraná, no mesmo dia, mês e ano, portanto mesma estação.

Julgamos oportuno apresentar separadamente os resultados relativos aos rios das margens direita e esquerda, visto que as condições geológicas de ambas as margens do rio Paraná serem sensivelmente diferentes.

#### 1. Rios da margem direita do rio Paraná.

1.1. Rio Sucuriú - A coleta das águas do rio Sucuriú (Figura 2) foi realizada na primavera, próximo à ponte, a 1 km antes do rio desaguar na repêsa de Uru bupungã. As rochas que o rio Sucuriú atravessa são pre dominantemente basaltos e arenitos.

Os resultados das análises das águas dêste rio estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

TABELA 3  
Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Sucuriú  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al*	Cl	CO <sub>3</sub> **	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo sêco
+ 1 km antes da desembocadura 9.11.70	mg/l	2,0	1,5	3,6	1,3	6,5	0,2	0,02	0,4	18,6	2,4	0,2	37,0 mg/l***
	%	5,40	4,05	9,72	3,51	17,56	0,54	0,05	1,08	50,27	6,48	0,54	99,73****

Analista: Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro  
\*Mária Szikszay

Observação: \*\*Em todas as tabelas o CO<sub>3</sub> é HCO<sub>3</sub> recalculado.

\*\*\*A quantidade de resíduo inclui também os elementos traços.

\*\*\*\*Percentagem em peso de resíduo.

TABELA 4  
Elementos traços dosados nas águas do rio Sucuriú (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data de coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Mn	Cu
+ 1 km antes da desembocadura 9.11.70	mg/l	0,13	0,001	0,0007	0,06	0,0004	0,0006	0,01
	%	0,35	0,002	0,001	0,16	0,001	0,001	0,02

Analista: Mária Szikszay



TABELA 5

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Verde  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al*	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
antes da desemboc. 11.1.71	mg/l	1,2	2,0	3,2	0,6	8,4	1,7	0,09	11,9	1,1	0,3	31,0 mg/l
	%	3,87	6,45	10,32	1,93	27,09	5,48	0,29	38,38	3,54	0,96	99,60 %

Analista: Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro  
\*Mária Szikszay

TABELA 6

Elementos traços dosados nas águas do rio Verde  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Cu	Bi ?
antes da desemboc. 11.1.71	mg/l	0,29	0,015	0,0006	0,03	0,0003	0,08	0,00002 ?
	%	0,93	0,04	0,002	0,09	0,0009	0,25	0,00006 ?

Analista: Mária Szikszay

1.2. Rio Verde - A coleta das águas do rio Verde foi feita durante o verão, próximo à ponte, antes do rio desembocar no rio Paraná (Figura 2).  
As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados das análises das águas deste rio.

1.3. Rio Pardo - A amostragem do rio Pardo foi feita na época de verão, próximo à ponte, antes do rio desembocar no rio Paraná (Figura 2).  
Os resultados das análises das águas estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

TABELA 7  
Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Pardo (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al*	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
antes da desemboc. 11.1.71	mg/l	1,2	2,0	3,2	0,6	8,4	0,4	0,03	12,6	2,6	0,3	32,0 mgl
	%	3,75	6,25	10,00	1,87	26,25	1,25	0,09	39,37	8,12	0,93	99,48 %

Analista: Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro  
\*Mária Szikszay

TABELA 8  
Elementos traços dosados nas águas do rio Pardo (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Mn	Cu
antes da desemboc. 11.1.71	mg/l	0,26	0,03	0,0006	0,03	0,08	0,0005	0,06
	%	0,81	0,09	0,002	0,09	0,25	0,001	0,18

Analista: Mária Szikszay



Durante o ciclo de intemperismo o sódio e o potássio têm cursos diferentes. O potássio entra em solução primeiro mas não fica dissolvido, sendo adsorvido pela argila. Uma parte do magnésio também é incorporada nos sedimentos.

As razões Na/K e Ca/Mg são as seguintes durante o ciclo dos elementos (Rankama e Sahama, 1949):

	Na/K	Ca/Mg
Rochas ígneas	1,09	1,73
Água dos rios	2,73	5,98
Água do mar	27,84	0,31
Sedimentos argilosos	0,36	1,50

Para situar a composição química dos rios estudados comparamos as razões Na/K e Ca/Mg com os valores de Rankama e Sahama:

	Na/K	Ca/Mg
Rio Sucuriú	$2,0/1,5 = 1,33$	$3,6/1,3 = 2,76$
Rio Verde	$1,2/2,0 = 0,6$	$3,2/0,6 = 5,33$
Rio Pardo	$1,2/2,0 = 0,6$	$3,2/0,6 = 5,33$

A razão Na/K encontrada nas águas dos três rios não se aproxima da média padrão, observando-se uma concentração alta de potássio. O mesmo é observado para a razão Ca/Mg do rio Sucuriú. Já para os rios Verde e Pardo esta razão aproxima-se da média padrão.

Observa-se uma semelhança, tanto na composição das águas dos rios Verde e Pardo como na quantidade de material em solução, sendo 31,0 mg/l para o rio Verde e 32,0 mg/l para o rio Pardo. Tanto o rio Verde como o Pardo e seus afluentes, drenam áreas com litologias semelhantes (basaltos e arenitos), e a amostragem foi efetuada no mesmo dia.

A comparação dos resultados das análises dos rios Verde e Pardo estão representadas nos gráficos das Figuras 5 e 6.

Observando a Figura 5 nota-se a semelhança em composição dos dois rios com exceção do ferro e sulfato. A explicação mais provável para esta semelhança talvez seja a litologia análoga.

A Figura 6 mostra que as concentrações de cobalto e níquel são semelhantes nos dois rios. Nota-se uma concentração maior de vanádio e uma concentração muito grande de titânio no rio Pardo. O boro, alumínio e cobre estão em concentrações maiores no rio Verde.

O pH dos dois rios também é semelhante, sendo 6,9 o do rio Verde e 6,4 o do rio Pardo.



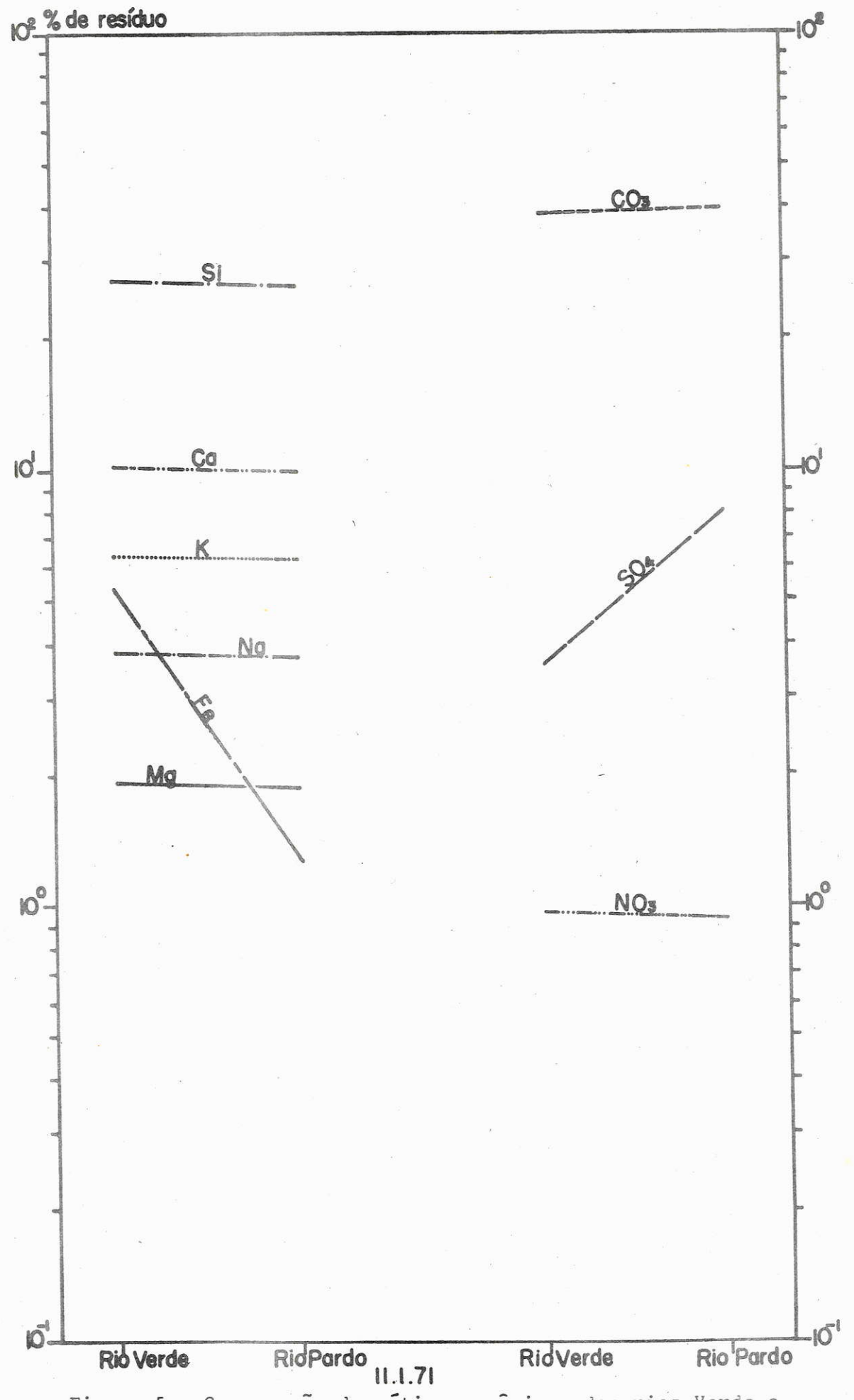


Figura 5 - Comparação de cátions e ânions dos rios Verde e Pardo.

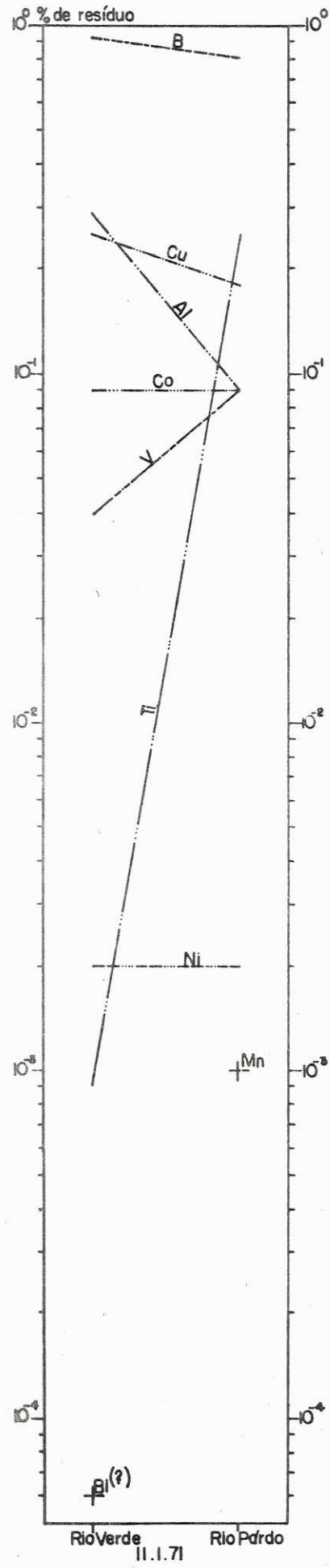


Figura 6 - Comparação dos elementos traços dos rios Verde e Pardo.

## 2. Rios da margem esquerda do rio Paraná.

2.1. Rio Tietê - As coletas de água do rio Tietê (Figura 2) foram feitas em quatro locais: 1) a 3 quilômetros aproximadamente acima da cidade de Mogi das Cruzes, na primavera; 2) perto de Anhembi; 3) em Barra Bonita (acima da barragem), no inverno; 4) perto da desembocadura do rio, também na primavera.

Nas Tabelas 9 e 10 apresentamos os resultados das análises das amostras coletadas nos quatro lugares acima mencionados.

	Na/K	Ca/Mg
Mogi das Cruzes	$1,6/1,56 = 1,02$	$1,4/1,7 = 0,82$
Anhembi	$7,2/0,1? = 72 ??$	$9,4/3,8 = 2,42$
Barra Bonita	$4,2/3,7 = 1,13$	$4,6/3,9 = 1,17$
Desembocadura	$5,0/2,7 = 1,85$	$6,4/1,3 = 4,92$

A razão Na/K em todos os lugares da coleta está fora da média padrão. A razão Ca/Mg também não corresponde a média padrão, exceto na desembocadura, onde os valores são próximos.

A quantidade de material em solução aumenta no curso do rio, o que é de se esperar. Somente a quantidade de material em solução em Anhembi apresenta dados muito fora do esperado.

Observa-se que existe uma variação de todos os elementos de um local de coleta para outro, sendo que os carbonatos mostram uma tendência de aumento ao longo do curso do rio.

Nota-se um aumento considerável na concentração do boro a partir de Anhembi, o que pode ser explicado pelo fato do rio Tietê, após esta localidade, atrá



TABELA 9  
Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Tietê  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
Mogi das Cruzes 20.11.66	mg/l	1,6*	1,56*	1,4	1,7	1,4	0,1	0,008**	1,51	3,7	2,0	-	-	15,0 mg/l
	%	10,66	10,40	9,33	11,33	9,33	0,66	0,05	10,00	24,66	13,33	-	-	99,90 %
Anhembi 12.6.70	mg/l	7,2	0,1	9,4	3,8	9,3	1,6	0,0001**	1,5	26,0	8,2	12,0	-	80,0 mg/l
	%	9,00	0,12	11,75	4,75	11,62	2,0	0,80	0,87	32,50	10,25	15,0	-	99,50 %
Barra Bonita 30.7.67	mg/l	4,2*	3,7*	4,6	3,9	4,4	0,8	0,5	4,2	15,0	1,7	-	-	43,3 mg/l
	%	9,69	8,52	10,62	9,00	10,16	1,84	1,15	9,69	34,66	3,92	-	-	99,53 %
Desembocadura 9.11.70	mg/l	5,0	2,7	6,4	1,3	7,5	1,2	0,01**	2,4	26,0	5,4	0,7	-	59,0 mg/l
	%	8,47	4,57	10,84	2,20	12,71	2,03	0,01	4,06	44,06	9,15	1,18	-	99,65 %

Analistas: Cecília M. Coelho e Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro.  
\*Cláudio Comerlati, Centro de Pesquisas Geocronológicas, São Paulo.  
\*\*Mária Szikszay

Observação: Os dados de Mogi das Cruzes e Barra Bonita são completados com dados de trabalhos anteriores (Szikszay, 1969).

TABELA 10

Elementos traços dosados nas águas do rio Tietê  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Mn	Cu
Mogi das Cruzes 20.11.66	mg/l	0,007	0,006	0,0007	0,001	0,01	-	0,0007
	%	0,04	0,04	0,004	0,006	0,06	-	0,004
Anhembi 12.6.70	mg/l	0,4	0,08	-	0,03	0,08	0,05	0,04
	%	0,50	0,10	-	0,03	0,10	0,06	0,05
Barra Bonita 30.7.67	mg/l	0,26	0,008	-	0,01	0,004	0,008	0,008
	%	0,60	0,01	-	0,02	0,009	0,01	0,01
Desembocadura 9.11.70	mg/l	0,06	-	0,012	0,0002	-	0,01	0,04
	%	0,10	-	0,20	0,0003	-	0,01	0,06

Analista: Mária Szikszay

vessar sedimentos da Formação Irati, que segundo Amaral (1967), são ricos em boro. Amaral encontrou valores de 50 ppm de boro nos folhelhos, valor este muito acima do normal para sedimentos que é de 3 ppm (Rankama e Sahama, 1949).

O alumínio varia para cada local amostrado. O níquel é observado em pequena quantidade próximo à Mogi das Cruzes, depois não é detectável, aparecendo novamente antes do rio entrar na repêsa de Urubupungã, com concentração bastante aumentada. Cobalto, titânio e vanádio variam ao longo do curso do rio. De acordo com Kharkar et al. (1968), a montmorillonita e a illita adsorvem 90% do cobalto presente em solução nas águas dos rios. O hidróxido de ferro, recentemente precipitado adsorve 95% de cobalto e o dióxido de manganês 20% de cobalto. O cobre varia de um local para outro. O manganês aparece, somente depois do segundo local da coleta, ou seja, Anhembi.

Acreditamos que, interpretações relativas as variações das concentrações dos elementos ao longo do rio Tietê, ainda são prematuras, pois os resultados obtidos, embora sugestivos, são em número reduzido, sendo necessário um estudo mais amplo para a formulação de qualquer hipótese.



2.2. Rio Paranapanema - O rio Paranapanema foi amostrado próximo a cidade de Porecatú (Figura 2) durante a primavera. As rochas da região são arenitos, siltitos, folhelhos, calcários, dolomitos e predominantemente basaltos.

Os resultados das análises das águas do rio Paranapanema estão apresentados nas Tabelas 11 e 12.

### 3. Rio Paraná e seus formadores.

3.1. Rio Paranaíba - As duas coletas (Figura 2) das águas do rio Paranaíba foram feitas em Itumbiara, no outono, e no Canal São Simão no inverno. Em Itumbiara, o rio Paranaíba atravessa basaltos, porém pode haver também a influência de rochas do embasamento cristalino, onde seus afluentes se originam. No Canal de São Simão as rochas predominantes são basaltos.

Nas Tabelas 13 e 14 apresentamos os resultados dos elementos maiores, menores e elementos traços encontrados nas águas do rio Paranaíba, das amostras coletadas em Itumbiara e no Canal de São Simão.

TABELA 11

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paranapanema  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta	Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al*	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
Porecatú mg/l	3,2	1,0	6,4	1,9	7,5	2,0	0,27	24,4	3,4	0,3	51,0 mg/l
23.11.70 %	6,27	1,96	12,54	3,72	14,70	3,92	0,52	47,84	6,66	0,58	99,58 %

Analista: Vera M. de Campos Paiva (DNPM) Rio de Janeiro.  
\*Mária Szikszay.

TABELA 12

Elementos traços dosados nas águas do rio Paranapanema  
(mg/l e percentagem de resíduo)

Local e data da coleta	B	V	Ni	Co	Ti	Cu
Porecatú mg/l	0,27	0,02	0,05	0,06	0,05	0,02
23.11.70 %	0,52	0,03	0,09	0,11	0,09	0,03

Analista: Mária Szikszay.

TABELA 13

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paranaíba (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na*	K*	Ca	Mg	Si	Fe	Al**	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Total de resíduo sêco
Itumbiara 24.4.68	mg/l	1,7	0,5	3,0	0,5	2,7	0,2	0,009	7,8	3,3	20,2 mg/l
	%	8,41	2,47	14,85	2,47	13,36	0,99	0,04	38,61	16,33	100,16 %
Canal São Simão 9.8.69	mg/l	0,2	0,7	5,3	3,6	3,2	0,3	0,01	18,9	4,6	37,8 mg/l
	%	0,52	1,85	14,02	9,46	8,46	0,79	0,02	50,00	12,16	99,42 %

Analistas: Cecília M. Coelho e Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro.  
\*Cláudio Comerlatti, Centro de Pesquisas Geocronológicas, São Paulo.  
\*\*Mária Szikszay

TABELA 14

Elementos traços dosados nas águas do rio Paranaíba (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Cu
Itumbiara 24.4.68	mg/l	0,48	0,0002	0,009	0,01	0,02	0,02
	%	2,37	0,009	0,04	0,04	0,09	0,09
Canal São Simão 9.8.69	mg/l	0,73	0,0002	0,01	0,02	0,03	0,03
	%	1,93	0,008	0,02	0,05	0,07	0,07

Analista: Mária Szikszay



	Na/K	Ca/Mg
Itumbiara	$1,7/0,5 = 3,4$	$3,0/0,5 = 6,0$
Canal São Simão	$0,2/0,7 = 0,28$	$5,3/3,6 = 1,47$

Os valores das razões Na/K estão muito afastados dos valores apresentados para a média padrão. A razão Ca/Mg em Itumbiara está próxima à média padrão, o que não ocorre no Canal de São Simão.

Como as coletas foram feitas em dois lugares e em estações diferentes, a comparação entre os dois resultados é impraticável. Conforme era previsto, verificou-se, que a quantidade de material em solução é maior no inverno, e aumenta em direção a foz.

Observa-se pequena variação do pH nas duas estações e nos dois lugares de coleta, sendo 7,1 em Itumbiara e 6,8 no Canal de São Simão.

3.2. Rio Grande - Duas coletas foram feitas no rio Grande. Uma na época do outono, mais ou menos perto de Frutal e outra na primavera, próximo a Icém (Figura 2). Nos dois locais de amostragem, as rochas aflorantes, são predominantemente basaltos. O rio Grande e seus afluentes, antes dos locais de coleta, atravessam rochas do embasamento cristalino.

As Tabelas 15 e 16 mostram os resultados das análises do rio Grande em Frutal e Icém.

TABELA 15

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Grande (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al*	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
Frutal	mg/l	1,60**	0,76**	2,4	0,9	1,2	2,7	0,005	0,5	12,56	-	-	23,0 mg/l
25.4.68	%	6,95	3,30	10,43	3,91	5,21	11,73	0,02	2,17	54,91	-	-	99,74 %
Icém	mg/l	2,6	1,0	3,2	0,6	6,1	1,2	0,01	0,4	13,1	1,4	0,4	30,4 mg/l
2.11.70	%	8,55	3,28	10,52	1,97	20,06	3,94	0,03	1,31	43,09	4,60	1,31	100,20%

Analistas: Elisabeth B.B.Winter e Vera M.Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro.

\*Mária Szikszay

\*\*Cláudio Comerlatti, Centro de Pesquisas Geocronológicas, São Paulo.

-59-

TABELA 16

Elementos traços dosados nas águas do rio Grande (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Mn	Cu	Na/K	Ca/Mg
Frutal	mg/l	0,26	0,03	0,01	0,01	0,02	-	-		
25.4.68	%	1,13	0,13	0,04	0,04	0,08	-	-	1,60/0,76=2,10	2,4/0,9=2,66
Icém	mg/l	0,24	0,07	0,02	0,01	0,1	0,02	0,02		
2.11.70	%	0,78	0,23	0,06	0,03	0,32	0,06	0,06	2,6 /1,0 =2,6	3,2/0,6=5,33

Analista: Mária Szikszay

Como se observa a razão Na/K está próxima da média padrão nos dois pontos amostrados. A razão Ca/Mg em Frutal não corresponde a média padrão, mas em Icém, este valor está bem próximo.

As duas coletas foram feitas em dois lugares diferentes, porém relativamente próximos ( $\pm$  100 km).

Nota-se uma certa variação na concentração do silício. A coleta em Icém foi feita após uma chuva. Tal fato foi suficiente para ocasionar um abaixamento do valor do pH para 5,1, valor este incomum para águas dos rios, mas comum para água da chuva. (Em Frutal o pH não foi medido.)

A quantidade total de resíduo de um lugar para outro variou pouco.

Observa-se variação de sódio e alumínio. Potássio e cálcio mantêm-se mais ou menos constantes. Existe menos magnésio e cloreto em Icém, como também menor quantidade de ferro e carbonato.

Em Icém, observa-se uma maior concentração dos elementos traços titânio, níquel e vanádio, aparecimento de manganês e cobre e uma concentração menor de boro e cobalto.

3.3. Rio Paraná - O rio Paraná forma-se pela confluência de dois grandes rios que são os rios Grande e Paranaíba.

Foram feitas três coletas a montante de Ilha Solteira (Figura 2) no outono de 1968 e uma coleta na barragem de Ilha Solteira na primavera de 1970. As três primeiras coletas foram feitas no mesmo dia, após forte chuva.



Em Jupiá, foram feitas 9 coletas pela Centrais Elétricas de São Paulo em 1964 durante o ano, e uma coleta na primavera de 1970.

Para fins comparativos foram utilizados também os dados obtidos por Kyle em 1878 em coletas realizadas a cinco milhas da desembocadura do rio Paraná, no rio La Plata.

Na Tabela 17 encontram-se os resultados das análises do rio Paraná, coletadas acima de Ilha Solteira.

	Na/K	Ca/Mg
Ilha Solteira $\pm$ 3 km	6,1/5,4 = 1,12	4,8/3,3 = 1,45
Ilha Solteira $\pm$ 2 km	4,9/2,5 = 1,96	4,8/4,3 = 1,11
Ilha Solteira $\pm$ 1 km	3,5/2,4 = 1,45	4,0/4,3 = 0,93
Ilha Solteira (acima)	0,8/0,6 = 1,33	5,8/1,6 = 3,67

Os valores obtidos para as razões estão muito afastados dos valores padrões. Observa-se de novo, valores altos para as concentrações de potássio e magnésio.

No gráfico da Figura 7 apresentamos os resultados das análises do rio Paraná das coletas feitas em 6 de maio de 1968.

TABELA 17

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio  
Paraná, Ilha Solteira (mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da amostra		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo seco
3 km aci- ma Ilha Sol- teira 15.5.68	mg/l	6,1	5,4	4,8	3,3	3,1	0,94	0,58	3,0	20,9	29,0	0,1	77,7 mg/l*
	%	7,86	6,95	6,18	3,25	3,99	1,21	0,74	3,86	26,75	37,37	0,12	98,28 %
2 km aci- ma I. Solt. 15.5.68	mg/l	4,9	2,5	4,8	4,4	4,1	0,52	0,31	3,0	23,0	35,40	0,1	83,0 mg/l*
	%	5,90	3,01	5,78	5,18	4,93	0,62	0,37	3,61	27,71	42,65	0,12	99,88 %
1 km aci- ma I. Solt. 15.5.68	mg/l	3,5	2,4	4,0	4,4	1,8	0,94	0,37	7,9	19,3	26,6	0,1	72,0 mg/l*
	%	4,86	3,33	5,55	5,97	2,50	1,30	0,51	10,97	26,80	36,33	0,15	98,27 %
<p>Analista: Instituto Adolfo Lutz, São Paulo. Observação: ** Os elementos traços não foram analisados.</p>													
Ilha Sol- teira 16.10.70	mg/l	0,8	0,6	5,8	1,6	9,0	0,4	0,12**	2,0	15,5	1,6	-	38,0 mg/l
	%	2,10	1,57	15,26	4,21	23,68	1,05	0,31	5,26	40,78	4,21	-	99,81 %

Analista: Cecilia M. Coelho (DNPM) Rio de Janeiro.  
\*\*Mária Szikszay.

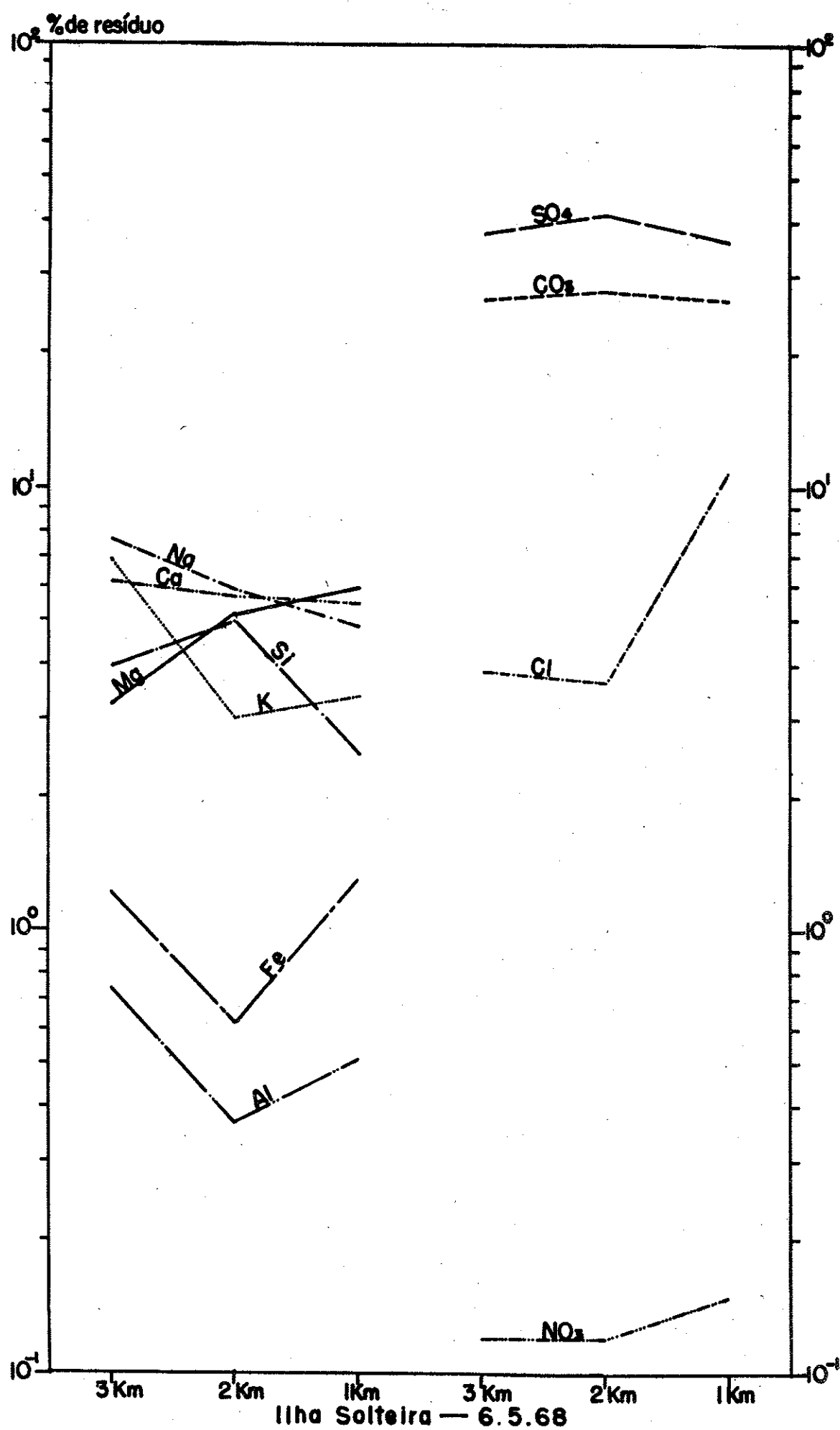


Figura 7 - Distribuição dos elementos maiores. (Rio Paraná - Ilha Solteira, mesmo dia.)



Na Figura 7 observa-se a existência de variação nas concentrações dos componentes das águas, mesmo quando os locais de coleta são pouco afastados, como no caso em que as amostragens equidistam mais ou menos um quilômetro. Com relação ao pH e quantidade de material em solução, observa-se uma ligeira variação, porém menos significativa.

Na Figura 7 observa-se um fato surpreendente, que é a concentração alta dos sulfatos no mês de maio de 1968. Como as coletas foram feitas após uma forte chuva, este fato fora do comum poderia ser decorrente das mesmas. Gorham (1958) estudou a concentração de sulfatos e cloretos das precipitações atmosféricas, afirmando que áreas industriais podem contribuir consideravelmente com os sulfatos para as nuvens. Uma outra possibilidade seria considerar as chuvas fortes como responsáveis pelo transporte de sulfatos, após lixiviá-los de terras tratadas com fertilizantes.

A terceira comparação é feita, com amostras coletadas no mesmo local, mas em anos e estações diferentes, sendo uma no outono de 1968 e outra na primavera de 1970.

Os resultados dessa comparação estão no gráfico da Figura 8.

Na Figura 8 compara-se a média dos valores das análises obtidas no dia 6 de maio de 1968 com a do dia 26 de outubro de 1970. Observa-se que a concentração do silício, cálcio, sódio, potássio, alumínio, magnésio, carbonato, sulfato e cloreto variaram com as estações e anos. O ferro manteve-se constante, independentemente do mês e ano ou estação.

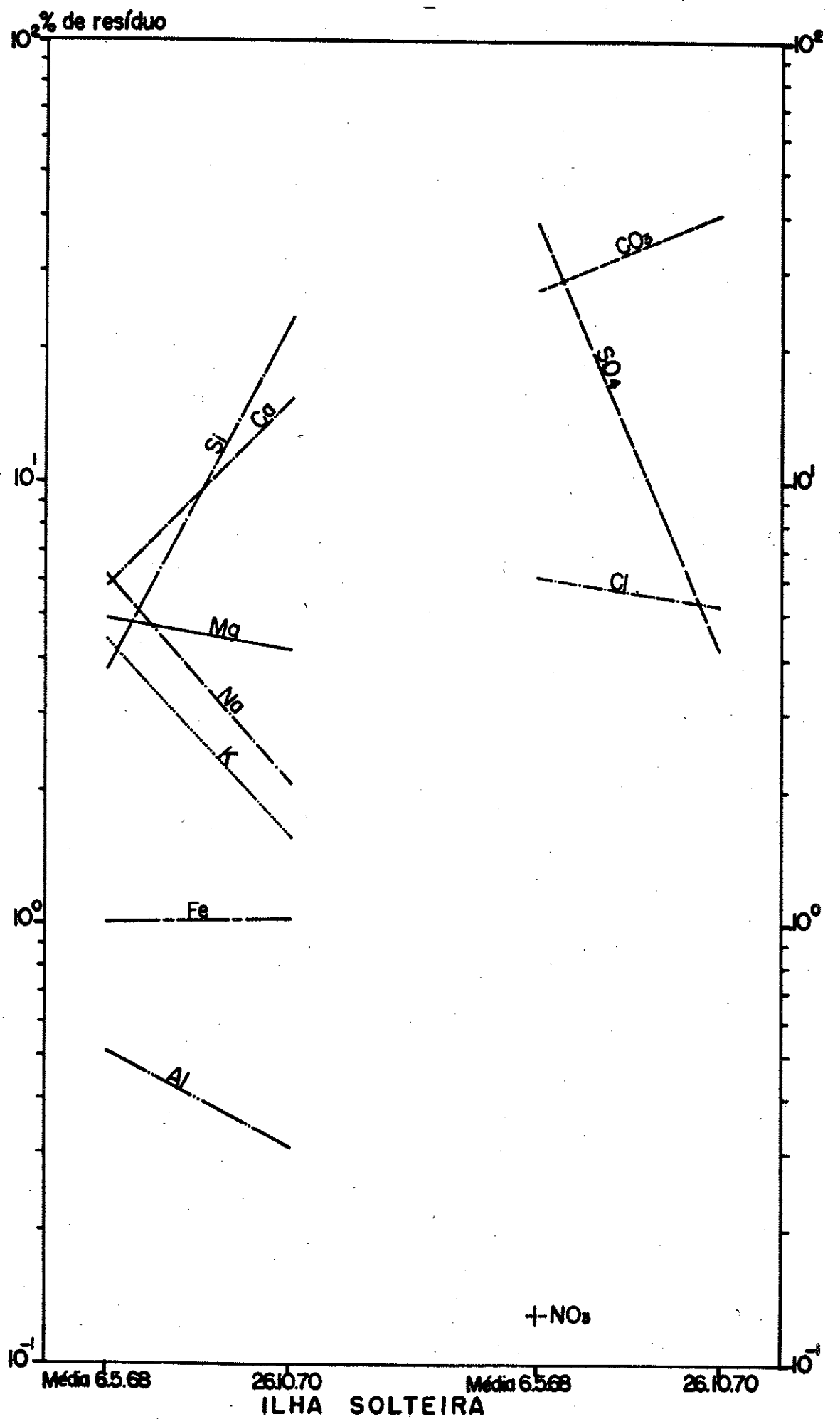


Figura 8 - Comparação dos elementos maiores (Rio Paraná - Ilha Solteira, épocas diferentes).

Uma quarta comparação feita, foi a variação dos elementos em águas coletadas no mesmo local, durante um ano ou nas diversas estações.

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados das análises das águas do rio Paraná coletadas em Jupiá durante o ano de 1964 e outra seis anos depois.

Na Tabela 19 apresentamos os resultados das análises feitas por Kyle em 1878.

	Na/K	Ca/Mg
Jupiá 1964 - janeiro	0,9/1,1 = 0,81	2,4/1,6 = 1,41
Jupiá 1964 - fevereiro	0,3/0,5 = 0,60	0,5/0,8 = 0,62
Jupiá 1964 - março	0,6/0,7 = 0,75	1,1/1,5 = 0,73
Jupiá 1964 - abril	0,6/0,8 = 0,75	1,1/1,4 = 0,78
Jupiá 1964 - maio	0,9/0,4 = 2,25	1,0/1,9 = 0,52
Jupiá 1964 - junho	1,3/0,9 = 1,44	3,0/1,7 = 1,76
Jupiá 1964 - julho	0,6/0,7 = 0,85	1,8/2,7 = 0,66
Jupiá 1964 - agosto	0,7/0,7 = 1,00	1,3/2,1 = 0,61
Jupiá 1964 - outubro	0,7/1,1 = 0,63	1,6/1,7 = 0,94
média de 1964	Na/K = 1,02	Ca/Mg = 0,89

Tanto a razão Na/K como Ca/Mg não estão de acordo com a média padrão. Somente no mês de maio de 1964 que a razão Na/K se aproxima da média padrão.



TABELA 18

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paraná, Jupia  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total de resíduo sêco
Jupia 9.1.64	mg/l %	0,9 1,66	1,1 2,02	2,4 4,42	1,7 3,13	8,5 15,68	0,5 0,92	4,9 9,04	2,6 4,79	21,2 39,11	9,3 17,15	0,7 1,29	54,2 mg/l * 99,21 %
Jupia 19.2.64	mg/l %	0,3 0,32	0,5 0,54	0,5 0,54	0,8 0,81	35,5 38,58	0,3 0,32	2,4 2,60	1,1 1,19	45,8 49,78	4,0 4,33	-	92,0 mg/l * 99,01 %
Jupia 16.3.64	mg/l %	0,6 0,84	0,7 0,98	1,1 1,40	1,5 2,10	22,5 31,64	1,1 1,40	1,3 1,82	1,8 2,53	32,5 45,71	7,7 10,82	-	71,1 mg/l * 99,24 %
Jupia 20.4.64	mg/l %	0,6 0,88	0,8 1,18	1,1 1,62	1,4 2,07	17,0 25,14	0,8 1,18	5,5 8,13	1,8 2,66	30,1 44,52	8,1 11,98	-	67,6 mg/l * 99,36 %
Jupia 21.5.64	mg/l %	0,9 2,38	0,4 1,06	1,0 2,65	1,9 5,03	6,0 15,91	0,5 1,32	2,5 6,63	2,0 5,30	16,9 44,82	4,9 12,99	-	37,7 mg/l * 98,09 %
Jupia 18.6.64	mg/l %	1,3 4,26	0,9 2,95	3,0 9,83	1,7 5,57	2,5 8,19	0,2 0,65	0,3 0,98	1,6 5,24	12,9 42,62	5,5 18,03	-	30,5 mg/l * 98,32 %
Jupia 25.7.64	mg/l %	0,6 2,45	0,7 3,27	1,8 7,37	2,7 11,06	1,4 5,73	0,06 0,24	0,7 3,27	0,5 2,04	12,4 50,81	3,0 12,29	-	24,4 mg/l * 98,53 %
Jupia 28.8.64	mg/l %	0,7 2,31	0,7 2,31	1,3 4,30	2,1 6,95	1,8 5,96	0,1 0,33	0,5 1,65	2,0 6,62	10,5 34,76	10,3 34,10	-	30,2 mg/l * 99,29 %
Jupia 26.10.64	mg/l %	0,7 1,73	1,1 2,72	1,6 3,96	1,7 4,20	6,9 17,07	0,4 0,99	1,7 4,20	2,3 5,69	16,6 41,08	6,9 17,07	-	40,4 mg/l * 98,71 %
Analista: Instituto Adolfo Lutz, São Paulo													
Observação: * Os elementos traços não foram analisados													
Jupia 26.10.70	mg/l %	2,6 6,66	2,6 6,66	3,6 9,23	1,7 4,35	6,5 16,66	0,4 1,02	0,06** 0,15	-	17,0 43,58	3,3 8,46	0,2 0,51	39,0 mg/l 100,15 %

Analista: Vera M. Campos de Paiva, (DNPM) Rio de Janeiro  
\*\* Maria Szikszay

TABELA 19

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Paraná  
(mg/l e percentagem)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Total
5 milhas antes de La Plata	mg/l	14,66	3,97	7,12	2,72	9,49	2,20	1,86	15,60	30,65	9,92	98,0 mg/l
1878	%	14,96	4,06	7,27	2,77	9,58	2,24	1,89	15,91	31,27	10,12	100,07 %

Analista: Kyle

Nas Figuras 9 e 10 apresenta-se a variação dos elementos em águas coletadas no mesmo local, durante um ano, segundo as diferentes estações.

Observando as Figuras 9 e 10 nota-se que o sódio, potássio, cálcio, magnésio, sulfato e cloreto têm concentração máxima no inverno e mínima no verão. O silício tem concentração máxima no verão e mínima no inverno, sendo responsável pela maior quantidade de resíduo seco no verão. O alumínio e o ferro apresentam variações com as estações. O carbonato mostrou pouca variação durante os meses de verão e primavera, diminuindo sua concentração com o fim do inverno.

A quantidade baixa de material em solução no inverno e alta no verão, contraria as referências encontradas na literatura, nas quais a quantidade de material em solução é maior no inverno. Essa anomalia é devido a alta percentagem de silício em solução.

O valor do pH medido oscilou entre 7,0 e 7,8.

Uma quinta comparação é feita com as concentrações de amostras coletadas no mesmo local, mesmo dia e mês, portanto mesma estação, mas em anos diferentes.

Na Tabela 18 observa-se a semelhança entre a quantidade de material em solução em 26 de outubro de 1964 e em 26 de outubro de 1970: respectivamente 40,4 mg/l e 39,0 mg/l.

No gráfico da Figura 11 estão apresentados os dados dessa comparação.



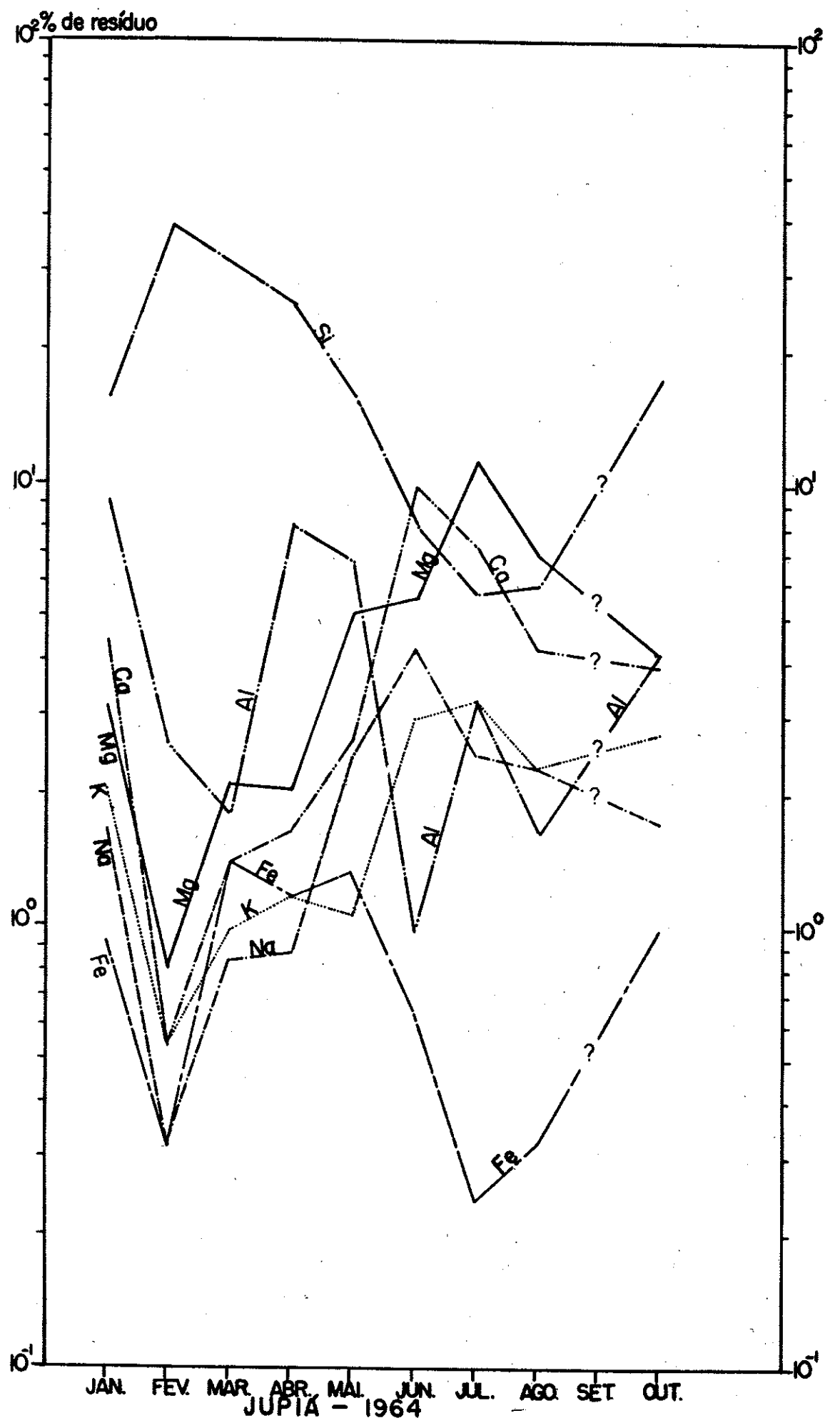


Figura 9 - Distribuição dos elementos maiores (cátions) durante o ano de 1964 (Rio Paraná - Jupia).

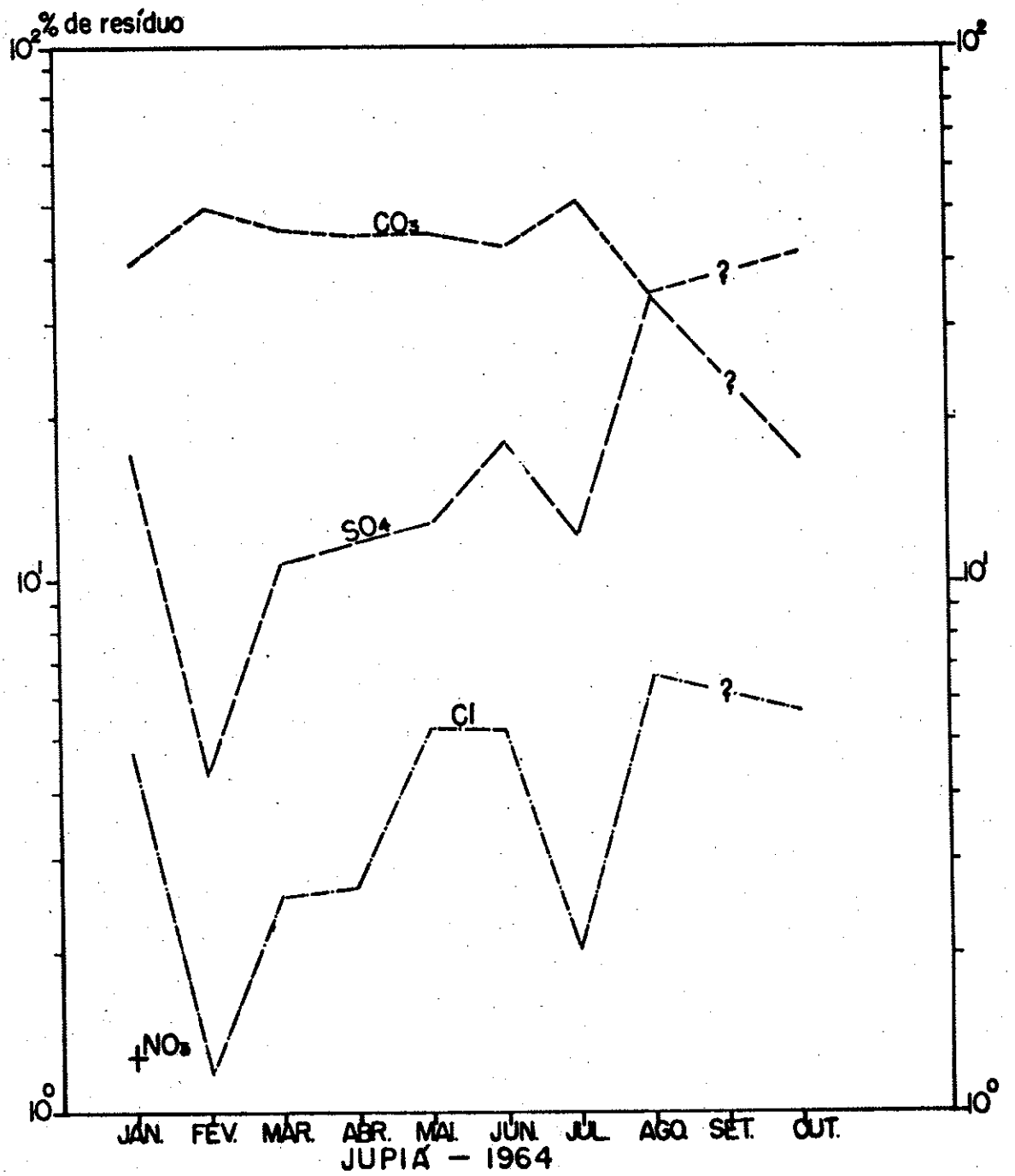


Figura 10 - Distribuição dos elementos maiores (ânions) durante o ano de 1964 (Rio Paraná - Jupia).

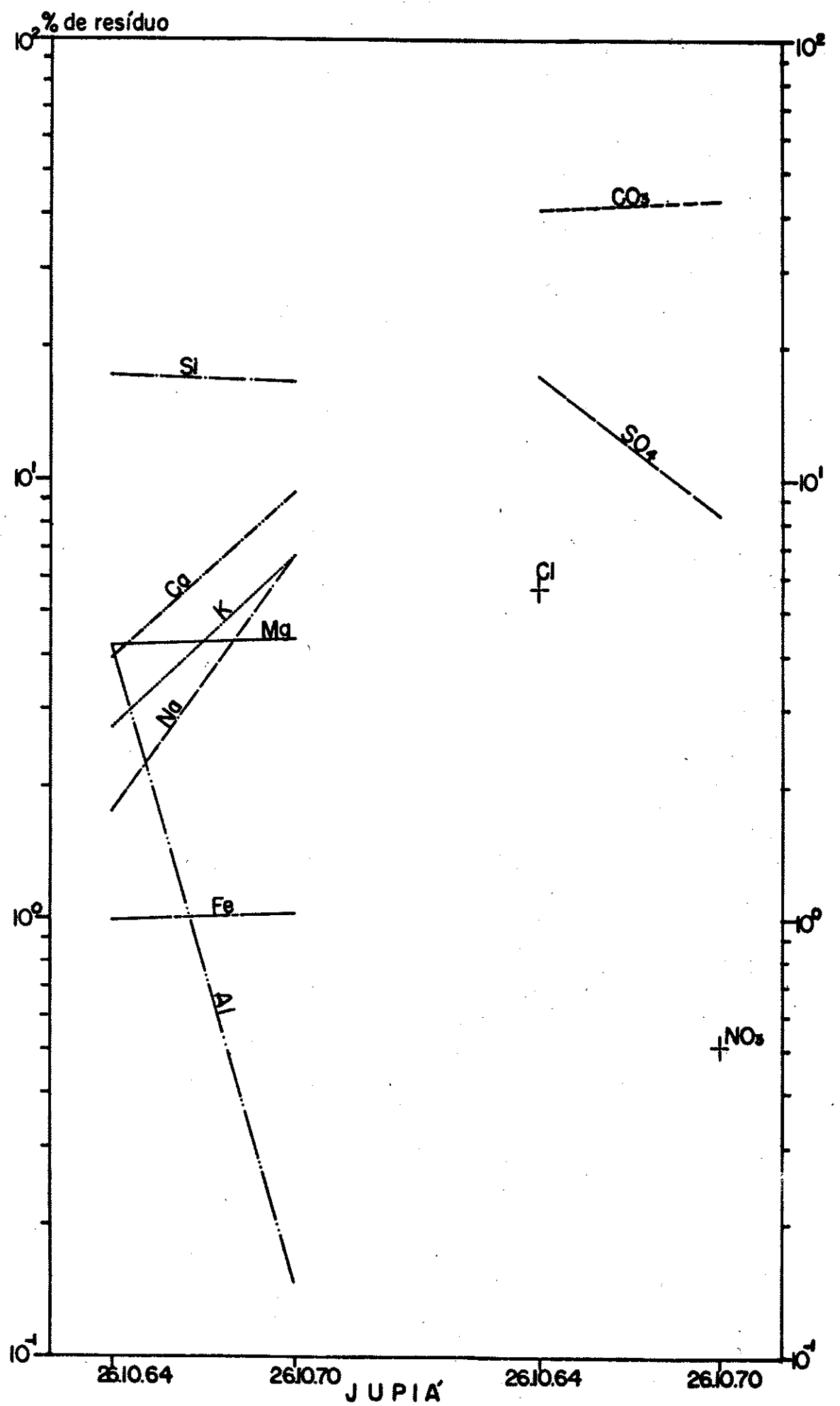


Figura 11 - Comparação dos elementos maiores (Rio Paraná - Jupia, 26.10.1964 e 26.10.1970).

A Figura 11 mostra que no decorrer de seis anos houve variação dos seguintes elementos: alumínio e sulfato diminuíram em concentração; cálcio, potássio, sódio e carbonato aumentaram; silício, magnésio e ferro permaneceram com concentrações mais ou menos iguais; cloreto e nitrato foram detectados apenas uma vez, cloreto na primeira determinação e nitrato na segunda.

O pH sofreu ligeira variação de 7,3 em 26 de outubro de 1964 para 6,8 em 26 de outubro de 1970, causada talvez, por variação de chuvas ou variação da vegetação.

Compara-se a seguir, os resultados de coletas realizadas no dia 26 de outubro de 1970 no rio Paraná, em dois locais diferentes - Ilha Solteira e Jupia (56 km de distância).

Na Figura 12 o gráfico mostra as variações em concentração dos elementos maiores dos dois locais de coleta.

Na Figura 12 observa-se que as concentrações do silício, cálcio, alumínio diminuíram de um local para outro, as do sódio, potássio, carbonato e sulfato aumentaram. O ferro e magnésio não apresentam variações. O cloreto e nitrato aparecem num único local, cloreto em Ilha Solteira e nitrato em Jupia.

Conforme era esperado, a quantidade de material em solução em Ilha Solteira é 38,0 mg/l e em Jupia 39,0 mg/l, mostrando que esses valores aumentam ao longo do curso do rio.

O pH medido nos dois lugares é 6,8.

Os elementos traços estão apresentados na Tabela 20.



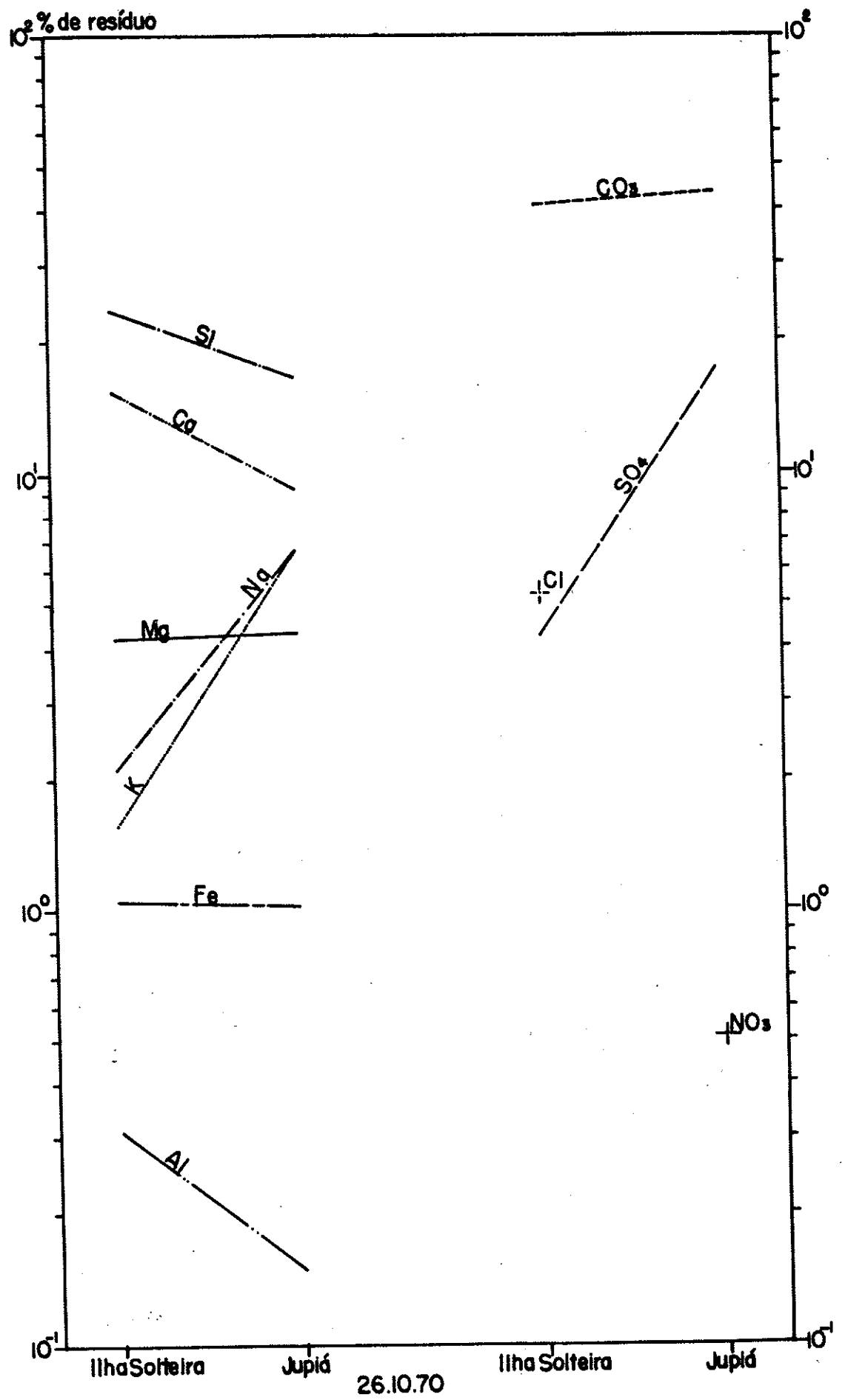


Figura 12 - Comparação dos elementos maiores. (Rio Paraná -  
- Ilha Solteira e Jupia - 26 de outubro de 1970.)

TABELA 20  
Elementos traços dosados nas águas  
do rio Paraná (mg/l e percentagem  
do resíduo)

Local e data da coleta		B	V	Ni	Co	Ti	Cu
Ilha Solteira 26.10.70	mg/l	0,43	0,003	0,002	0,003	0,003	0,09
	%	1,13	0,007	0,005	0,007	0,007	0,23
Jupiá 26.10.70	mg/l	0,82	0,03	0,001	0,06	0,12	0,10
	%	2,10	0,07	0,002	0,15	0,30	0,25

Analista: Mária Szikszay

Os resultados da Tabela 20 estão representados no gráfico da Figura 13.

Observa-se na Figura 13, que houve um aumento na concentração de todos os elementos traços, com exceção do níquel. Para o cobre, o aumento foi quase insignificante.

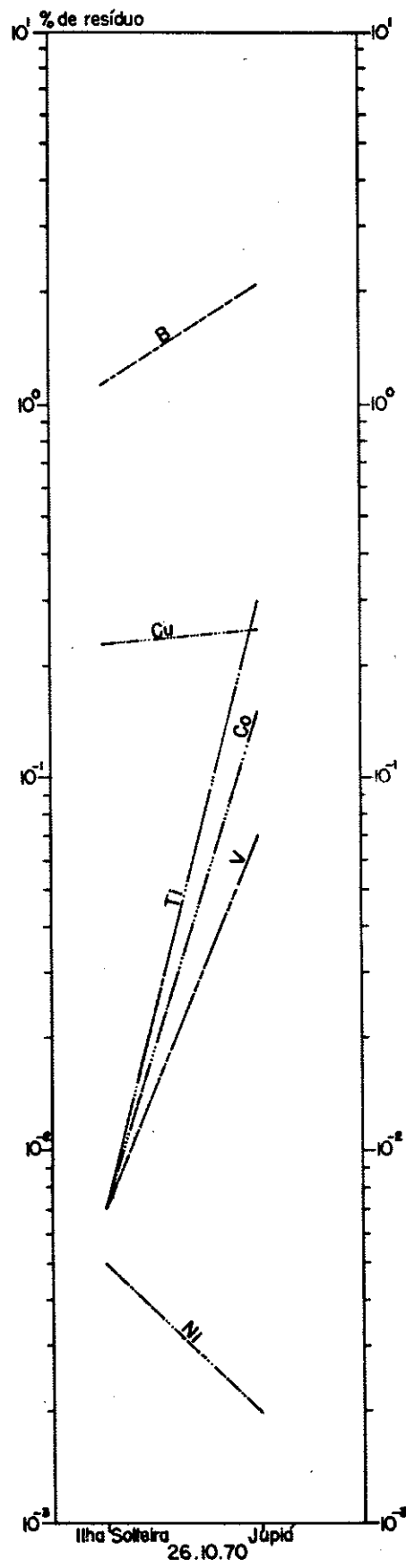


Figura 13 - Comparação dos elementos traços (Rio Paraná - Ilha Solteira e Jupia - 26 de outubro de 1970).

Compara-se a seguir a média dos valores dos rios Sucuriú, Tietê e Paranã (Ilha Solteira), com o valor obtido 56 km abaixo (Jupiá), trecho onde desembocam os rios Sucuriú e Tietê (Figura 2): A média das concentrações do sódio, magnésio, silício, ferro, alumínio e sulfato (2,6; 1,4; 7,6; 0,6; 0,05 e 3,3 mg/l), obtidas nos rios Sucuriú, Tietê (desembocadura) e Paranã (Ilha Solteira), são semelhantes aos valores encontrados em Jupiá (2,6; 1,7; 6,5; 0,4; 0,06 e 3,3 mg/l respectivamente).

O mesmo não se verifica para o cálcio, cloreto, carbonato e nitrato, cujos valores médios (5,2; 1,6; 26,0 e 0,4 mg/l) são maiores que os valores determinados em Jupiá (3,6; 0,0; 17,0 e 0,2 mg/l respectivamente).

O potássio apresenta um comportamento diferente, pois seu valor médio (1,6 mg/l) é menor que o valor encontrado em Jupiá (2,6 mg/l).

Os elementos traços boro, vanádio, cobalto, titânio e cobre apresentam comportamento análogo ao potássio, sendo suas concentrações em Jupiá (0,82; 0,03; 0,06; 0,12 e 0,10 mg/l), maiores que as médias das três coletas acima (0,20; 0,002; 0,021; 0,0017 e 0,04 mg/l respectivamente).

Em relação ao níquel, a média das concentrações dos rios Sucuriú, Tietê e Paranã (Ilha Solteira) é maior (0,04 mg/l) que o valor de Jupiá (0,001 mg/l).

Estas comparações foram efetuadas, uma vez que todas as coletas foram realizadas na mesma estação (primavera de 1970).

A relação do material em solução e em suspensão também foi examinada, e os resultados estão apresentados na Tabela 21.



TABELA 21

Razão solução/suspensão do material  
do rio Paraná

Local de coleta	Data	Material em solução mg/l	Material em susp. mg/l	Sol. — Susp.
+ 3 km acima de Ilha Solteira	6.5.1968	76,14	60,4	1,2
+ 2 km acima de Ilha Solteira	6.5.1968	82,9	98,0	0,8
+ 1 km acima de Ilha Solteira	6.5.1968	71,15	166,0	0,4
Jupiã	9.1.1964	54,2	21,6	2,5
Jupiã	19.2.1964	92,0	16,6	5,5
Jupiã	16.3.1964	71,1	80,3	0,8
Jupiã	20.4.1964	67,6	44,0	1,5
Jupiã	21.5.1964	37,7	27,9	1,3
Jupiã	18.6.1964	30,5	12,0	2,5
Jupiã	25.7.1964	24,4	3,9	6,2
Jupiã	28.8.1964	30,2	13,1	2,3
Jupiã	26.10.1964	40,4	19,8	2,0

Os dados da Tabela 21 estão representados nos  
gráficos das Figuras 14 e 15.

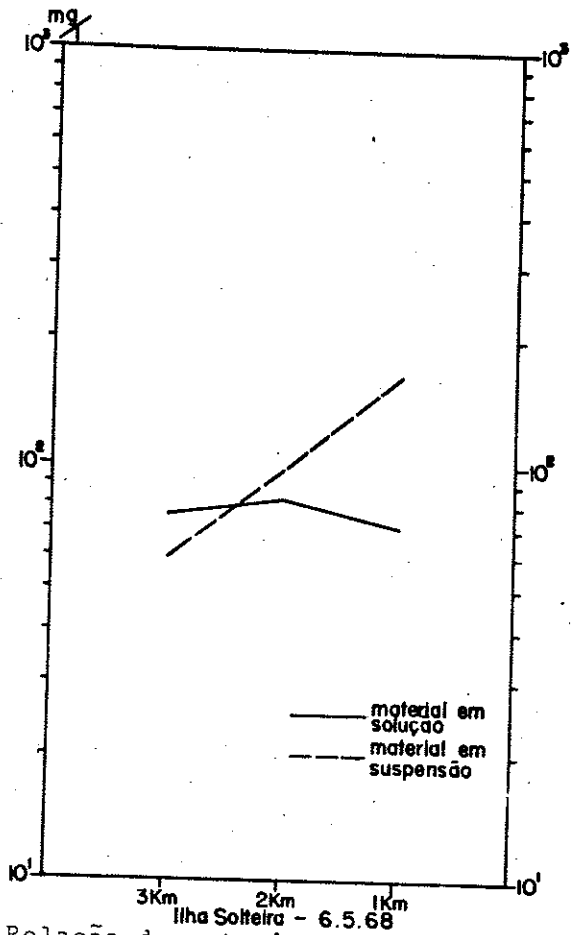


Figura 14 - Relação do material em solução e em suspensão no mesmo dia (Rio Paraná - Ilha Solteira).

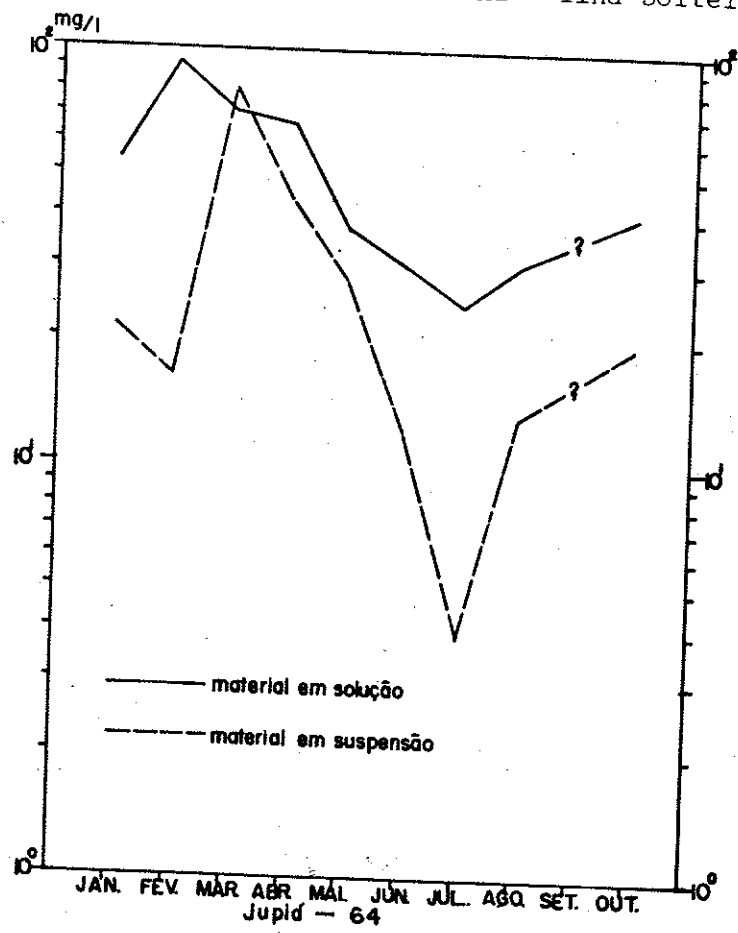


Figura 15 - Relação do material em solução e em suspensão durante um ano (Rio Paraná - Jupia).

A quantidade de material em solução e em suspensão apresenta resultado bastante curioso. Como é conhecido na literatura, o material em suspensão nas águas dos rios é quase sempre predominante sobre o material em solução. Entretanto, nossos dados aparentam exatamente o contrário, com exceção de três casos, se bem que todas as amostras analisadas fossem coletadas na superfície da água do rio. Certamente este fato é o responsável por este resultado aparentemente discrepante, pois é fato notório que o rio transporta em profundidade seu conteúdo em suspensão.

4. Rio Pelotas-Uruguai - Foi feita uma coleta das águas do rio Pelotas no verão, no trecho próximo a ponte de divisa entre os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, na BR-116 (Figura 2). Para fins comparativos, foram utilizados dados do rio Uruguai (continuação do rio Pelotas) feitos por Kyle em 1897 na localidade de Salto, e outro por Schoeller em 1877 na localidade de Frei Bento.

As rochas da área de drenagem do rio Pelotas-Uruguai são predominantemente basaltos.

Os resultados destas análises estão apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24.

TABELA 22

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Pelotas  
(mg/l e percentagem do resíduo)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total do resíduo sêco
Ponte RG/SC BR 116 19.1.1970	mg/l	0,1	0,1	2,9	2,3	3,5	0,2	1,1	1,7	16,4	1,0	0,8	31,2 mg/l
	%	0,32	0,32	9,29	7,37	11,21	0,64	3,52	5,44	52,56	3,20	2,56	99,59 %

Analista: Vera M. Campos de Paiva (DNPM) Rio de Janeiro

TABELA 23

Elementos maiores e menores dosados nas águas do rio Uruguai  
(mg/l e percentagem)

Local e data da coleta		Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total
Salto * 1897	mg/l	1,50	1,24	3,92	1,14	8,57	-	-	0,24	19,54	1,56	2,20	40,0 mg/l
	%	3,75	3,10	9,80	2,85	21,42	-	-	0,6	48,85	3,90	5,50	99,77 %
Frei Bento 1877 **	mg/l	3,90	-	6,60	1,96	13,67	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,58		3,37	29,32	4,06	-	66,0 mg/l
	%	5,90	-	10,00	2,96	20,71	3,90		5,10	44,42	6,13	-	99,12 %

Analistas: \* Kyle  
\*\* Schoeller



TABELA 24

Elementos traços dosados nas águas do rio Pelotas (mg/l e percentagem do resíduo).

Local e data da coleta	B	V	Ni	Co	Ti	Cu	P
Ponte RG/SC mg/l	0,27	0,03	0,006	0,05	0,003	0,04	0,6
BR-116 19.1.70 %	0,86	0,09	0,01	0,16	0,009	0,12	1,92

Analista: Mária Szikszay

	Na/K	Ca/Mg
RG/SC BR-116	0,1/0,1 = 1,00	2,9/2,3 = 1,26
Salto	1,50/1,24 = 1,20	3,92/1,14 = 3,43
Frei Bento	-	6,60/1,96 = 3,36

Tanto a razão Na/K como Ca/Mg não correspondem a média padrão.

Observa-se um elevado teor de concentração de boro e pela primeira vez, neste estudo, detectou-se fósforo.

O fósforo é detectável pelo método espectrográfico, somente quando está presente em concentração acima de 1% nas amostras. Portanto, supõe-se que em outros rios, mesmo quando presente, deve apresentar-se em concentrações inferiores a 1%.

Para observação global, apresentamos as Tabelas 25 e 26 onde se acham computados todos os resultados das análises dos elementos maiores, menores e elementos traços dos rios estudados, com os dados expressos em mg/litro e em percentagem do resíduo.











b - Comparação da Composição Química dos rios das margens direita e esquerda do rio Paraná.

Na Figura 16 apresentamos a média dos elementos dos rios da margem direita do rio Paraná (rios Sucuriú, Verde e Pardo) e os da margem esquerda (rios Paranaíba, Grande, Tietê e Paranapanema). A amostragem da margem direita não tem a mesma frequência da executada na margem esquerda.

Como se observa na Figura 16, a quantidade de elementos em solução quase sempre predomina entre os afluentes da margem esquerda. Há exceção para a média do potássio, silício, cobalto e cobre. Os rios da margem direita drenam regiões de rochas predominantemente basálticas.

De acordo com Ruegg (1969), os basaltos da bacia do Paraná, têm uma concentração elevada em potássio e cobre. Este fato talvez explique, em parte, a concentração maior do potássio e cobre na margem direita.

Sinelli (1970) estudou a composição química das águas subterrâneas e verificou que as maiores concentrações de sílica são encontradas em poços perfurados em basaltos.

Davis (1964) afirma que a mineralogia é um dos fatores mais importantes no controle da concentração de silício na água. Concentrações menos elevadas são encontradas em regiões de rochas sedimentares, pois nestes últimos tipos litológicos, o silício se encontra em edifícios cristalinos mais estáveis e de difícil alteração. O referido autor encontrou valores de 5 ppm



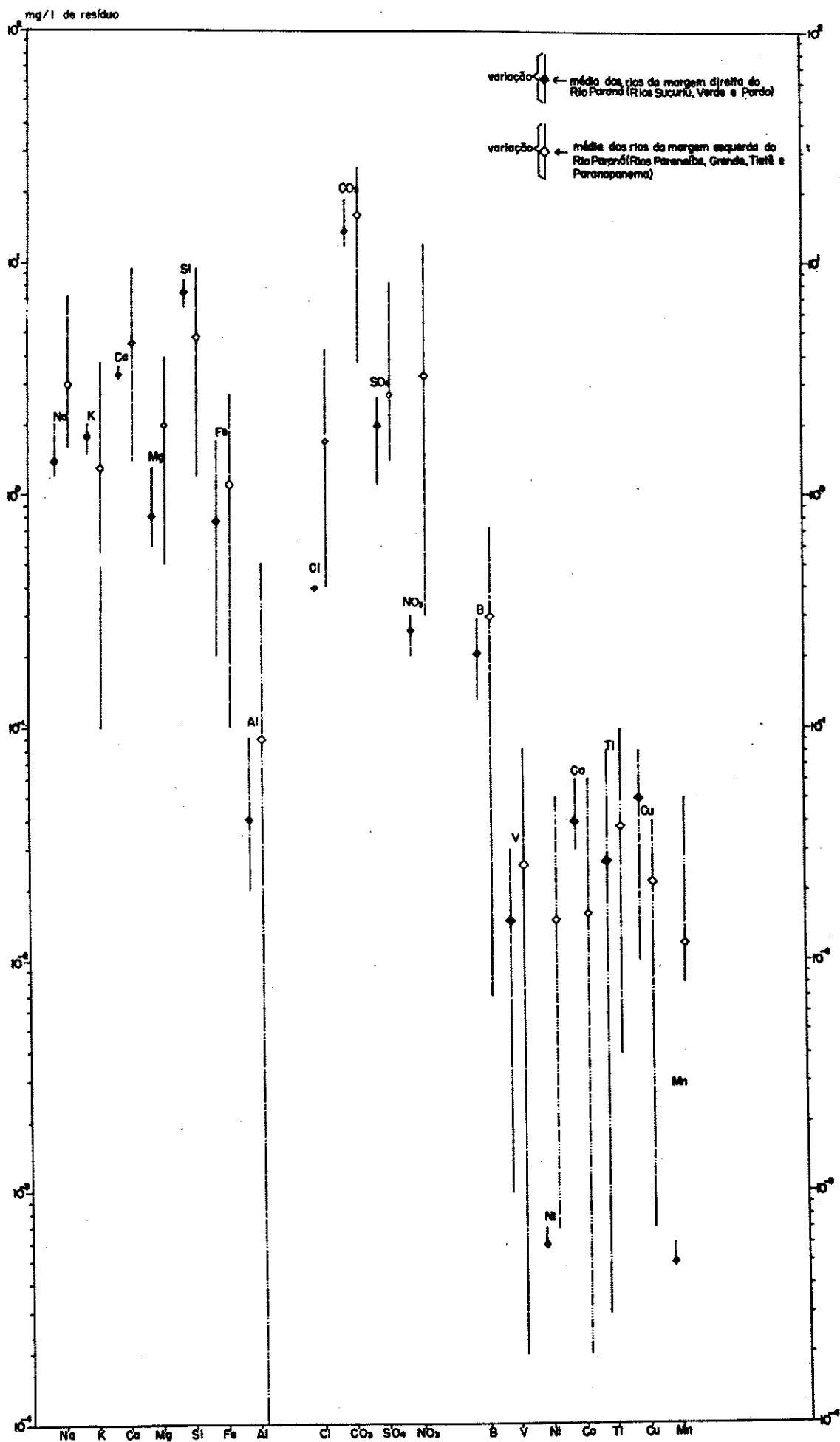


Figura 16 - Comparação da composição química média dos rios da margem direita e esquerda do rio Paraná.

de  $\text{SiO}_2$  em águas que drenavam basalto intemperizado, e 50 ppm de  $\text{SiO}_2$  em locais de basaltos sem intemperismo, na mesma área.

Como se observa os cloretos estão em concentrações mais elevadas na margem esquerda, o que pode ser explicado talvez pela maior proximidade do mar.

Observando os valores médios da relação Na/K, vemos que os rios da margem esquerda do Paraná apresentam resultados que se aproximam muito da média padrão. Porém, quando observamos os valores Ca/Mg, verificamos exatamente o contrário, isto é, os resultados das médias encontradas na margem direita é que mais se aproximam da média padrão.

Razão média Na/K nas  
águas da margem di-  
reita do rio Paraná

Sucuriú Na/K = 1,33  
Verde Na/K = 0,6  
Pardo Na/K = 0,6

Média Na/K = 0,84

=====

Razão média Na/K nas águas  
da margem esquerda do rio  
Paraná

Paranaíba Na/K = 1,84  
Grande Na/K = 2,35  
Tietê Na/K = 2,80  
Paranapanema Na/K = 3,20

Média Na/K = 2,54

=====

Razão média Ca/Mg nas  
águas da margem direi  
ta do rio Paraná

Sucuriú Ca/Mg = 2,76  
Verde Ca/Mg = 5,33  
Pardo Ca/Mg = 5,33

Média Ca/Mg = 4,47

=====

Razão média Ca/Mg nas  
águas da margem esquerda  
do rio Paraná

Paranaíba Ca/Mg = 3,73  
Grande Ca/Mg = 3,99  
Tietê Ca/Mg = 2,33  
Paranapanema Ca/Mg = 3,36

Média Ca/Mg = 3,37

=====

Na margem esquerda os rios recebem a influên-  
cia de rochas do embasamento cristalino, enquanto na mar-  
gem direita, as rochas predominantes são basaltos. Na  
margem direita existe mais potássio em solução do que  
na margem esquerda, onde existem mais sedimentos consti-  
tuídos por argilo-minerais capazes de adsorverem o po-  
tássio.

O teor de magnésio em solução é maior na mar-  
gem esquerda, devido a influência das rochas do embasa-  
mento cristalino. Conforme Szikszay (1967), algumas aná-  
lises de gnaisses das margens do rio Paraíba apresenta-  
ram teores de magnésio mais elevados do que cálcio.

A interpretação para o comportamento das rela-  
ções Na/K e Ca/Mg de nossos rios é difícil de ser enten-  
dida. Acreditamos que um dos fatores importantes seja,  
o solo, pois os rios da margem esquerda atravessam, além  
de zonas com solo laterítico, constituído predominantemen-  
te por gibsita e óxidos e hidróxidos de ferro, zonas com

solos constituídos por argilo-minerais capazes de adsorverem potássio e magnésio mais facilmente que sódio e cálcio. O outro fator importante é o fornecimento destes elementos pela litologia com concentrações altas em potássio e magnésio.

Comparando as médias das razões Na/K e Ca/Mg com as médias de outros continentes (Livingstone, 1963), observamos que nas águas dos rios de regiões tropicais e subtropicais a relação Na/K e Ca/Mg tende para valores mais baixos, o que poderia significar maior quantidade de potássio e magnésio em solução.

	Europa	Ásia	África	Austrália	Am. Norte	Am. Sul
Na/K = $\frac{5,4}{1,7} = 3,1$	-	-	$\frac{2,9}{1,4} = 2,0$	$\frac{9,0}{1,4} = 6,4$	$\frac{4}{2} = 2,0$	
Ca/Mg = $\frac{31,1}{5,5} = 5,7$	$\frac{18,4}{5,6} = 3,2$	$\frac{12,5}{3,8} = 3,2$	$\frac{3,9}{2,7} = 1,4$	$\frac{21}{5} = 4,2$	$\frac{7,2}{1,5} = 4,8$	

Comparando as médias de Livingstone (1963), com as médias dos rios estudados observa-se:

a) a média da razão Na/K = 1,69 aproxima-se das médias das razões da Austrália (2,0) e América do Sul (2,0);



b) a média da razão Ca/Mg = 3,92 aproxima-se das médias das razões da África (3,2), Ásia (3,2) e América do Norte (4,2).

c - Relação entre concentração e vários fatores.

1. Relação da concentração dos elementos com variação sazonal.

A média de sais dissolvidos em águas de rios é 100 - 200 ppm (Clarke, 1924). Nas regiões tropicais e subtropicais essa quantidade é muito mais baixa. Em águas de rios de regiões tropicais, a salinidade é baixa, porque os rios drenam áreas de solos lixiviados. Nestas áreas a quantidade de sulfato é relativamente baixa, ferro e alumínio são abundantes e silício especialmente alta. Essa alta concentração de silício é devido a decomposição laterítica, frequente nas regiões tropicais a qual conduz a retirada do silício.

Inicialmente relacionamos as quantidades totais de material em solução nas águas do rio Paraná (Ju

piã), com as estações (Figura 17).

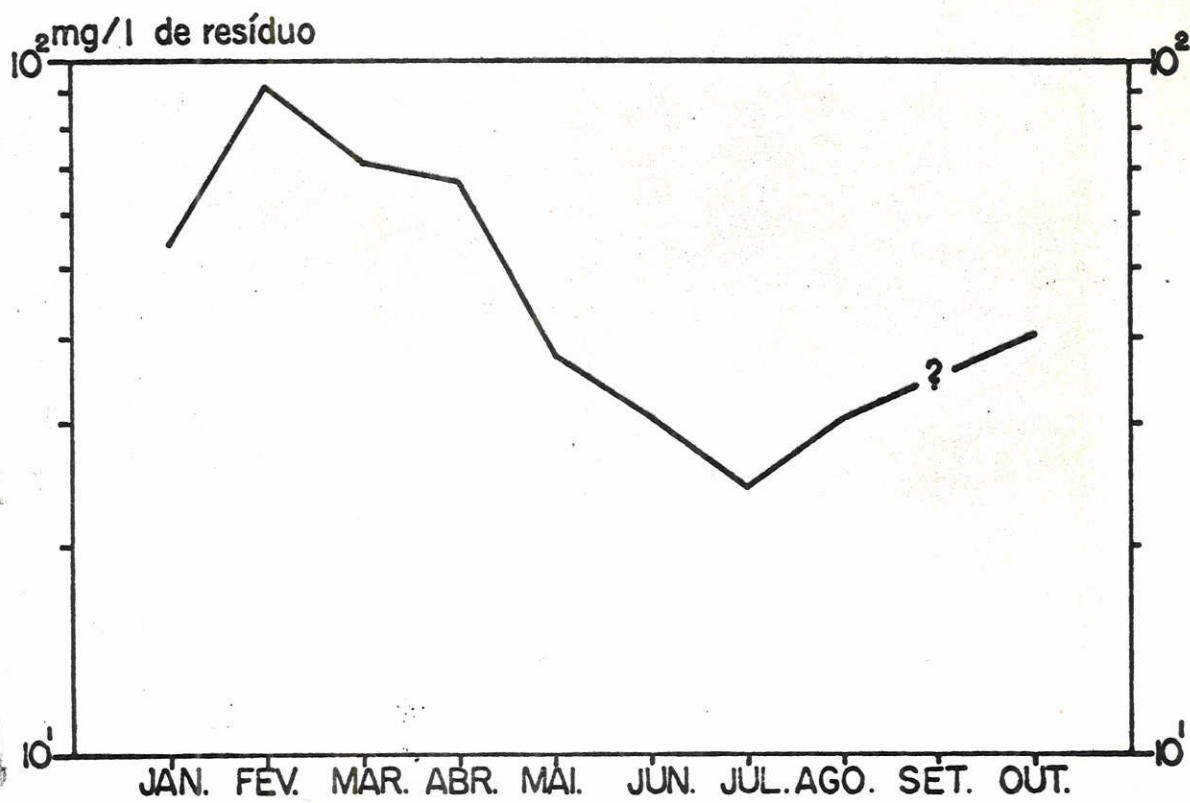


Figura 17 - Relação entre a quantidade de material dissolvido e a variação das estações (Rio Paraná - Jupia).

Pela Figura 17 observa-se que a quantidade de material em solução é maior no verão. Este fato é contrário aos observados por outros autores, os quais encontraram maiores concentrações de sais em solução nas épocas secas. Este fato pode ser explicado, supondo-se que nas regiões tropicais e subtropicais, as águas superficiais desempenham um papel maior no abas

tecimento dos rios do que as águas subterrâneas. Assim sendo, essas águas de escoamento seriam responsáveis pela lixiviação dos solos, removendo os sais solúveis acumulados durante a época das secas.

Discutiremos a seguir, separadamente, o comportamento dos elementos, segundo a variação das estações.

As Figuras 18a e 18b contêm os elementos maiores (cátions) em relação a variação sazonal.

Observando as Figuras 18a e 18b nota-se pouca variação dos cátions com as estações, com exceção do silício. Porém, pode-se observar que os elementos sódio, cálcio e magnésio estão em menor concentração no verão (fevereiro) enquanto silício, ferro e alumínio, no inverno.

A concentração de silício nas águas é devido a decomposição dos silicatos por processos de intemperismo químico. Na região de Jupiá as maiores precipitações ocorrem nos meses de janeiro, fevereiro e março e as menores em agosto. Como já foi mencionado antes, as chuvas têm capacidade de dissolver os elementos so

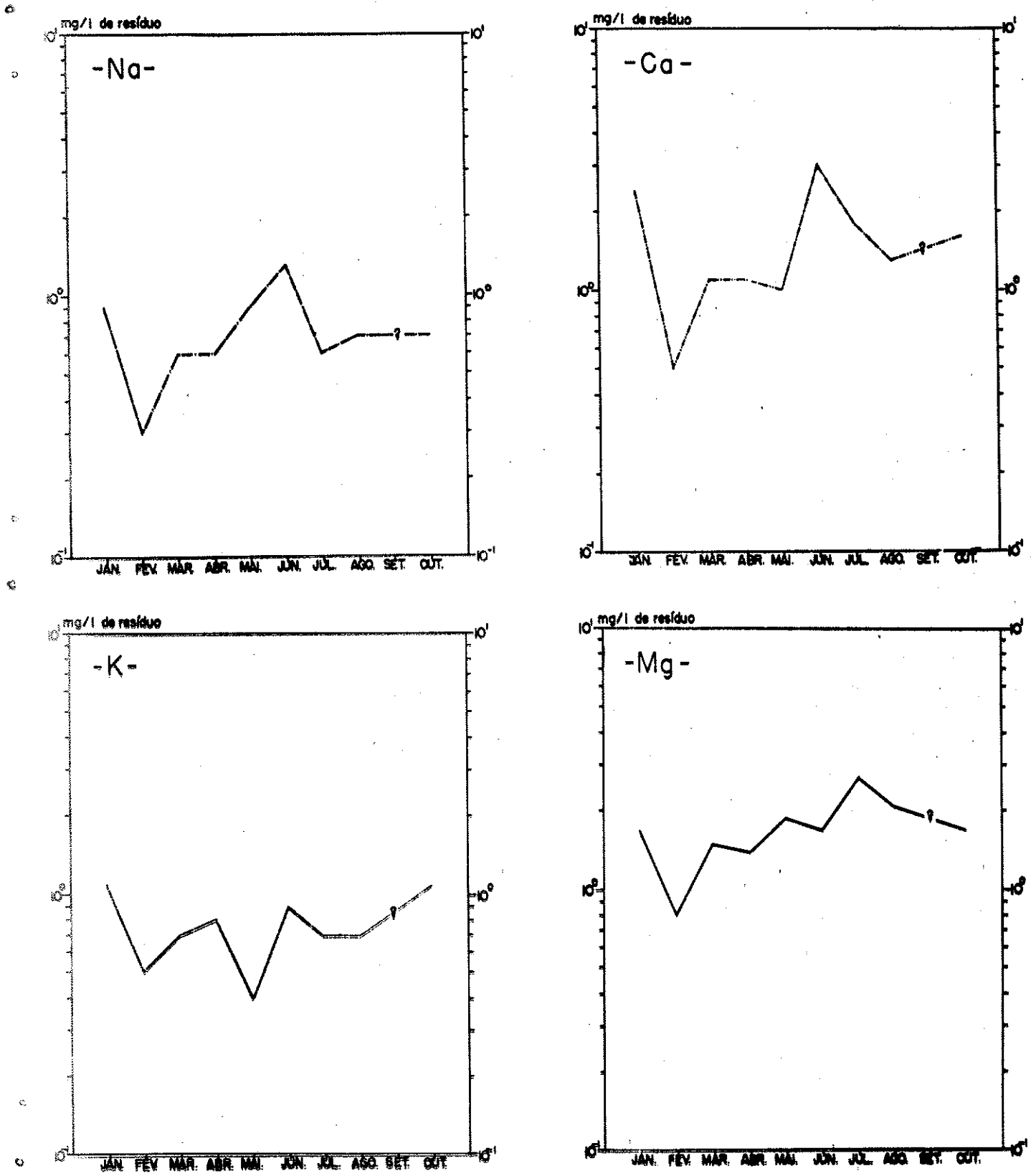


Figura 18a - Comportamento dos elementos maiores (cátions) de acôrde com a variação das estações. ( Rio Paraná = Jupiá.)



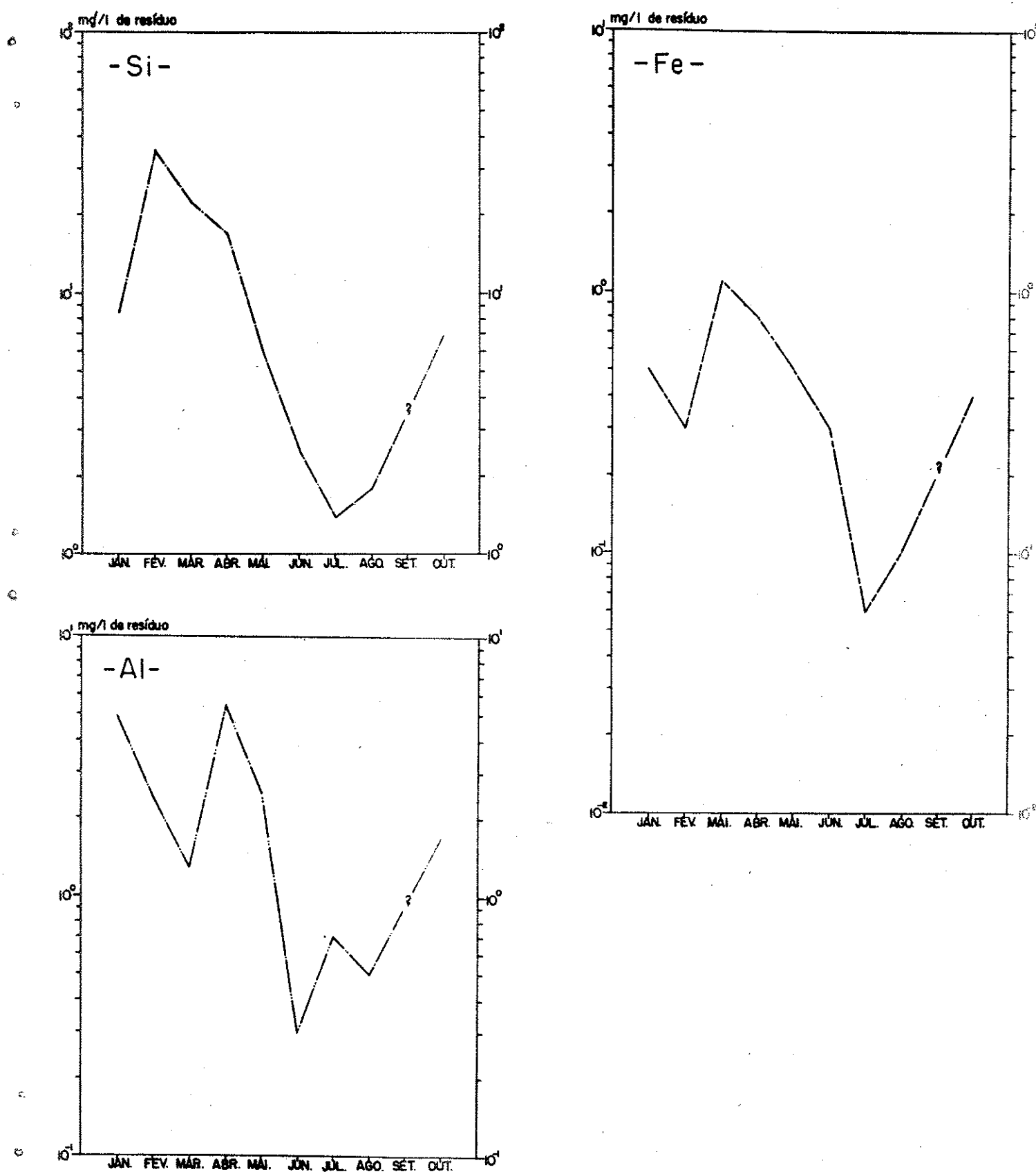


Figura 18b - Comportamento dos elementos maiores (cátions) de acôrdo com a variação das estações. ( Rio Paraná - Jupia.)

lúveis os quais são transportados pelas águas de escoamento para os rios. Foi observado que, a época de precipitação máxima em Jupiã, coincide com uma concentração máxima de silício em solução.

Davis (1964), observou que o aumento de temperatura provoca também um aumento de silício em solução, conseqüentemente, os rios das regiões tropicais possuem quantidades maiores de silício que os das regiões de outros climas. Este autor sugere ainda, que águas com concentração baixa em silício tem maior quantidade de cálcio do que águas com alto teor de silício. Nossos dados concordam com a afirmação de Davis. De Villiers (1962), também encontrou concentração máxima de silício no verão. Observando as Figuras 18a e 18b notamos que a maior concentração de cálcio ocorre quando o silício apresenta valores mais baixos.

O alumínio ocorre em quantidades apreciáveis nas rochas e solos, porém, como sua mobilidade é pequena, apresenta certa dificuldade de remoção pelas soluções durante o intemperismo, e fica no resíduo insolúvel. Nota-se concentração menor de alumínio no mês de junho. De uma maneira geral, podemos considerar que todos os elementos com exceção do silício, e talvez ferro não mostram grande variabilidade de concentração com as estações.

Na Figura 19, estão apresentados os resultados das análises dos ânions em relação a variação das estações.

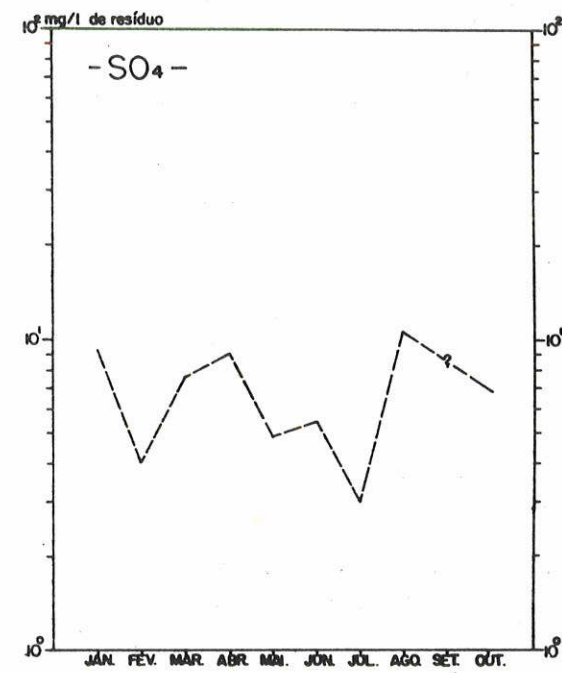
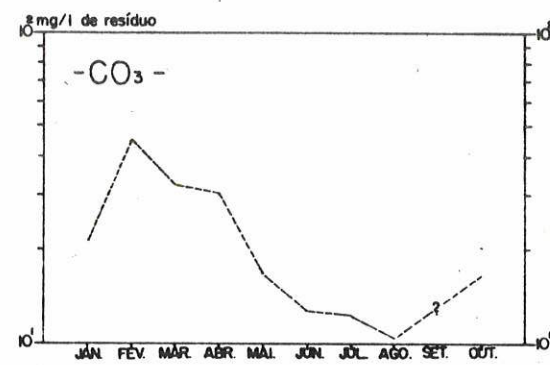
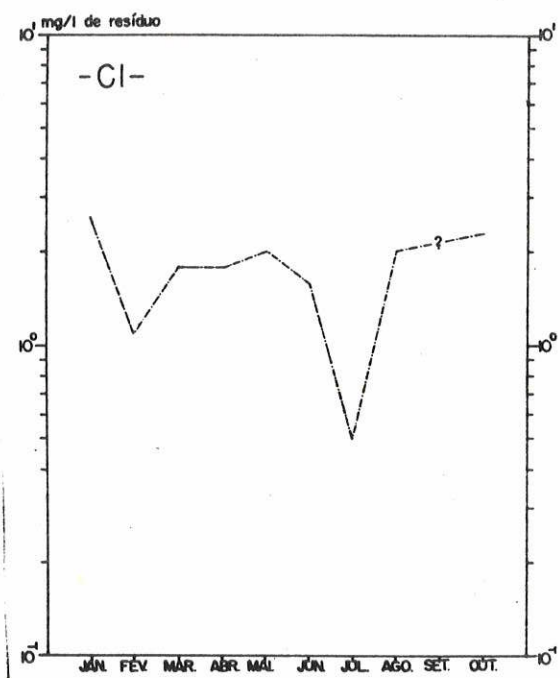


Figura 19 - Comportamento dos elementos maiores (ânions) em relação a variação das estações (Rio Paraná - Jupia).

Os cloretos estão presentes em tôdas as águas em menores quantidades do que sulfatos e bicarbonatos. Conway (1942) mostra que 90% dos cloretos das águas dos rios é cíclico e derivam-se dos oceanos via atmosfera, sendo sômente uma pequena parte originada a partir de rochas. Hutton e Leslie (1958) colocaram em dúvida a origem marinha do cloreto, via atmosfera. Junge e Werby (1958) mostraram que perto do mar, as águas das chuvas possuem uma concentração de cloretos entre 1 - 8 ppm. Afastando-se da costa, êste teor diminui até 0,08 - 0,1 ppm e tornando-se progressivamente menor nas águas das chuvas.

A concentração dos cloretos mostra certa variação com as estações. Na Figura 19 observa-se que em julho, quando a precipitação é mínima em Jupiá, a concentração de cloretos nas águas do rio também é pequena, o que mostra que pelo menos uma parte dêste cloreto provenha da atmosfera.

Os carbonatos (ou bicabornato recalculado) mostram concentrações maiores no verão. Davis (1964) encontrou que águas com concentrações altas em silício são também altas em bicarbonato. Na Figura 18b observa-se que o silício está em concentração mais alta em fevereiro, o mesmo acontecendo com o carbonato (Figura 19).

Os sulfatos mostram certa variação com as diferentes estações.

O nitrato foi encontrado sômente no mês de janeiro.

Não existem dados suficientes que permitam comparações dos elementos traços. A única observação talvez válida no presente estudo é que os elementos traços não mostram grandes variações com as estações, porém, muito mais com a litologia das áreas drenadas. Êste fato está de acôrdo com as observações de Konovalov (1959)



que estudou os elementos traços de quase todos os grandes rios da União Soviética, e concluiu que o clima não tem influência nas concentrações dos mesmos. De Villiers (1962) observou também que os elementos traços variaram pouco durante as estações.

O boro está presente em todas as águas na forma de boratos solúveis e sua variação independe das estações, é função da litologia.

O vanádio também foi encontrado em todos os rios (provavelmente na forma de íon vanadato) e sua concentração varia com os rios, indicando uma dependência da litologia. Durante o intemperismo o vanádio é incorporado nos argilo-minerais, tornando as soluções pobres em vanádio.

O cobalto não tem uma distribuição muito variável nas águas dos rios (Kharkar et al., 1968). Durante o intemperismo o cobalto fica em solução tanto na forma iônica como sob forma de hidróxido coloidal. Durum e Haffty (1963) afirmam que o cobalto e o vanádio raramente ocorrem nas águas dos rios, em quantidades mesuráveis. No entanto, nas águas dos rios estudados estes dois elementos estão sempre presentes, e sua origem talvez sejam os basaltos nos quais Ruegg (1969) observou altos teores dos mesmos.

O níquel está presente em quase todas as rochas ígneas. Sua concentração varia também com os rios, onde encontra-se sob forma iônica.

O cobre ocorre nas rochas como sulfetos. Durante o intemperismo oxida-se e pode entrar em solução como sulfato. É comum nas águas dos rios, e sua ocorrência é também sob forma iônica.

2. Relação da concentração dos elementos com a vazão.

Na Figura 20 é apresentada a relação da vazão de alguns rios com a variação das estações.

Dados relativos a vazão dos rios estudados, foram gentilmente fornecidos pelas Centrais Elétricas de São Paulo.

De acôrdo com medidas efetuadas em Jupiã (Figura 20), as vazões máximas do rio Paraná observadas neste ponto, ocorreram no mês de fevereiro dos anos de 1964 e 1970. Em outro ponto de observação deste rio (Ilha Solteira), a vazão máxima ocorreu nos meses de janeiro e março de 1968. Em ambos os casos, estes períodos de máxima vazão coincidiram com período de pluviosidade máxima na área. Análogamente, os rios Sucuriú, Verde e Pardo, tiveram suas vazões máximas registradas no verão.

O rio Paranapanema apresentou durante o ano de 1970, um comportamento diferente dos rios acima mencionados, ocorrendo sua vazão máxima durante o inverno.

A vazão mínima de todos estes rios no ano de 1970, ocorreu no fim do inverno.

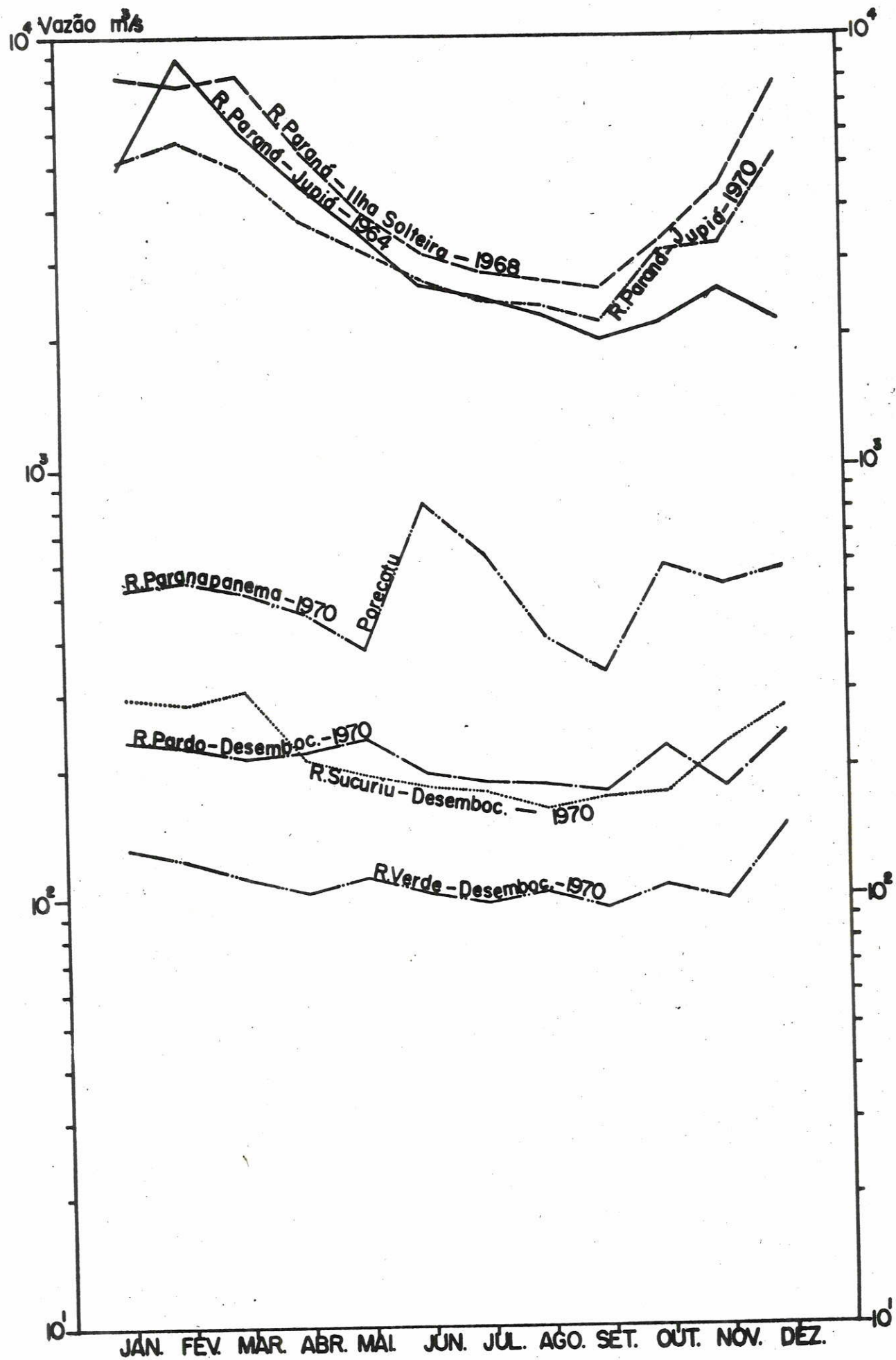


Figura 20 - Relação entre a vazão dos rios Paraná, Tietê, Parapanema, Sucuriú, Verde e Pardo, com a variação das estações.

A relação entre a quantidade de material em solução, e a vazão do rio Paraná (Jupiá) está ilustrada na Figura 21.

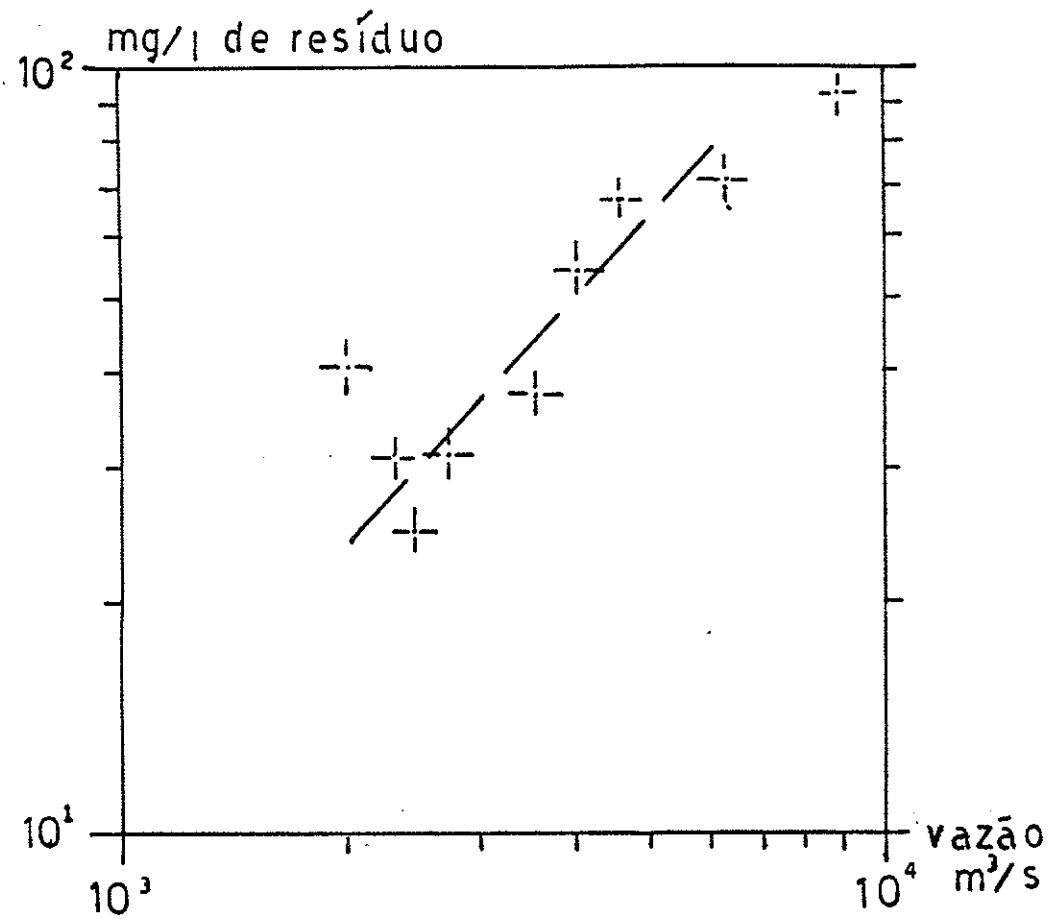


Figura 21 - Relação de material em solução e vazão (Rio Paraná - Jupiá, 1964).



Pela Figura 21 observa-se que no rio Paraná (Jupiá), a quantidade máxima de material dissolvido ocorre quando a vazão é máxima. A observação feita por de Villiers (1962) nas águas do rio Orange, África do Sul, é contrária onde a concentração máxima ocorre quando a vazão é mínima. Pode-se admitir, neste caso, que o fator responsável por essa alta concentração de material em solução, seja o alto teor de silício nas águas.

Nas Figuras 22a e 22b estão apresentados os gráficos de variação de todos os elementos maiores (cátions), com a vazão.

Na Figura 22a observa-se diminuição da concentração de sódio, cálcio e magnésio com o aumento da vazão e apenas uma flutuação na concentração do potássio. O alumínio (Figura 22b) aumenta com o aumento da vazão. De Villiers (1962) observou no rio Orange que valores grandes de alumínio ocorriam quando a vazão era máxima. Segundo as análises realizadas, o silício mostra uma tendência de aumentar com o aumento da vazão. Davis (1964) afirma que a quantidade total de silício transportado em solução pelos rios, está diretamente relacionada com a vazão. O ferro aumenta também com o aumento da vazão.

Na Figura 23 mostramos a relação dos elementos maiores (ânions) com a vazão, observando-se uma flutuação das concentrações do cloreto e sulfato, e um aumento do carbonato, a medida que a vazão aumenta.

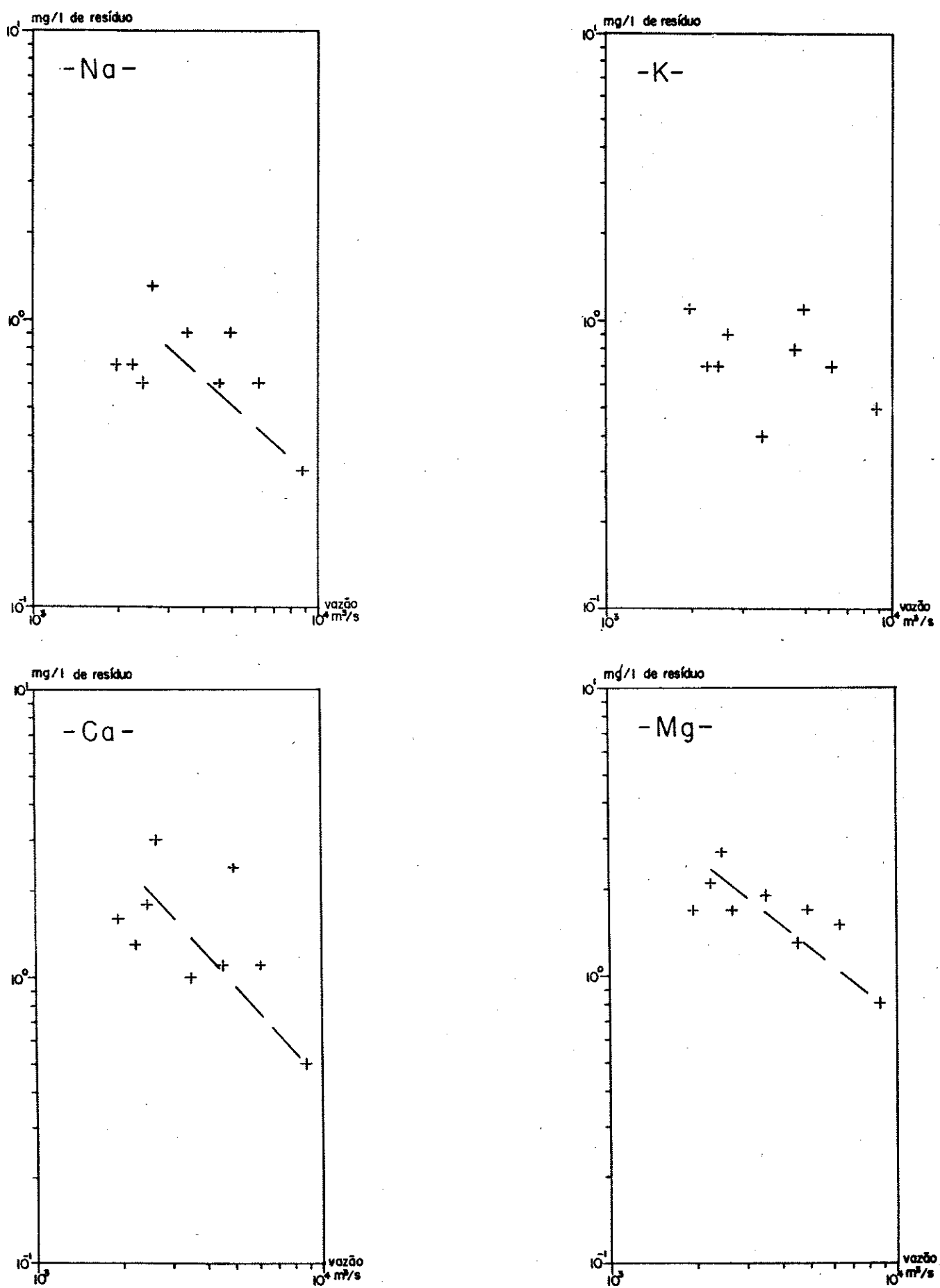


Figura 22a - Relação dos elementos maiores (cátions) com a vazão. (Rio Paraná - Jupiã, 1964.)



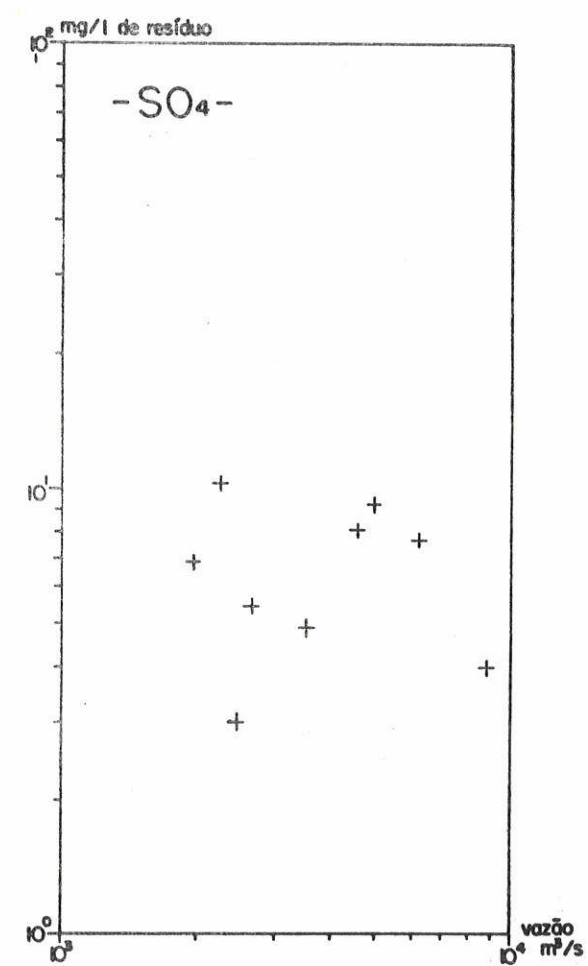
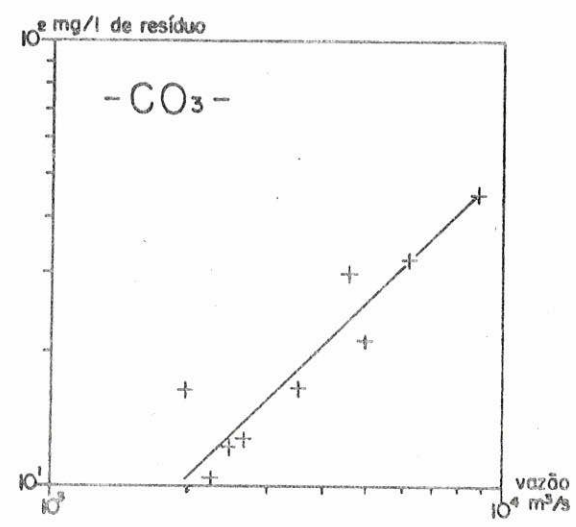
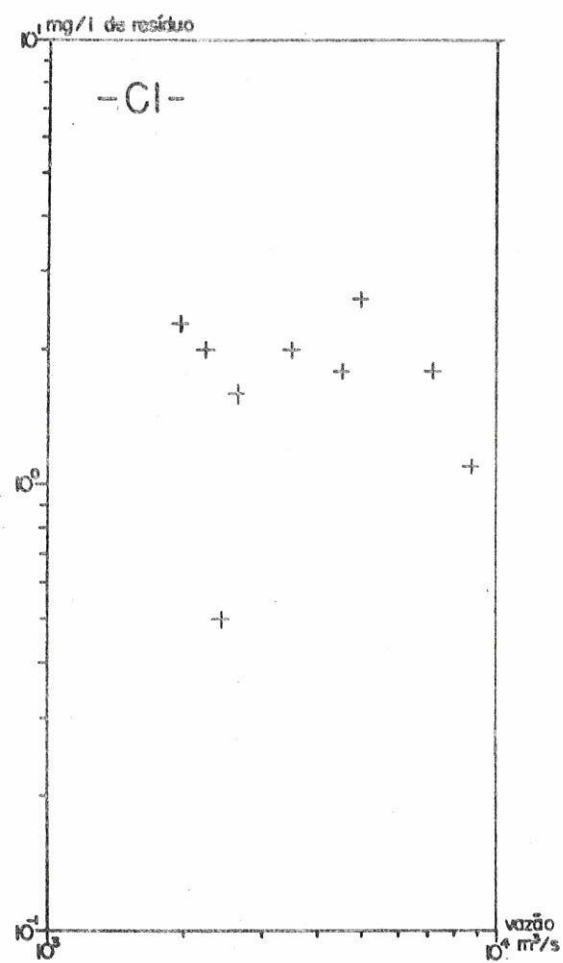


Figura 23 - Relação dos elementos maiores (ânions) com a vazão (Rio Paraná - Jupia, 1964).



Os dados existentes são insuficientes para explicarem o comportamento dos elementos traços em relação a vazão. Durum e Haffty (1963) afirmam que não existe correlação entre vazão e concentração dos elementos traços.

### 3. Relação da concentração dos elementos com o pH.

O pH das águas dos rios foi medido no momento da chegada das amostras no laboratório. Segundo Schuetle e Elsworth (1954), o pH varia durante o dia, acusando um valor máximo no por do Sol e um mínimo no amanhecer.

Durante o dia, no processo de fotossíntese, as plantas retiram dióxido de carbono da água, para fabricar os carboidratos e eliminam o oxigênio. Durante a noite, entretanto, o processo de respiração das plantas e animais provoca um resultado inverso, eliminando  $\text{CO}_2$  e absorvendo  $\text{O}_2$ .

Em seguida, apresentamos o comportamento dos elementos maiores (cátions) em relação ao pH das águas de todos os rios estudados.

Como nas águas dos rios existe pouca variação do pH, o qual é aproximadamente neutro, pouco se pode concluir a respeito da variação deste fator.

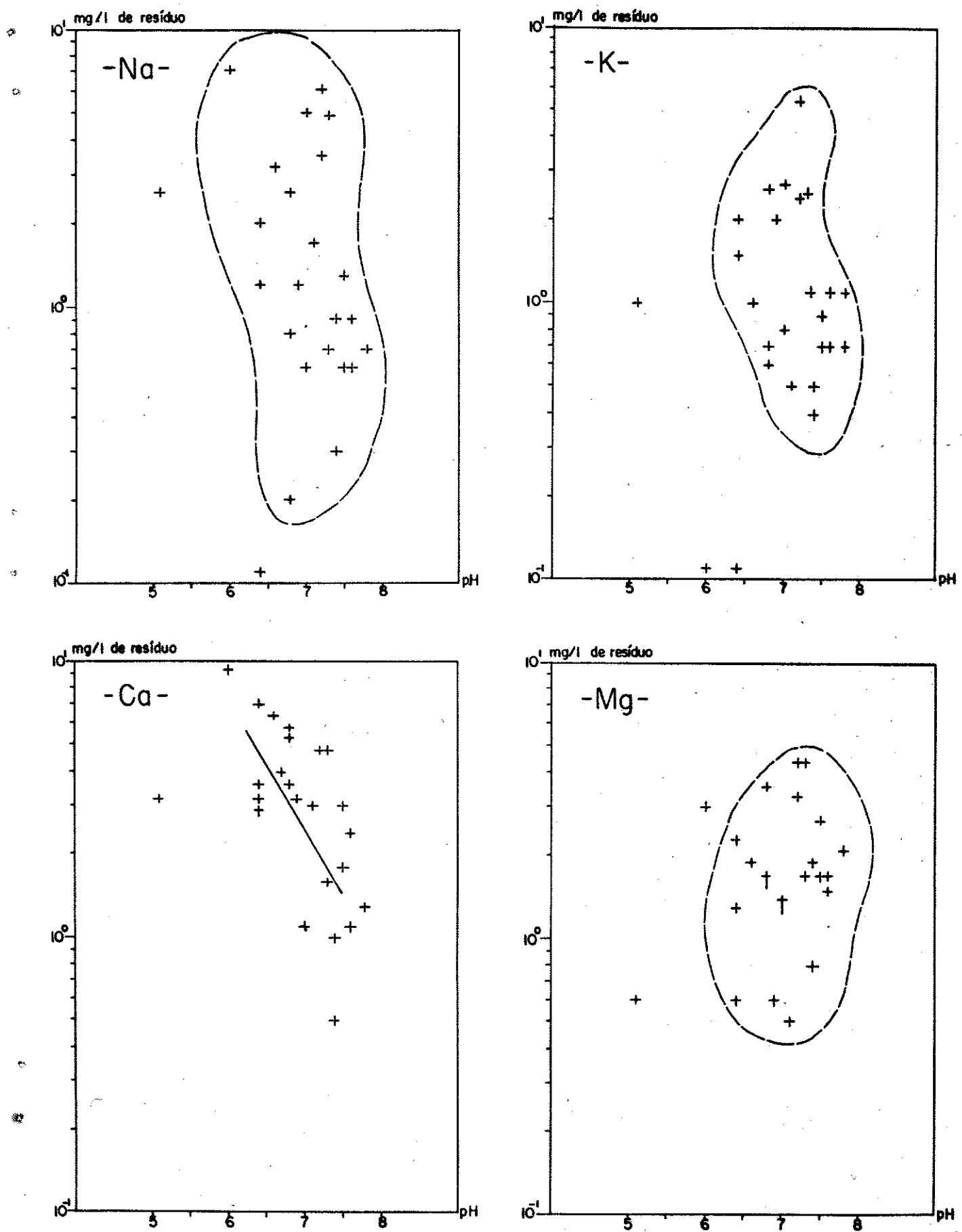


Figura 24a - Relação dos elementos maiores (cátions) com o pH.

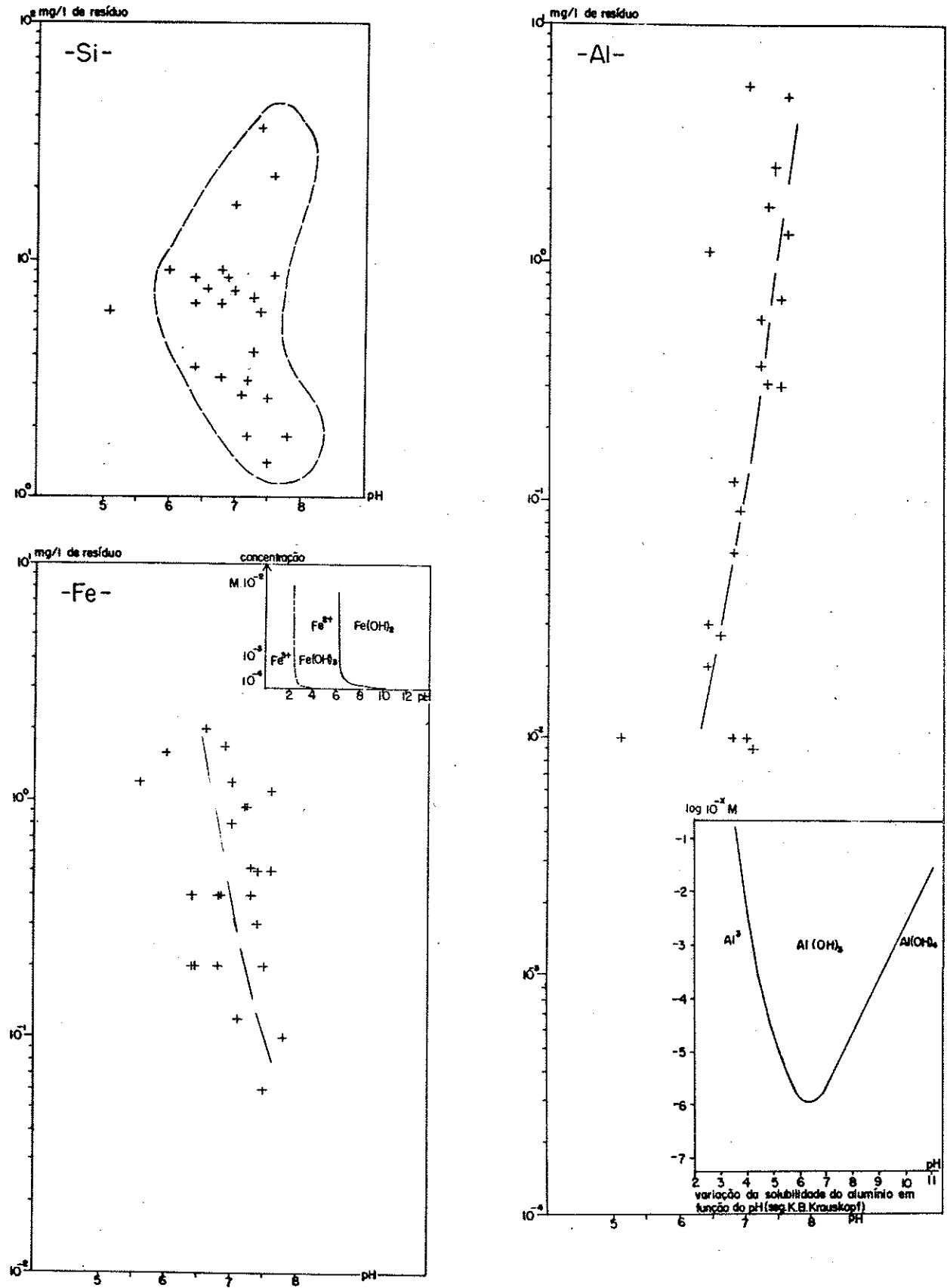


Figura 24b - Relação dos elementos maiores (cátions) com o pH.

As concentrações do sódio, potássio e magnésio não variam com o pH. A solubilidade do magnésio é máxima com o pH entre 7 e 7,3, e sua precipitação sob forma de hidróxido ocorre para pH próximo a 10. Pela Figura 24a nota-se certa tendência da concentração do cálcio diminuir quando o pH aumenta.

No caso do silício (Figura 24b) nota-se uma certa variação da concentração em solução com o aumento do pH. Correns (1941) encontrou dados para afirmar que a solubilidade do silício aumenta fortemente em pH acima de 5. Mas na Figura 24b, observa-se que a concentração do silício varia bastante com o pH, sem mostrar qualquer tendência.

O ferro mostra certa tendência de diminuir com o aumento do pH. O íon ferroso é facilmente dissolvido em água contendo dióxido de carbono, formando-se bicarbonato ferroso  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , o qual fica parcialmente dissociado em soluções aquosas. Quando o dióxido de carbono é retirado da água, por exemplo, durante a fotossíntese das plantas, pode ocorrer precipitação do  $\text{FeCO}_3$  (carbonato ferroso). A precipitação do hidróxido férrico começa com pH 3, e do hidróxido ferroso com pH 5,1.

O alumínio pode ficar dissolvido tanto em solução ácida (pH menor que 4) como em solução básica (pH maior que 9). O hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipita-se próximo de pH neutro. Clarke (1924) mostra que as águas dos rios contêm alumínio desde traços até quantidades de 4 ppm. A existência de matéria orgânica possibilita a presença de alumínio em solução, não



sõmente sob forma iônica, como também constituindo com postos orgânicos. Pela Figura 24b observa-se que exis te mais alumínio em solução com o aumento do pH.

Na Figura 25 encontram-se as relações das con centrações dos elementos maiores (ânions) em relação ao pH do meio, na qual não se observa tendência para variação nas concentrações dos cloretos e carbonatos com variação do pH.

Os sulfatos mostram uma tendência de aumen tar sua concentração com o aumento do pH.

Considerando os poucos dados, desde que os nitratos não foram encontrados em tôdas as águas, pode mos verificar que não houve variação das concentrações variando o pH. O nitrogênio está presente na água da chuva. A quantidade de  $\text{NO}_3$  nas águas das chuvas, de acôrdo com Rankama e Sahama (1949), varia de 0 - 6 ppm. Os nitratos não variam com as estações, vazão e pH das águas dos rios.

Nas Figuras 26a e 26b relacionamos a concen tração dos elementos traços com o pH.

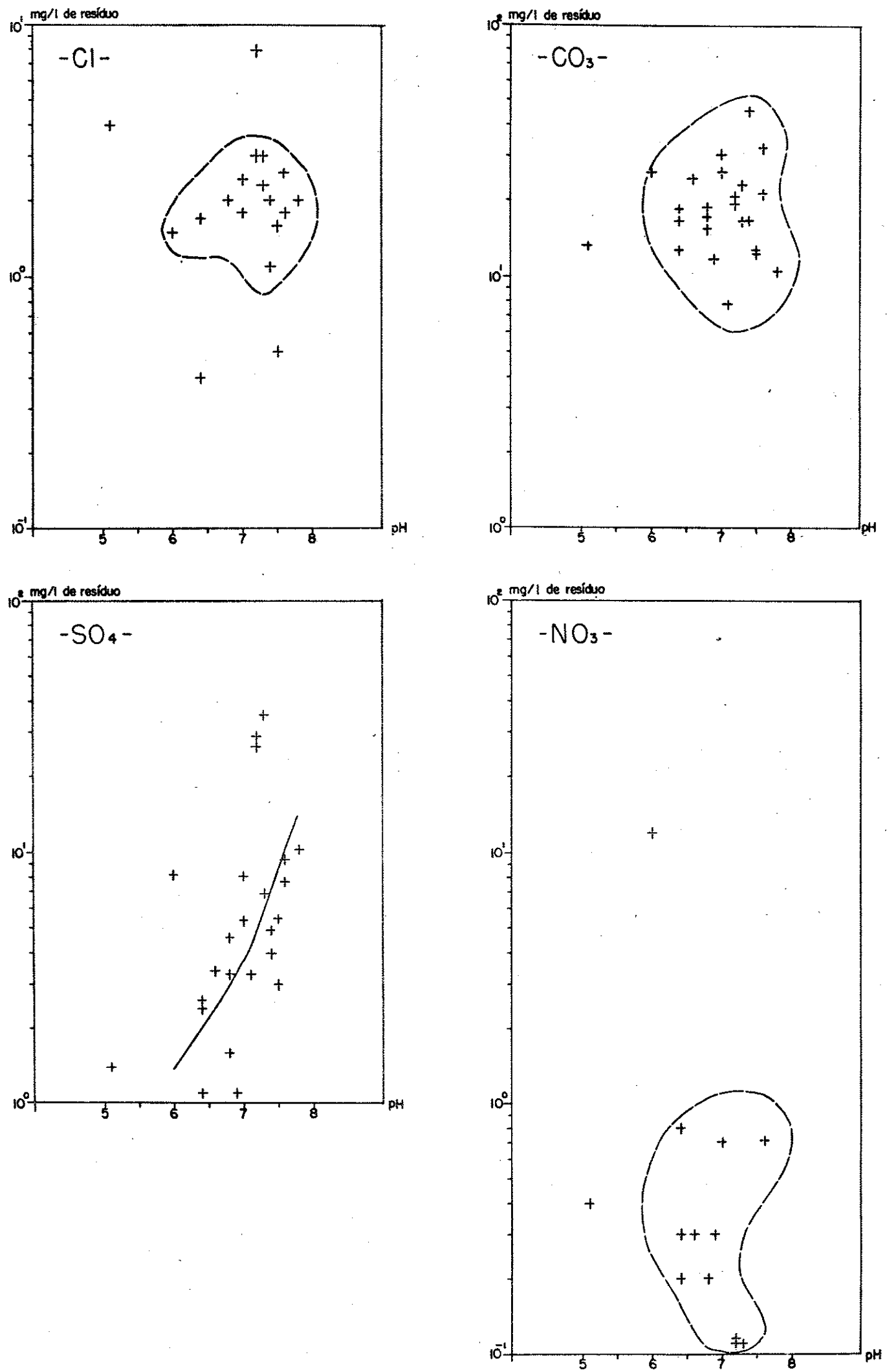


Figura 25 - Relação dos elementos maiores (ânions) com o pH.

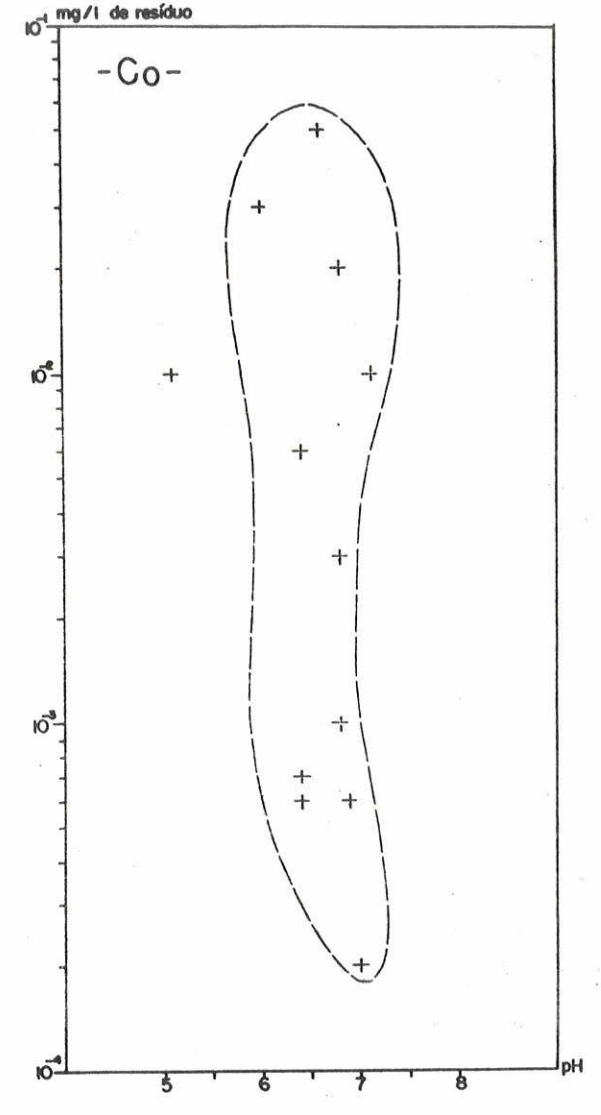
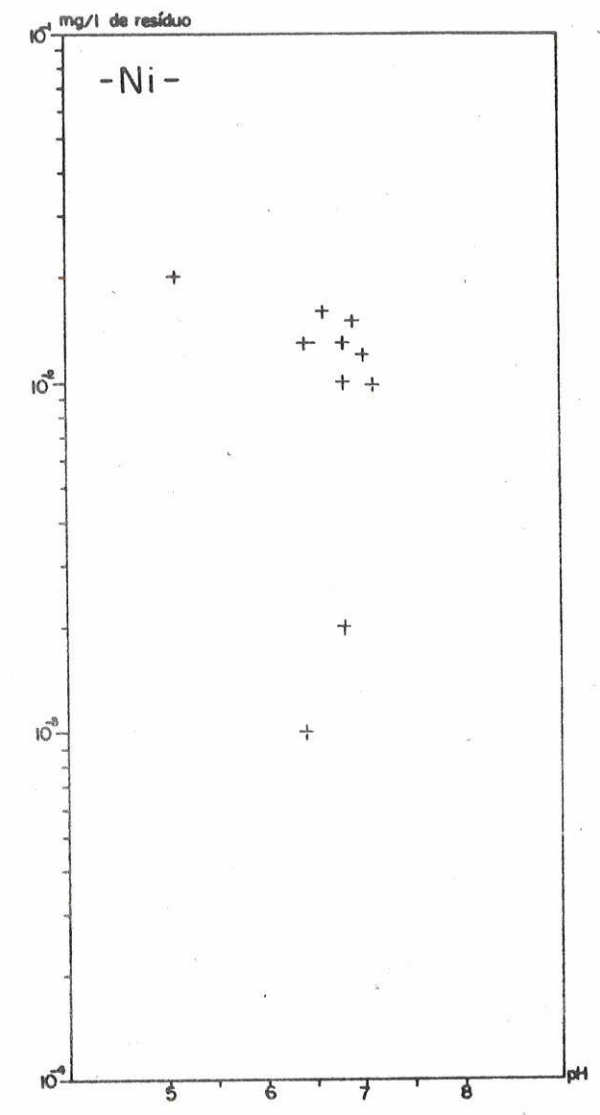
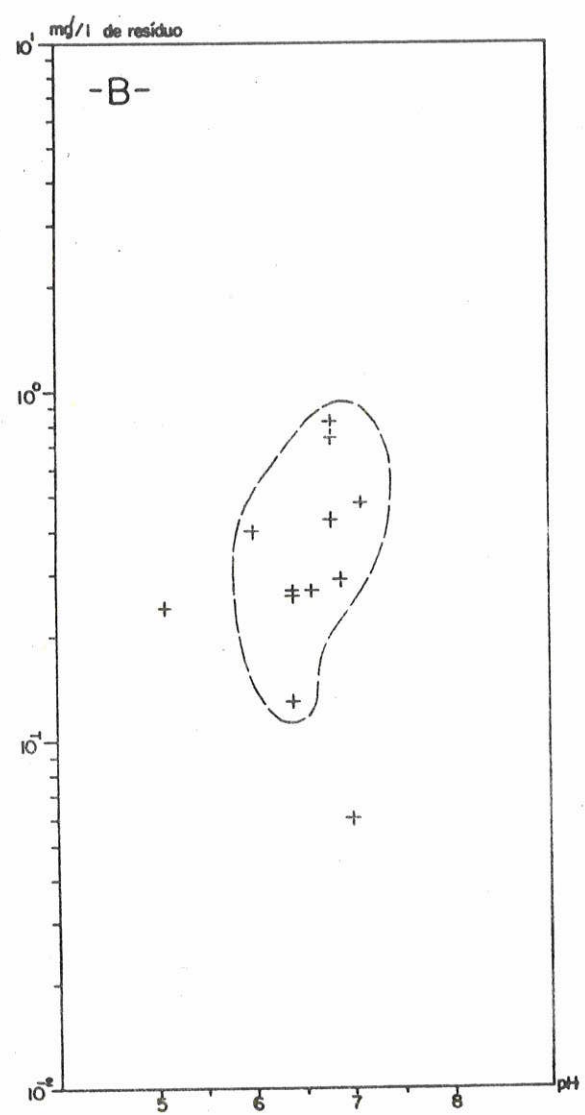


Figura 26a.- Relação dos elementos traços com o pH.

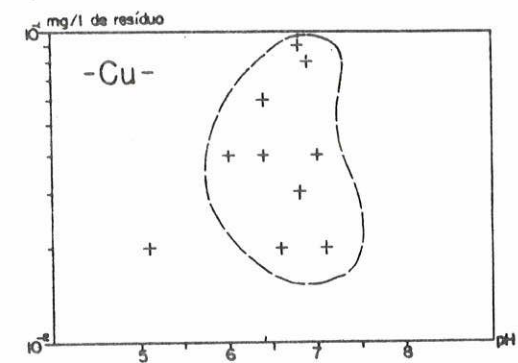
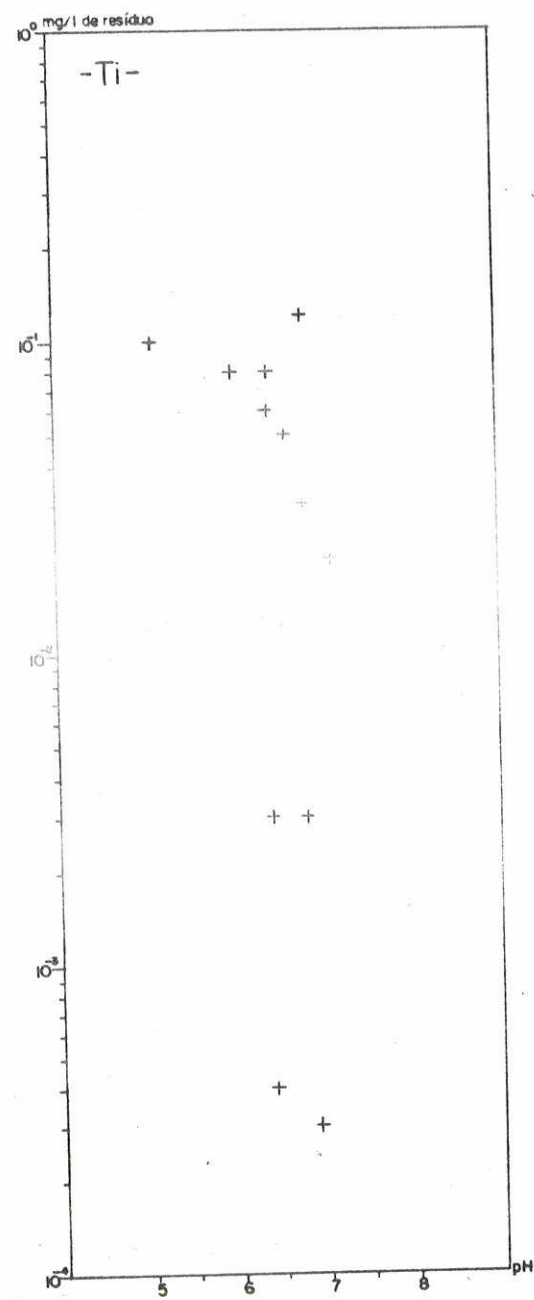
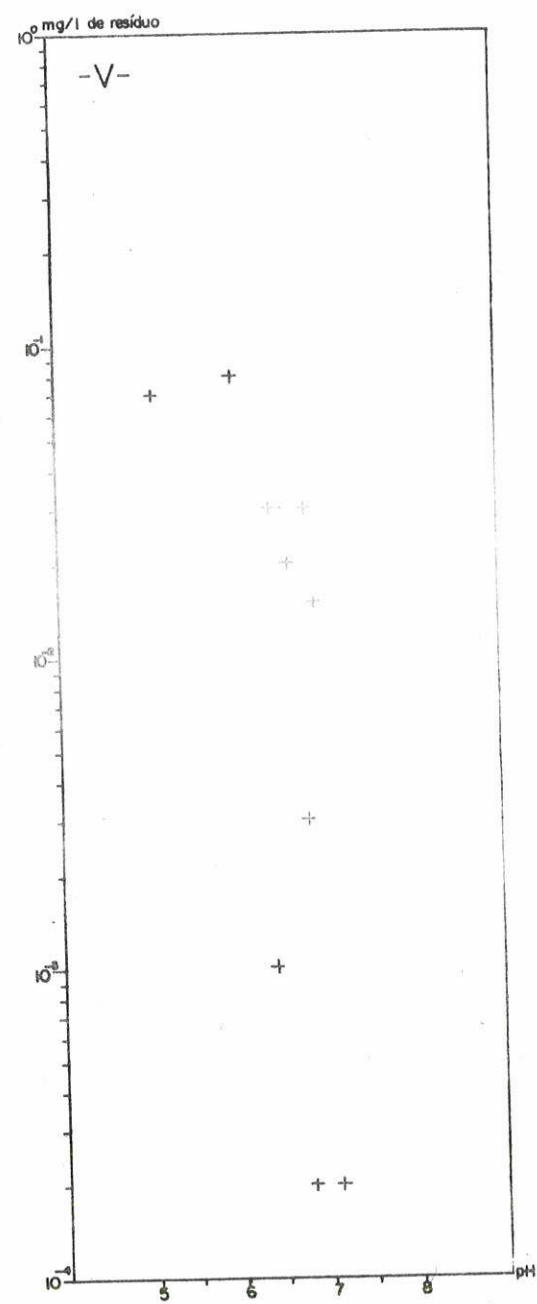


Figura 26b - Relação dos elementos traços com o pH.



As concentrações dos elementos traços variam com o pH, porém a distribuição dos valores obtidos nas análises, não indicam tendência de aumento ou diminuição.

Na Figura 27 relacionamos o pH das águas estudadas com a vazão de alguns rios, observando-se que o pH é baixo quando a vazão é baixa e vice-versa.

d - Classificação das águas dos rios estudados.

Na Figura 28 comparamos as médias das concentrações dos carbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos dos rios estudados, onde verifica-se que em todos os rios os carbonatos predominam sobre sulfatos, cloretos e nitratos. Assim podemos classificar as águas dos rios estudados em águas carbonáticas, o que aliás, é mais comum, especialmente em climas tropicais e subtropicais, devido a abundância de água de precipitação rica em ácido carbônico. (Nas soluções existe o  $\text{HCO}_3$ , mas durante a evaporação da água no laboratório para análises de obtenção de resíduo, ocorre a decomposição do bicarbonato e formação de carbonato.)

O sulfato é quimicamente estável na maioria dos ambientes naturais, sendo comum nas águas dos rios em concentrações pequenas.

O nitrato está presente em pequenas quantida

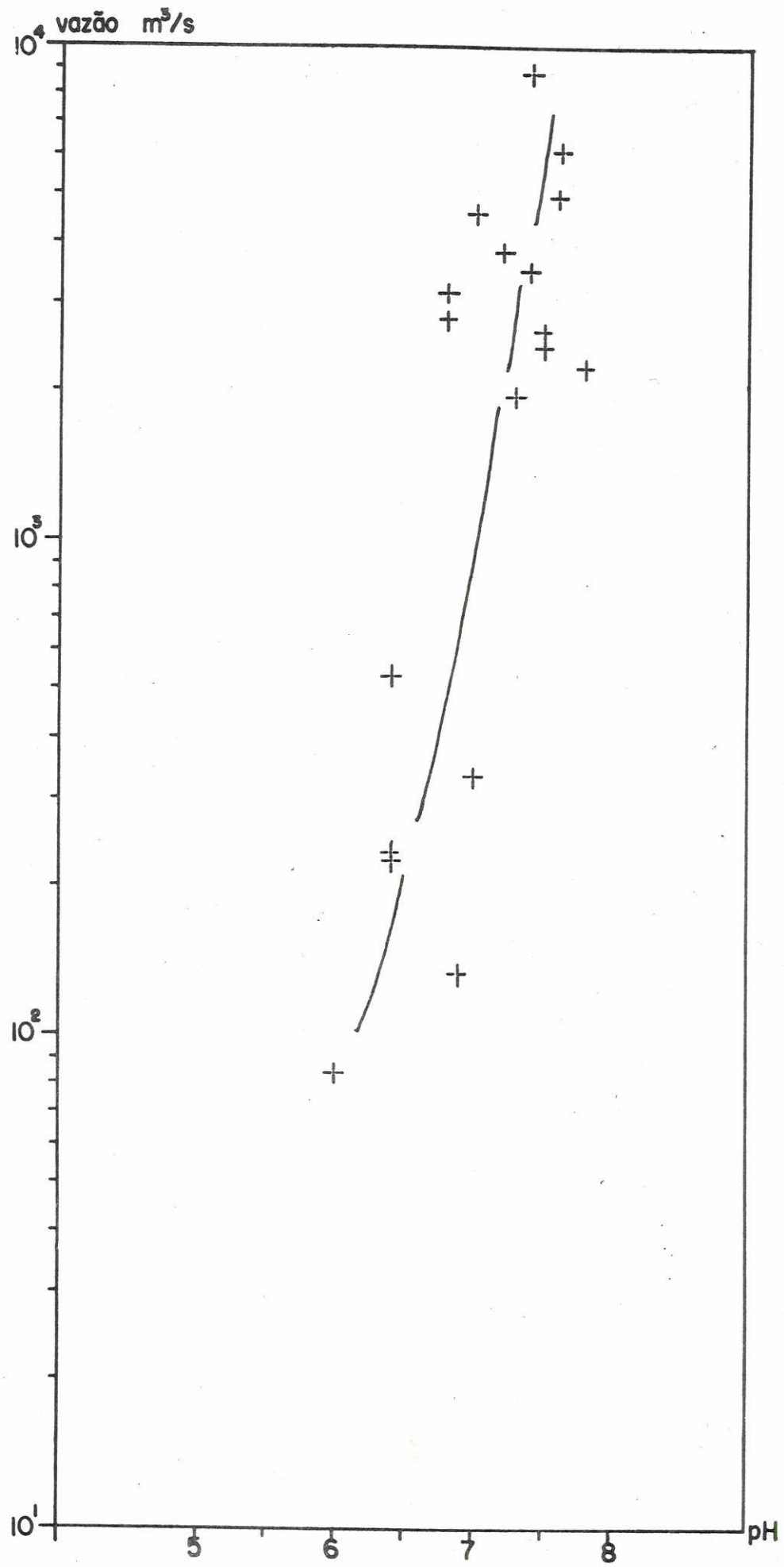


Figura 27 - Relação da vazão com o pH.

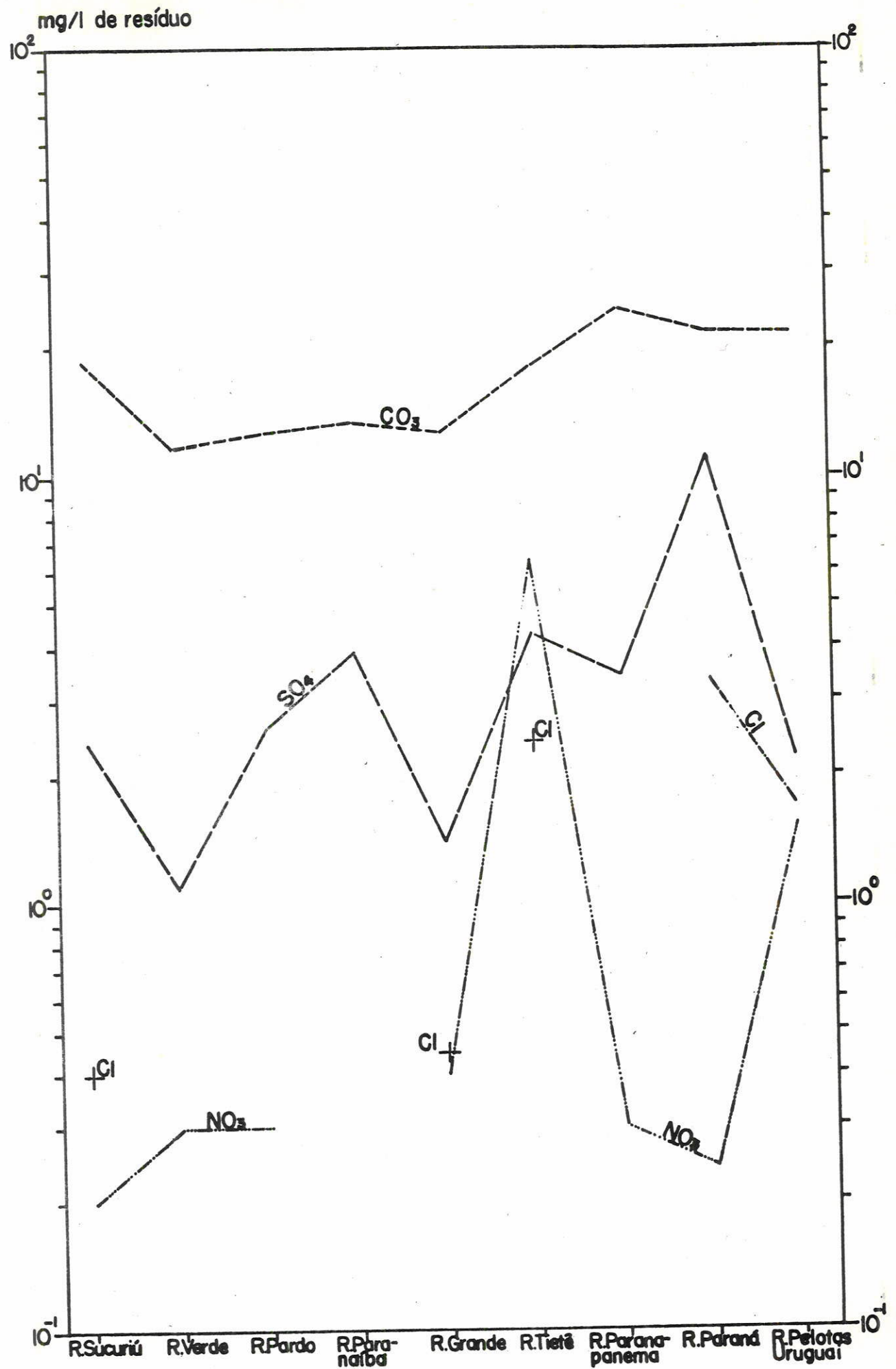


Figura 28 - Média das concentrações de carbonatos, sulfatos, cloratos e nitratos dos rios estudados.

des nas águas dos rios. Nitritos, nitratos e amônia originam-se das águas das chuvas.

Em relação a concentração dos cloretos, observou-se certa diminuição nas amostras coletadas em rios mais distantes do mar. Sabe-se que os cloretos são os constituintes mais abundantes das águas das chuvas. O conteúdo de cloretos nas águas das chuvas que caem nos continentes é de 0,33 ppm (Collins e Williams, 1933). Quando existem valores mais altos, a contribuição pode vir do mar. Os pingos de água do mar ficam suspensos no ar e são capazes de aí permanecerem até que se condensem e se precipitem sob forma de chuva. O conteúdo do ar em cloretos, perto do mar, é de 0,076 a 0,518 mg.m<sup>-3</sup>, de acordo com Jacobs (Rankama e Sahama, 1949, pág. 314).



V. QUANTIDADE TOTAL DE MATERIAL DISSOLVIDO E TRANSPORTADO PELOS RIOS.

a - Quantidade de material dissolvido por ano.

Relacionando-se os dados da área drenada pelos rios e seus afluentes, com a vazão e a quantidade de material dissolvido, foram elaboradas as Tabelas 27, 28, 29, 30, 31 e 32. Estes dados são referentes aos rios Sucuriú, Verde, Pardo, Tietê, Paranapanema e Paraná, respectivamente, nas quais foram calculadas as quantidades de material em solução por segundo, dia e mês. Onde não existem dados de vazão para o ano inteiro, fez-se uma aproximação da quantidade de material dissolvido por ano.

TABELA 27

Cálculo da quantidade de material dissolvido

Rio Sucuriú - Pôsto Nº SC. 1.F. da C.E.S.P.

Área drenada km <sup>2</sup>	Vazão m <sup>3</sup> /s Nov.1970	Quant.de sais diss. mg/l	Quant.de mat. diss. p/seg. em gramas	Quant.de mat. diss. p/dia em ton.	Quant.de mat. diss. p/mês (Nov.)em ton.	Quant.de mat. diss. p/ano (aprox.)em ton.	Elementos
23.850	227	37,0	8.399	725	21.771	264.880	Total
		2,0	454	39	1.177	14.319	Na
		1,5	340	29	883	10.738	K
		3,6	817	70	2.118	25.773	Ca
		1,3	295	25	765	9.308	Mg
		6,5	1.475	127	3.825	46.538	Si
		0,2	45	3	118	1.432	Fe
		0,02	4	0,3	12	143	Al
		0,4	90	7	236	2.865	Cl
		18,6	4.220	364	10.945	133.169	CO <sub>3</sub>
		2,4	544	47	1.412	17.181	SO <sub>4</sub>
		0,2	45	3	118	1.432	NO <sub>3</sub>
		0,13	29	2	76	931	B
		0,001	0,2	0,02	0,6	7	V
		0,0007	0,1	0,01	0,4	5	Ni
		0,06	13	1	35	430	Co
		0,0004	0,09	0,007	0,2	2	Ti
		0,0006	0,1	0,01	0,3	4	Mn
		0,01	2	0,2	6	73	Cu



TABELA 28

Cálculo da quantidade de material dissolvido

Rio Verde - Pôsto Nº Ve.I.F. da C.E.S.P.

Área drenada km <sup>2</sup>	Vazão m <sup>3</sup> /s Jan.1971	Quant.de sais diss. mg/l	Quant.de mat. diss. p/seg. em gramas	Quant.de mat. diss. p/dia em ton.	Quant.de mat. diss. p/mês (Jan.)em ton.	Quant.de mat. diss. p/ano (aprox.)em ton.	Elementos
21.800	132	31,0	4.092	353	10.616	129.222	Total
		1,2	158	13	410	4.997	Na
		2,0	264	22	684	8.326	K
		3,2	422	36	1.095	13.323	Ca
		0,6	79	6	205	2.497	Mg
		8,4	1.108	95	2.874	34.967	Si
		1,7	224	19	581	7.077	Fe
		0,09	11	1	30	376	Al
		11,9	1.570	135	4.071	49.537	CO <sub>3</sub>
		1,1	145	12	376	4.581	SO <sub>4</sub>
		0,3	39	3	103	1.248	NO <sub>3</sub>
		0,29	38	3	99	1.208	B
		0,015	1	1	51	624	V
		0,0006	0,07	0,006	0,2	2	Ni
		0,03	3	0,3	10	125	Co
		0,0003	0,03	0,003	0,1	1	Ti
		0,08	10	0,9	27	333	Cu
		0,00002 ?	0,002 ?	0,0002 ?	0,006 ?	0,08 ?	Bi ?



TABELA 29  
Cálculo da quantidade de material dissolvido  
Rio Pardo - Pôsto Nº Pmt 1. F.

Área drenada km <sup>2</sup>	Vazão m <sup>3</sup> /s Jan.1971	Quant.de sais diss.mg/l	Quant.de mat. diss. p/seg. em gramas	Quant.de mat. diss. p/dia em ton.	Quant.de mat. diss. p/mês (Jan.)em ton.	Quant.de mat. diss. p/ano (aprox.)em ton.	Elementos
33.300	232	32,0	7.424	641	19.242	234.111	Total
		1,2	278	24	721	8.778	Na
		2,0	464	40	1.203	14.633	K
		3,2	742	64	1.924	23.411	Ca
		0,6	139	12	361	4.391	Mg
		8,4	1.949	168	5.052	61.466	Si
		0,4	92	8	241	2.927	Fe
		0,03	6	0,6	18	219	Al
		12,6	2.923	252	7.575	92.169	CO <sub>3</sub>
		2,6	603	52	1.564	19.024	SO <sub>4</sub>
		0,3	69	6	180	2.194	NO <sub>3</sub>
		0,26	60	5	156	1.902	B
		0,03	6	0,6	18	219	V
		0,0006	0,1	0,01	0,3	4	Ni
		0,03	6	0,6	18	219	Co
		0,08	18	1	48	587	Ti
		0,0005	0,1	0,01	0,3	3	Mn
		0,06	13	1	36	439	Cu



TABELA 30

Cálculo da quantidade de material dissolvido  
Rio Tietê - Pôsto 114 - 115 de C.E.S.P.

Área drenada km <sup>2</sup>	Vazão m <sup>3</sup> /s Nov.1970	Quant.de sais diss.mg/l	Quant.de mat. diss. p/seg. em gramas	Quant.de mat. diss. p/dia em ton.	Quant.de mat. diss. p/mês (Nov.)em ton.	Quant.de mat. diss. p/ano (aprox.)em ton.	Elementos
70.400	334	59,0	19.706	1.702	51.077	621.448	Total
		5,0	1.670	144	4.328	52.665	Na
		2,7	901	77	2.337	28.439	K
		6,4	2.137	184	5.540	67.411	Ca
		1,3	434	37	1.125	13.692	Mg
		7,5	2.505	216	6.492	78.997	Si
		1,2	400	34	1.038	12.639	Fe
		0,01	3	0,2	8	105	Al
		2,4	801	69	2.077	25.279	Cl
		26,0	8.368	749	22.508	265.822	CO <sub>3</sub>
		5,4	1.803	155	4.674	56.878	SO <sub>4</sub>
		0,7	233	20	606	7.373	NO <sub>3</sub>
		0,06	20	1	51	632	B
		0,012	4	0,3	10	126	Ni
		0,01	3	0,2	8	105	Mn
		0,04	13	1	34	421	Cu
		0,0002	0,06	0,005	0,1	2	Co

TABELA 31

Cálculo da quantidade de material dissolvido  
Rio Paranapanema - Posto Nº Pp. 2.F. da C.E.S.P.

Área drenada km <sup>2</sup>	Vazão m <sup>3</sup> /s Nov.1970	Quant.de sais diss.mg/l	Quant.de mat. diss. p/seg. em gramas	Quant.de mat. diss. p/dia em ton.	Quant.de mat. diss. p/mês (Nov.)em ton.	Quant.de mat. diss. p/ano (aprox.)em ton.	Elementos
83.200	537	51,0	28.998	2.365	75.150	914.325	Total
		3,2	1.718	148	4.440	54.020	Na
		1,0	537	46	1.392	16.936	K
		6,4	3.437	296	8.880	108.040	Ca
		1,9	1.020	88	2.643	32.157	Mg
		7,5	4.028	348	10.440	127.020	Si
		2,0	1.074	92	2.784	33.872	Fe
		0,27	145	12	375	4.563	Al
		24,4	13.102	1.132	33.973	458.193	CO <sub>3</sub>
		3,4	1.826	158	4.740	57.670	SO <sub>4</sub>
		0,3	161	13	417	5.074	NO <sub>3</sub>
		0,27	149	12	387	4.708	B
		0,02	14	1	37	456	V
		0,05	26	2	69	850	Ni
		0,06	32	3	83	1.014	Co
		0,05	26	2	69	850	Ti
		0,02	14	1	37	456	Cu







b - Quantidade de material dissolvido por  $\text{km}^2/\text{ano}$ .

Na Tabela 33 apresentamos a quantidade de todos os elementos dissolvidos por  $\text{km}^2/\text{ano}$ .

Os resultados do rio Paraná em Jupiá em 1964 são mais exatos onde tivemos dados de vazão durante todo o ano. Para os outros rios, os resultados por mês são exatos, mas por ano apenas aproximados, pois baseam-se nos cálculos de média a partir de um mês.

É necessário considerar que tanto o carbonato como o nitrato e parte do cloreto, são de origem atmosférica, parcialmente ou totalmente, portanto não podem ser considerados como derivados exclusivamente a partir das rochas e dos solos. 8% de carbonato e 0,9% de nitrato devem ser deduzidos do total do material das águas dos rios (Clarke, 1924), os quais seriam de contribuição atmosférica.

Os dados apresentados nas tabelas são específicos para cada ano, uma vez que as concentrações dos elementos variam segundo o mês e ano.



TABELA 33

Cálculo da quantidade dos elementos dissolvidos em km<sup>2</sup>/ano

Rio	Área drenada km <sup>2</sup>	Mat. diss. ton/mês	Mat. diss. ton/ano aprox.	Mat. diss. ton/ano p/km <sup>2</sup>	Cálculo da quantidade dos elementos dissolvidos em km <sup>2</sup> /ano																	
					Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	B	V	Ni	Co	Ti	Mn	Cu
					tonelada / ano / km <sup>2</sup>																	
Sucuriú (desembocadura)	23.860	Nov. 21.771	264.880	11,1	0,60	0,44	1,08	0,39	1,95	0,06	0,005	0,12	5,58	0,72	0,06	0,03	0,0002	0,0002	0,01	0,00008	0,0001	0,003
Verde (desembocadura)	21.800	Jan. 10.616	129.222	5,9	0,22	0,38	0,61	0,11	1,60	0,32	0,01	-	2,27	0,21	0,05	0,05	0,02	0,00009	0,005	0,00004	-	0,01
Pardo (desembocadura)	33.300	Jan. 19.242	234.111	7,0	0,26	0,43	0,70	0,13	1,84	0,08	0,006	-	2,76	0,54	0,06	0,05	0,006	0,0001	0,006	0,01	0,00009	0,01
Tietê (desembocadura)	70.400	Nov. 51.077	621.448	8,8	0,74	0,40	0,95	0,19	1,12	0,17	0,001	0,35	3,77	0,80	0,10	0,008	-	0,001	0,00002	-	0,001	0,005
Paranapanema (em Porecatu)	83.200	Nov. 75.150	914.325	10,9	0,64	0,20	1,29	0,38	1,51	0,40	0,05	-	5,50	0,69	0,06	0,05	0,005	0,01	0,01	0,01	-	0,005
Paraná (em Jupia)	470.000	1964	7.760.640	16,5	0,18	0,19	0,31	0,42	4,57	0,13	0,69	0,46	7,56	1,77	-	não foi analisado						
Paraná (em Jupia)	470.000	Out. 1970 316.405	3.796.860	8,07	0,53	0,53	0,74	0,35	1,34	0,08	0,01	-	3,52	0,68	0,04	0,04	0,006	0,0002	0,01	0,02	-	0,02



VI. COMPARAÇÕES ENTRE AS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS RIOS BRASILEIROS ESTUDADOS COM OUTROS RIOS E OCEANOS.

a - Comparação de rios brasileiros com rios da América do Sul.

Na Figura 29 apresentamos as comparações entre os valores médios dos elementos maiores obtidos em nosso estudo, com os valores médios de rios da América do Sul.

Observa-se na Figura 29, que as concentrações dos elementos dos rios estudados são mais baixas em sódio, potássio, cálcio, ferro e cloretos do que os de mais rios do continente sul-americano.

Concentrações mais altas do que a média dos valores para o resto do continente sul-americano foram obtidos para o magnésio, silício, carbonato, sulfato e nitrato.

As concentrações médias dos constituintes das águas dos rios estudados e dos rios da América do Sul, estão apresentados na Tabela 34.

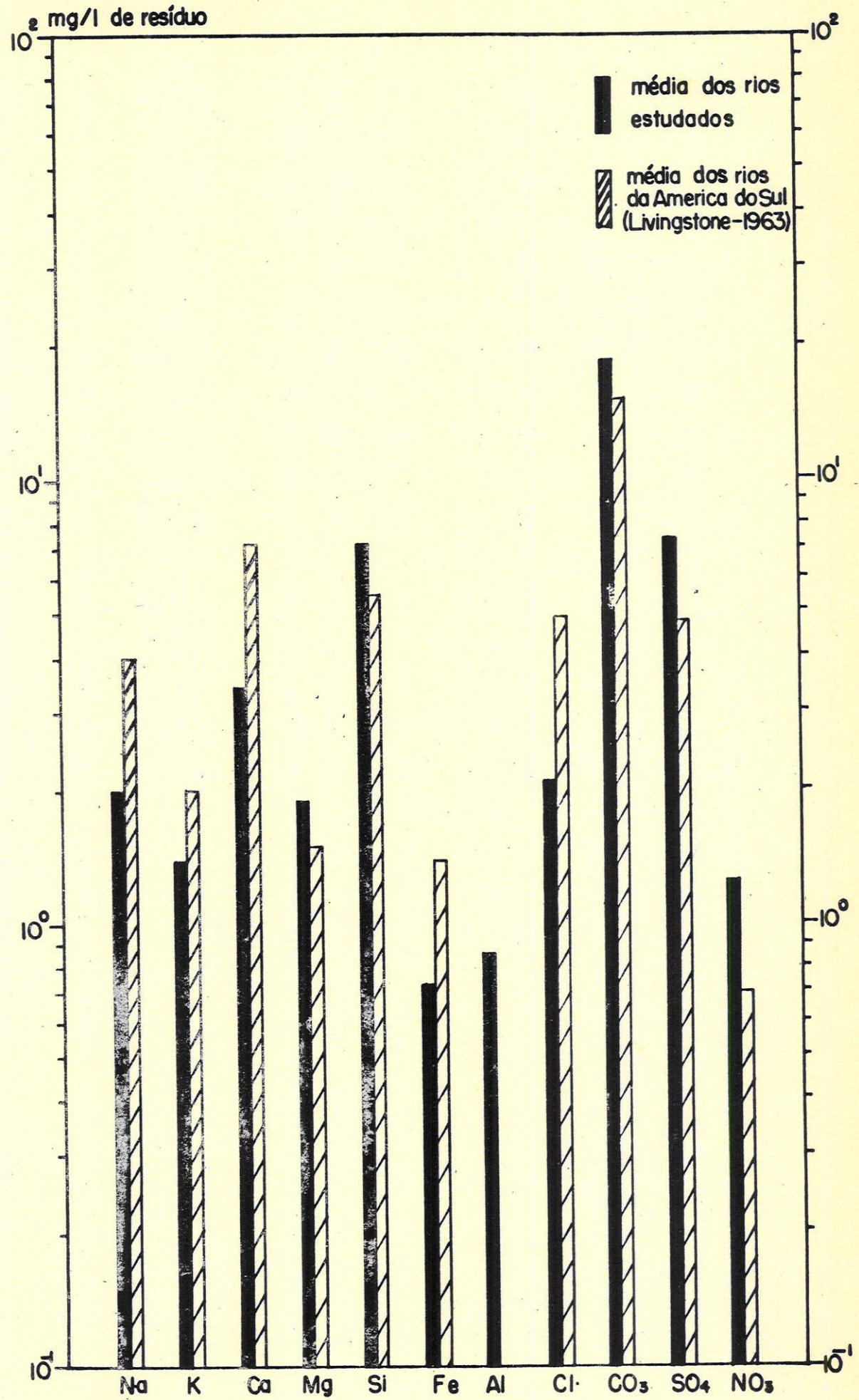


Figura 29 - Média geral de todos os rios estudados, comparados com valores médios de rios da América do Sul.



TABELA 34

Composição média dos rios estudados comparada com a média dos rios da América do Sul(mg/l)

	Na	K	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Cl	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Total
Média dos rios estudados	2,0	1,4	3,4	1,9	7,2	0,72	0,86	2,1	18,4	7,4	1,25	46,63
Média dos rios da América do Sul	4,0	2,0	7,2	1,5	5,5	1,4	-	4,9	15,1	4,8	0,7	47,1



A quantidade total de material dissolvido é bastante semelhante, apesar de haver discrepância em dados isolados, o que em parte poderia ser explicado pela litologia homogênea da área estudada. Os rios estudados possuem altas concentrações em silício e valores menores de cálcio em relação aos demais rios sul-americanos.

b - Comparação dos elementos traços dos rios estudados com os de outros países e Oceanos.

Na Tabela 35 comparamos a média das concentrações dos elementos traços dos rios estudados, com a média das concentrações de grandes rios dos Estados Unidos da América do Norte, da União Soviética, do Japão e dos Oceanos.

Os dados da Tabela 35 estão representados na Figura 30.

A Figura 30 mostra que os rios brasileiros estudados possuem valores médios maiores em alumínio, boro, vanádio, cobalto, titânio e cobre, sendo a média do níquel maior nos rios da União Soviética e a do manganês nos rios dos Estados Unidos da América do Norte.

Como se observa na Figura 30 existe um teor alto em boro, vanádio, titânio e cobre nos rios estudados, em relação aos outros países. O boro foi detectado em concentrações elevadas nos folhelhos da Formação Irati,

TABELA 35  
 Comparação dos elementos traços (mg/l)

Elementos	Rios estudados	Rios dos U.S.A.	Rios da U.S.S.R.	Rios do Japão	Oceanos	
	média	média	média	média		
		*	**	***	****	
Al	0,86	0,238	-	0,36	-	-
B	0,32	0,010	0,0231	-	4,6	- 4,8
V	0,023	0,004	-	0,0010	0,0003	- 0,002
Ni	0,009	0,0100	0,075	-	0,0001	- 0,0005
Co	0,025	0,002	0,019	-	0,0001	
Ti	0,037	0,01	-	-	0,001	- 0,009
Mn	0,014	0,03	0,0242	-	0,0007	- 0,001

- \* Durum, W.H. and Haffty, J. (1963)
- \*\* Konovalov, G.S. (1959) e Maliuga (1945)
- \*\*\* Sugavara, K. (em Turekian, K.K. 1966)
- \*\*\*\* Sverdrup, H.V., Johnson, M.W. and Fleming, R.H. (1942)



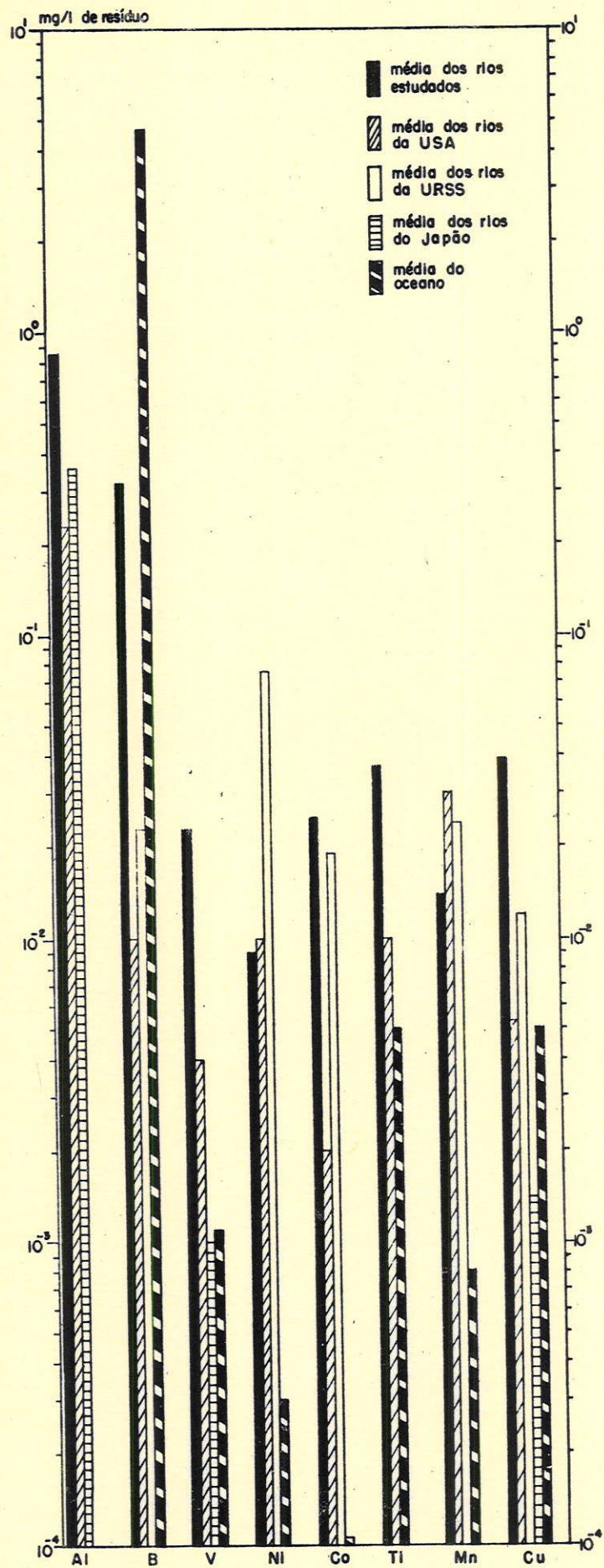


Figura 30 - Comparação dos elementos traços dos rios estudados com outros rios e Oceanos.

por Amaral (1967). Os basaltos estudados e analisados por Ruegg (1969) também mostraram concentrações altas para titânio, vanádio e cobre.

Uma característica dos rios dos Estados Unidos da América do Norte é seu valor médio constante para a razão Ni/Cu. Durum e Haffty (1963) estudaram essa relação, mostrando que a média para rios dos Estados Unidos da América do Norte varia de 1,3 a 2,6, aumentando para as grandes latitudes do Norte (rios Yukon, Frazer, Mackenzie e Nelson). Nas latitudes do Sul essa relação tende a diminuir, sendo no rio Orange (Sudoeste da África) ao redor de 0,07.

A média da razão Ni/Cu dos rios estudados é 0,50.

Os autores acima citados explicam que o fato destes valores diminuírem nas latitudes Sul, é devido a vegetação e a atividade biológica nos climas quentes onde os organismos retiram das águas estes elementos necessários ao seu crescimento.

Não se deve esquecer que os dados referentes aos rios estudados, tanto em elementos maiores e menores como em elementos traços, são de uma área onde os rios drenam regiões de litologia com pouca variação, ou, que as rochas predominantes desta região são os basaltos, o que não é válido para as áreas drenadas pelos outros rios comparados.



c - Comparação entre a quantidade de material dissolvido dos rios estudados com outros rios.

Finalmente comparamos o material dissolvido pelas águas dos rios analisados com os do rio Amazonas, Paraíba, Congo e Mississippi. Na Tabela 36 apresenta mos estas comparações.

TABELA 36

Comparação da quantidade de material dissolvido

Rios	Material em solução em $10^6$ ton/ano	km <sup>2</sup> /ano ton.	Área drenada km <sup>2</sup>
Amazonas (Bacia)	232*	*	116
Paraíba	3,0	**	
Congo (Bacia)	98,5	***	37
Mississippi(Bacia)	118	****	100
Paraná-Jupiá(1964)	77,6		16,5 470.000
Tietê (1970)	6,2(aprox.)		8,8 70.400
Sucuriú (1970)	2,6	"	11,1 23.850
Verde (1971)	1,2	"	5,9 21.800
Pardo (1971)	2,3	"	7,0 33.300
Paranapanema(1970)	9,1	"	10,9 83.200

\* Gibbs, R.J. (1967)

\*\* Leinz, V. e Amaral, S.E. (1969)

\*\*\* Spronck, R. (1941)

\*\*\*\* Livingstone, D.A. (1963)

## VII. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho, permitem-nos tirar as seguintes conclusões em relação a concentração dos elementos em solução:

### a - Quanto a litologia:

Pode-se afirmar que a litologia e seu derivado o solo, é o fator principal que controla a qualidade e em parte a quantidade do material em solução transportado pelas águas dos rios.

Comparando-se a concentração dos elementos das águas coletadas nos rios situados nas margens direita e esquerda do rio Paraná, verificou-se que, com exceção do potássio, silício, cobalto e cobre, as maiores concentrações estão na margem esquerda.

### b - Quanto a variação sazonal:

Existe variação da quantidade de material em solução e na concentração dos elementos com a mudanç a das estações.

No verão as águas cont m mais material em solução do que no inverno, o que está em desacôrdo com resultados de outros rios de regiões de climas diferentes do Brasil.

O responsável por esta concentração maior é o silício, que aliás, é o único elemento que mostrou grande variação com as estações.

O  $\text{HCO}_3$  mostrou também variação grande.

Acreditamos que estas conclusões são válidas apenas para regiões de basaltos, pois no rio Paraíba, que drena área de rochas do embasamento cristalino, Szikszay (1967) verificou que a quantidade de material em solução é maior durante o inverno, corroborando resultados de outros autores. Mesmo neste caso, o silício mostrou concentração maior durante o verão.

Comparando as médias Na/K e Ca/Mg com as de outros rios do Mundo, conclui-se que nas águas dos rios estudados (clima tropical e subtropical) deve existir mais potássio e magnésio em solução do que nas águas de rios de outros climas. Essas razões coincidem com aquelas da África, Ásia, Austrália e demais países da América do Sul, onde existem climas semelhantes aos do Brasil.

Mesmo assim a litologia (rochas e solos) é o principal fator responsável pelas concentrações dos elementos, cabendo ao clima uma influência secundária.

c - Quanto a vazão:

Os resultados mostram que a quantidade de material em solução é maior quando a vazão é máxima, contrariamente aos resultados de outros autores. O responsável por esse fato é o silício, o qual se encontra dissolvido em grandes porcentagens nas épocas de maior vazão (verão).

O aumento da vazão mostra um aumento nas concentrações do silício, alumínio, ferro e carbonatos



e uma diminuição do sódio, cálcio e magnésio.

d - Quanto o pH:

Sendo o pH mais ou menos constante nas águas dos rios, sua influência na concentração dos elementos é pequena. Aumentando o pH, a concentração do alumínio e sulfato aumenta, enquanto o cálcio e ferro diminuem.

e - Os nitratos não variam com a variação sazonal, vazão ou pH.

f - As águas estudadas podem ser classificadas de carbonatadas, sendo este um fato comum em rios de regiões de clima tropical e subtropical.

g - Os cloretos, em alguns casos, mostraram certa tendência de diminuição com o afastamento dos pontos de coleta, do mar.

h - A quantidade de material em solução é superior ao material em suspensão (75% das análises), quando a coleta é feita na superfície da água do rio, valendo para coletas efetuadas no mesmo dia ou durante o ano.

i - A comparação da média das concentrações das águas dos rios estudados com a média de rios do continente sul-americano, mostrou concordância para a quantidade total do material em solução, e discrepância na média da concentração de vários elementos.



VIII. BIBLIOGRAFIA

- ALEKIN, O.A. and BRASHNIKOVA, L.V. - 1957 - New data on the average composition of river water for the territory of the USSR: Akad.Nauk SSSR Doklady, V. 114, 1062 - 1065 pp.
- AMARAL, S.E. - 1967 - Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Iratí no Estado de São Paulo. No prelo.
- Bacia do Rio da Prata - 1969 - Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, Washington, D.C.
- BEURLEN, K. - 1970 - Geologie von Brasilien. Gebrueder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 293-324 pp.
- BIGARELLA, J.J. e SALAMUNI, R. - 1967 - Some paleographic and paleotectonic features of the Paraná Basin. - Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 235 - 301 pp.
- BORTOLUZZI, C.A. e BARBERENA, M.C. - 1967 - The Santa Maria Beds in Rio Grande do Sul (Brazil) - Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 169 - 195 pp.
- BRAIDECH, M.M. and EMERY, F.R. - 1935 - The spectrographic determination of minor chemical constituents in various water supplies in the United States: Am. Water Works Assoc.Journ., V. 27, 557 - 580 pp.
- CLARKE, F.W. - 1924 - The Data of Geochemistry. United States Geol. Survey Bull. 770 - Washington Govern. Printing Press, 63 - 121 pp.
- CLARKE, F.W. - 1924a - The composition of the river and lake waters of the United States: U.S. Geol. Survey Prof. Paper 135, 1 - 199 pp.



- CLERFAYT, A. - 1956 . Composition des eaux de rivières au Congo. Influence des facteurs géologiques et climatiques: Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux. V. 31, 26 - 31 pp.
- COLLINS, W.D. and WILLIAMS, K.T. - 1933 - Chloride and sulfate in rain water, Ind. Eng. Chem. 25, 944 pp.
- Comissão de Solos - 1960 - Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Bol. Nº 12. Serviço Nacional de Pesquisas Agronomicas.
- CONWAY, E.J. - 1942 - Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. - Proc.Roy. Irish Acad. B. 48, 119 - 159 pp.
- CORDANI, U.G. e VANDOROS, P. - 1967 - Basaltic Rocks of the Paraná Basin. - Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 207 - 231 pp.
- CORRENS, C.W. - 1941 - The geochemistry of halogens. Physics and chemistry of the earth; London, Pergamon Press, V. 1. 181 - 233 pp.
- DAVIS, S.N. - 1964 - Silica in streams and ground water: Am. Jour. Sci. V. 262, 870 - 891 pp.
- DURUM, W.H. and HAFFTY, J. - 1960 - Occurrence of minor elements in water. U.S. Geol.Survey Circ. 445, 11 pp.
- DURUM, W.H. and HAFFTY, J. - 1963 - Implication of the minor element content of some major streams of the world. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 27, nº 1, 1 - 11 pp.
- ENERGLYN, The Lord and BREALEY, L. - 1971 - Analytical Geochemistry and Geophysics. 5. - Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 213 - 243 pp.



- FREITAS, R.O. - 1955 - Sedimentação, Estratigrafia e Tectônica da Série Bauru (Estado de São Paulo). Bol. Nº 194. Geologia nº 14 da USP, FFCL. 75 - 80 pp.
- GIBBS, R.J. - 1967 - The Geochemistry of the Amazon River System: Part I. The Factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids.-Geol. Soc. of America Bull. V. 78, nº 10. 1023-1232 pp.
- GOLDSCHMIDT, V.M. and PETERS, C. - 1932d (Ibid. 528) - Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, math-phys.Kl. 65, 281 pp.
- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1958 - Geochemistry. Oxford, At the Clarendon Press, 730 pp.
- GORHAM, E. - 1958 - The influence and importance of daily weather conditions on the supply of chloride, sulphate and other ions to fresh waters from the atmospheric precipitation: Royal Soc. (London) Philos. Trans., B. V. 241, 147 - 178 pp.
- GUTMANS, M. - 1949 - Tectônica da Bacia do Paraná. Eng. Min. Metal. 1480 Rio de Janeiro, 47 - 49 pp.
- HANYA, T., and SUGAVARA, K. - 1950 - Geochemical studies on Suyashima Island IV. Origin of the chemical constituents in the fluvial waters and correlation between them: Chem. Soc. Japan Journ. Pure Chem. Sec., V. 71, 389 - 392 pp.
- HARDER, H. - 1965 - Experimente zur "Ausfaellung" der Kieselsaure. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 29, 429 - 442 pp.
- HARRISON, J.B. and REID, K.D. - 1913 - Official Gazette, Georgetown, Demerara.
- HAWKES, J.E. and WEBB, J.S. - 1962 - Geochemistry in Mineral Exploration - Harper & Row, Publishers, New York and Evanston, 415 pp.



- HEIDE, F. - 1952 - Die Geochemie der Suesswaesser: Chemie Erde, V. 16, 1 - 21 pp.
- HUTTON, J.T. and LESLIE, T.I. - 1958 - Accession of non nitrogenous ions dissolved in rainwater to soils in Victoria: Australian Jour. Agr. Research, V. 9, 492- 507 pp.
- IWASAKI, I. and NITTA, T. - 1954a - Geochemical investigations of rivers. III: Chem. Soc. Japan Jour. Pure Chem. Sec., V. 75, 548 - 552 pp.
- IWASAKI, I. and NITTA, T. - 1954b - Geochemical investigations of rivers. IV: Chem. Soc. Japan Jour. Pure Chem. Sec., V. 75, 1123 - 1126 pp.
- JUNGE, C.E. and WERBY, R.T. - 1958 - The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States: J. Meteorology 15, 417 - 425 pp.
- KATZER, F. - 1903 - Grundzuege der Geologie des unteren Amazongebietes, Leipzig.
- KHARKAR, D.P., TUREKIAN, K.K. and BERTINE, K.K. - 1968 - Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1968, V. 32, 285 - 298 pp.
- KIMURA, K., NOGUCHI, K., HANYA, T., TORII, T. and URAHAWA, N. - 1950 - Chemical constituents of well waters and river waters in Manchuria: Chem. Soc. Japan Jour. Pure Chem. Sec., V. 71, 263 - 266, 448 - 451 pp.
- KLEINKOPF, M.D. - 1955 - Trace element exploration of Maine Lake water. Ph. D. dissertation, Columbia University, University Microfilm Pub. 12, V. 447. 157 pp.
- KLEINKOPF, M.D. - 1960 - Spectrographic Determination of trace elements in lake waters of Northern Maine. Bull. Geol. Soc. America 71, (7 - 9), 1231 - 1241 pp.



- KOBAYASHI, J. - 1960 - A chemical study of the average quality and characteristics of river waters of Japan: Ber. Ohara Inst. Landwirtschaft. Biol., V. 11. 313 - 358 pp.
- KONOVALOV, G.S. - 1941 - Hydrochemical method of prospecting for gold: Problemy, Soviet Geol. 1941, V. 2. 114 - 117 pp.
- KONOVALOV, G.S. - 1959 - The transport of microelements by the most important rivers of the USSR: Akad. Nauk SSSR Doklady, V. 129, N<sup>o</sup> 4. 912 - 915 pp.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1967 - Introduction to Geochemistry. McGraw Hill Book Comp. 721 pp.
- KYLE, J.J. - 1897 - La composicion quimica de las aguas de la republica Argentina. I. Rios y Arroyos: An. Soc. Cient. Argentina, V. 43, 19 - 25 pp.
- LEINZ, V. - 1937 - Estudos sôbre a glaciação permocarbônica do sul do Brasil. Serv.Fom.da Prod. Min. D.N.P.M. Min.Agric. Bol.21, 47 pp.
- LEINZ, V. - 1949 - Contribuição à geologia dos derrames basálticos do Sul do Brasil. Fac. Fil. Ciên. Letr. USP, Bol.103, Geologia, n<sup>o</sup> 5, São Paulo.
- LEINZ, V. e AMARAL, S.E. - 1969 - Geologia Geral. Comp. Editora Nacional. 119 - 131 pp.
- LEVERIN, H.A. - 1947 - Industrial Waters of Canada. Report on investigation, 1934 - 1943: Rept. Canada Dept. of Mines and Resources Bur. of Mines, n<sup>o</sup> 819, 109 pp.
- LIVINGSTONE, D.A. - 1963 - Data of Geochemistry, Chapter G. Chemical composition of rivers and lakes. Geol. Survey Professional Paper 440 - G, G1 - 652 pp.
- LUCAS, A. - 1908 - The chemistry of the River Nile: Egypt, Survey Dept., Cairo, Paper n<sup>o</sup> 7, 78 pp.



- MAACK, R. - 1955 - Comentários sôbre o mapa geológico da América do Sul. Com. Interest. da Bac. Paraná-Uruguai. Secr. Geral da Org. dos Estados Americanos, Washington, D.C. 1969. Bacia do rio da Prata. V. 1. 69 - 75 pp.
- MAGNANINI, R.L. da C. - 1955 - Observações sôbre o clima da Bacia Paraná-Uruguai. Com. Interest. da Bacia Paraná-Uruguai. Condições geográficas e aspectos geoeconomicos da Bacia Paraná-Uruguai. Secr. Ger. da Org. dos Est. Amer., Washington, D.C. 1969, Bacia do rio da Prata, V. 1. 103 - 110 pp.
- MALDONADO, A. and GUEVARA, J. de D. - 1950 - Boron in the waters and soils of Peru: Agronomia (Peru), V. 16, 51 - 67 pp.
- MALIUGA, D.P. - 1945 - Content of copper, nickel, cobalt and other elements of the iron family in native waters: Akad. Sci. URSS, Comptes Rendus, 113 - 116 pp.
- MASON, B. - 1952 - Principles of Geochemistry: John Wiley and Sons Inc., New York. 184 - 198 pp.
- MENDES, J.C. - 1967 - The Passa Dois Group. (The Brazilian portion of the Paraná Basin). - Problems in Brazilian Gondwana Geology, Curitiba, Brazil, 120 - 166 pp.
- MENDES, J.C. e PETRI, S. - 1971 - Geologia do Brasil. Inst. Nacional do Livro. Minist. da Educação e Cultura. 61 - 110 pp.
- MORAES REGO, L.F. - 1935 - Camadas Cretáceas do Sul do Brasil. Anna. Esc. Pol. S.Paulo, IV. ano 2<sup>a</sup> ser. 231 - 166 pp.
- OKAMOTO, G., OKURA, T. and GOTO, K. - 1957 - Properties of silica in water. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 12, 123 - 132 pp.
- PARAGUASSU, A.B. - 1968 - Contribuição ao estudo da Formação Botucatú: sedimentitos aquosos, estruturas sedimentares e silicificação. Tese de doutoramento.



- PASTORE, F. and HUIDOBORO, O.J.R. - 1952 - Geology of sheet 24 g, Saladillo, San Luiz: Argentina Rept. Minst.Ind. y Com. Div.Nac.Mineria, Bol. V. 78, 53 pp.
- PEDRO, G. - 1970 - L'evolution des sols et la caracterisation des phenomenes d'alteration superficielle dans la zone basaltique du Parana. (Brasil) - I.N.R.A. Departement d'Agronomie - Laboratoire des Sols.
- POVINELLI, J. e PARAGUASSU, A.B. - 1966 - Geoquímica das águas dos rios: Quilombo, Chibarro, Araras e Negro, S.P.: trab. apres. na XVIII Reunião Anual da SBPC, Blumenau, S.C. res.publ. em Ciência e Cultura, V. 18, nº 2, São Paulo, 210 pp.
- RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G. - 1949 - Geochemistry - The University of Chicago Press. 909 pp.
- ROCHA CAMPOS, A.C. - 1967 - The Tubarão Group on the Brazilian Portion of the Parana Basin. Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 27 - 102 pp.
- ROMARIZ, D. de A. - 1955 - A vegetação original da Bacia Paraná-Uruguai. Com. Interest. da Bacia Paraná-Uruguai. Secr. Ger. da Org. dos Est. Americanos, Washington, D.C. 1969, Bacia do Rio da Prata. V. 1, 111 - 131 pp.
- RUEGG, N.R. - 1969 - Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado.
- RUEGG, N.R. e DUTRA, C.V. - 1970 - Novas análises de alguns elementos traços em rochas basálticas da Bacia do Paraná, Ciência e Cultura, V.22, nº 1, 15 - 20 pp.
- SALAMUNI, R. e BIGARELLA, J.J. - 1967 - The pre-Gondwana Geology. Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 3 - 24 pp.



- SALAMUNI, R. e BIGARELLA, J.J. - 1967 - The Botucatu Formation. Problems in Brazilian Gondwana Geology: Curitiba, Brazil, 197 - 206 pp.
- SCHNEIDER, A.W. - 1964 - Contribuição à petrologia dos derrames basálticos da bacia do Paraná. Univ. do Rio Grande do Sul. Esc. de Eng. Publ. Avulsa nº 1, Pôrto Alegre, 5 - 76 pp.
- SCHUETLE, K.H. and ELSWORTH, J.F. - 1954 - The significance of large pH fluctuations observed in some South African veis: Journ. Ecology, V. 42, 148 - 150 pp.
- SIEVER, R. - 1962 - Silica solubility, 0° - 200° C, and the diagenesis of siliceous sediments: Journ. Geol. V. 70, 127 - 150 pp.
- SINELLI, O. - 1970 - Geologia e água subterrânea no Município de Ribeirão Preto e Adjacências, Tese de Doutorado.
- SPRONCK, R. - 1941 - Mesures hydrographiques effectuées dans la region divagante du Bief Maritime du Fleuve Congo: Brussels, Inst. Royale Colonial Belge Memoire, 156 pp.
- STUEBER, A.M., HUANG, W.H. and JOHNS, W.D. - 1968 - Chlorine and fluorine abundance in ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 32. 353 - 358 pp.
- SVERDRUP, H.V., JOHNSON, M.W. and FLEMING, R.H. - 1942 - The Oceans, Prentice Hall, New York.
- SZIKSZAY, M. - 1967 - Exame espectrográfico semi-quantitativo de elementos traços na água do rio Paraíba. Bol. da Soc. Bras. de Geol. V. 16, nº 2, 61 - 77 pp.
- SZIKSZAY, M. - 1969 - Exame espectrográfico dos elementos maiores, menores e elementos traços nas águas do rio Tietê. Mineração e Metalurgia, V. L., nº 297, 133 - 137 pp.



- SZIKSZAY, M. - 1969 - Adaptação de Padrões espectrográficos para análise de minerais e rochas. Tese de mestrado.
- TARDY, Y. - 1971 - Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. Chemical Geology. V. 7, nº 4, 253 - 271 pp.
- TUREKIAN, K.K. - 1966 - Trace elements in sea water and other natural waters: Annual Report AEC Contract AT(30-1) - 2912, Publ. Yale 2912 - 12. 59 pp.
- TUREKIAN, K.K. - 1969 - The Oceans, Streams and Atmosphere, in Handbook of Geochemistry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 296 - 323 pp.
- de VILLIERS, P.R. - 1962 - The Chemical Composition of the Water of the Orange River at Violsdrif, Cape Province. Annals of the Geological Survey, V. 1. 198 - 206 pp.
- WEDEPOHL, K.H. - 1969 - Handbook of Geochemistry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, II. V. 442 pp.
- YAMAMOTO, S. - 1952 - Chemical composition of river water in Manchuria: Jap. Journ. Geology and Geography, V. 22, 97 - 109 pp.